



DOI: 10.5862/JPM.248.3

УДК: 538.911

*А.А. Набережнов<sup>1,2</sup>, И.А. Долгаков<sup>2</sup>,  
М. Товар<sup>3</sup>, О.А. Алексеева<sup>2</sup>, С.Б. Вахрушев<sup>1,4</sup>*

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация;

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого, Российская Федерация;

<sup>3</sup>Берлинский центр материалов и энергии  
им. Гельмгольца, Германия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация

## **АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PFW-PT**

Методом дифракции нейтронов исследована температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов системы PFW-PT, а именно –  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)-(x)\text{PbTiO}_3$ , где  $x = 0; 0,2$  и  $0,3$ . Такая система обладает мультиферроидными свойствами. Установлено, что образцы составов, у которых  $x = 0,2$  и  $0,3$ , при температурах ниже 259 и 285 К соответственно, находятся в двухфазном состоянии (тетрагональная + кубическая фазы). Найдена температурная зависимость параметра решетки и оценены величины статических смещений ионов свинца из основной позиции (000). Получены данные, что увеличение концентрации  $\text{PbTiO}_3$  (PT) приводит к снижению величин этих смещений.

МУЛЬТИФЕРРОИК, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ДИФРАКЦИЯ НЕЙТРОНОВ, МОРФОТРОПНАЯ ФАЗОВАЯ ГРАНИЦА, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-РЕЛАКСОР.

### **Введение**

Материалы, обладающие сегнетоэлектрическим и магнитным порядками одновременно, особенно при комнатной температуре, вызывают в последние годы несомненный интерес исследователей. Дело в том, что связь между электрической и магнитной подсистемами в этих материалах проявляется в виде магнитоэлектрических эффектов. Это дает возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. Сосуществование сегнетоэлектрических и магнитных свойств в однофазных материалах и возможная связь двух параметров порядка приводят к появлению дополнительной степени свободы при создании различных устройств. Приме-

рами могут служить приборы для модуляции амплитуд, поляризации и фаз оптических волн, оптические диоды, генераторы спиновых волн, приборы для преобразования частот. Кроме того, оказывается возможным использование магнитоэлектрического взаимодействия для переключения (модуляции) электрической поляризации магнитным полем.

Твердый раствор вида  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  (сокращенно PFW) является сегнетоэлектриком-релаксором со структурой перовскита  $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$  с неизовалентным замещением ионов в позиции В. Впервые синтез PFW и его рентгеноструктурный анализ были проведены в работе [1]. Там же для этого соединения была определена температура Кюри (183 К), а также высказано предположение о наличии антифер-

ромагнитных свойств (наряду с сегнетоэлектрическими), связанных с присутствием ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Позднее в работах [2, 3] было установлено, что в PFW при температурах ниже 363 К (точка Нееля) возникает дальний антиферромагнитный порядок.

Существование релаксорных свойств у PFW, т. е. зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  от частоты и наличие частотной дисперсии  $\varepsilon(\omega, T)$  ниже температуры максимума  $\varepsilon$ , было доказано в работе [4]. В работе [5] было показано, что при добавлении к PFW сегнетоэлектрика  $\text{PbTiO}_3$  (PT) можно получить непрерывный ряд твердых растворов  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$ . На основе проведенных исследований была построена фазовая диаграмма, из которой следовало, что с увеличением концентрации PT температура Нееля снижается, а температура Кюри растет. На этой диаграмме также присутствовала область, где PFW-PT находился в сегнетоэлектрическом и антиферромагнитном состояниях одновременно.

Рентгеноструктурный анализ рассматриваемых твердых растворов впервые был проведен в работе [4] при комнатной температуре для значений  $x = 0; 0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,325; 0,35; 0,40; 0,60$  и  $0,80$ . Анализ дифрактограмм показал, что при  $0 < x < 0,25$  образец находится в кубической фазе. Результаты диэлектрической спектроскопии, полученные в работе [4], показывают, что в координатах  $(x, T)$  в окрестности точек  $(0; 190)$  и  $(0,1; 220)$ , где происходит переход из кубической фазы в псевдокубическую (рис. 1), наблюдаются типичные для релаксора свойства, такие как частотная дисперсия пика диэлектрической проницаемости и невыполнение закона Кюри – Вейсса. При увеличении  $x$  вдоль линии границы раздела фаз (кубической и любой другой), частотная зависимость максимума пика диэлектрической проницаемости существенно ослабевает, однако со стороны высоких температур наблюдаются заметные отклонения от закона Кюри – Вейсса. В окрестности точки  $(0,6; 500)$  и выше раствор ведет себя как нормальный сегнетоэлектрик. Более детальные (в отношении концентрации титаната свинца) исследования при комнат-

ной температуре были проведены в работе [6] для твердых растворов  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$  при  $x = 0,0; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,27; 0,30; 0,31; 0,32; 0,35; 0,37; 0,40; 0,50$  и  $1,0$ . При этом было показано, что в области  $0,20 < x < 0,37$  наблюдается сосуществование кубической и тетрагональной фаз. Также была получена зависимость процентного содержания этих фаз от  $x$ . В работе [4] на основании данных, полученных методами дифференциальной калориметрии, и измерения диэлектрической проницаемости была построена фазовая диаграмма  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)-(x)\text{PbTiO}_3$  (см. рис. 1). Хорошо видно, что с увеличением  $x$  температура перехода из кубической фазы (пространственная группа (SG)  $Pm\bar{3}m$ ) в псевдокубическую с симметрией  $R\bar{3}m$  или тетрагональную (SG  $P4mm$ ) возрастает линейно. Псевдокубическая фаза является кубической с ромбоэдрическими искажениями менее  $0,01^\circ$  [6]; именно в этой фазе проявляются релаксорные свойства данного соединения. Тетрагональная фаза является нормальной сегнетоэлектрической. Область концентраций PT  $0,25 < x < 0,35$ , где наблюдается сосуществование различных фаз, называется

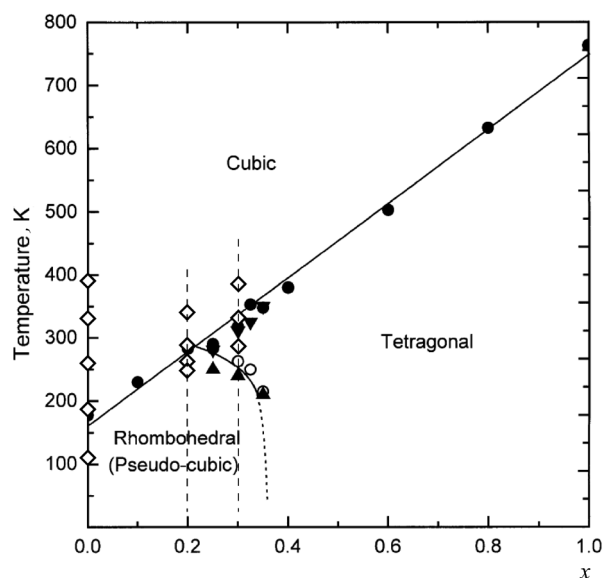


Рис. 1. Фазовая диаграмма твердых растворов  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$  из работы [4]. Ромбами отмечены точки, в которых проводились измерения в настоящем эксперименте

ся морфотропной фазовой границей, или MPB (Morphotropic Phase Boundary). Как известно, именно в области MPB подобные соединения демонстрируют наиболее интересные макроскопические свойства, такие как большие значения диэлектрической проницаемости, пьезоотклика, электрострикции и т. п.

Следует отметить, что структурные исследования ранее проводились, в основном, при одной температуре для разных составов и, следовательно, зависимость процентного соотношения фаз от температуры в области MPB, а также особенности температурной эволюции структуры в этой области оставались неисследованными.

Цель данной работы — заполнить существующий пробел в структурных исследованиях. На первом этапе мы уделили особое внимание изучению особенностей температурной эволюции структуры высокотемпературной фазы твердых растворов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)-(x)\text{PbTiO}_3$  в области MPB. При этом, в отличие от предыдущих работ, сканирование фазовой диаграммы состав — температура проводилось вдоль оси температур (вертикальные пунктирные линии на рис. 1).

### Образцы и методика измерений

Образцы PFW и PFW-PT были изготовлены Е.А. Дядькиной (Скрипченко) в Воронежском государственном техническом университете по стандартной керамической технологии с использованием двукратного обжига [7]. Порошки  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  были предварительно синтезированы при температурах 1050 и 920 К соответственно, в воздушной атмосфере в течение трех часов. Далее синтезированный материал тщательно перемалывали всухую и смешивали в нужных пропорциях. Полученная смесь порошков гранулировалась. Заключительная стадия спекания была проведена при температурах 1170 и 1200 К для  $x = 0,2$  и  $0,3$ , соответственно, также в воздушной атмосфере в течение трех часов. Далее полученные керамические образцы перетирались в мелкодисперсные ( $\sim 1$  мкм) порошки, которые засыпались в ванадиевые цилиндрические контейнеры. Измерения

дифракционных спектров проводились на нейтронном дифрактометре высокого разрешения E9 и светосильном дифрактометре E2 (Helmholtz Zentrum Berlin (HZB), реактор BER II). Длина волны падающих нейтронов в первом случае составляла  $1,79 \text{ \AA}$ , а во втором —  $1,21 \text{ \AA}$ . Образцы в ванадиевых контейнерах размещались в криопечке, которая позволяла проводить измерения в диапазоне температур от 90 до 500 К; при этом стабильность поддержания температуры была не хуже  $\pm 2 \text{ К}$ . Полученные дифрактограммы обрабатывались по стандартной программе полного профильного анализа FULLPROF [8].

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе было необходимо проверить, действительно ли полученные образцы являются твердыми растворами PFW-PT, а не их механической смесью. Поскольку известно, что в высокотемпературном диапазоне (300 — 500 К) соединение  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)$  находится в кубической фазе ( $Pm\bar{3}m$ ), а  $\text{PbTiO}_3$  — в тетрагональной ( $P4mm$ ), описание дифракционных профилей в рамках модели механической смеси проводилось в двухфазном приближении. Обработка данных показала, что полученные дифрактограммы не описываются адекватно в рамках гипотезы о механической смеси исходных компонентов, в частности  $R_{fr} = 76 \%$ ,  $R_{fc} = 16 \%$ , где  $R_{fr}$  и  $R_{fc}$  — R-факторы для тетрагональной и кубической фаз соответственно. В то же время использование модели твердого раствора стехиометрического состава, находящегося в кубической фазе с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ , приводило к значительному улучшению R-фактора ( $R_{fc} = 3,8 \%$ ).

На рис. 2 представлена типичная дифрактограмма для состава  $(0,8)\text{PFW}-(0,2)\text{PT}$ , полученная при температуре 345 К. Точки отражают экспериментальные результаты, линия — аппроксимацию экспериментальных данных в рамках модели твердого раствора стехиометрического состава. Линия внизу рисунка — невязка между аппроксимацией и экспериментальными данными.

При первичном анализе температурной эволюции дифракционных картин можно

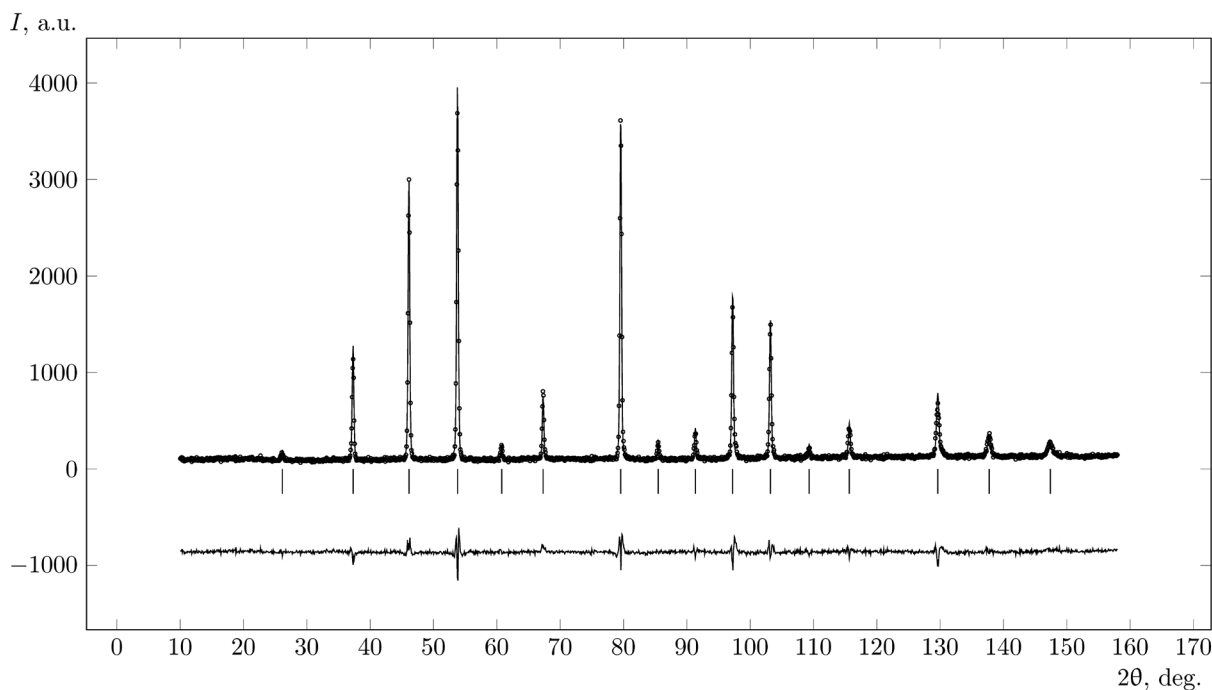


Рис. 2. Экспериментальный при  $T = 345$  К (точки) и рассчитанный (линия) дифракционные спектры для  $(0,8)PFW-(0,2)PT$ .

Вертикальными штрихами отмечены позиции брэгговских рефлексов рассчитанного спектра; внизу – график невязки между аппроксимацией и экспериментальными данными

выделить две группы пиков ( $hkl$ ), для которых хотя бы два индекса различны, и ( $hhh$ ) с принципиально различным температурным поведением: при понижении температуры у пиков типа ( $hkl$ ) наблюдается появление плеч и последующее расщепление, в то время как ширина и форма линии пиков семейства ( $hhh$ ) остаются неизменными.

На рис. 3 в качестве примера приведена температурная эволюция рефлексов (310) и (222) твердого раствора состава  $(1-x)PFW-xPT$  при  $x = 0,2$ . На этом же рисунке для сравнения приведены инструментальные профили интенсивности пиков, рассчитанные в рамках пространственной группы  $Pm\bar{3}m$  без учета размерных эффектов и упругих напряжений. Пик (310) был выбран в качестве представителя группы ( $hkl$ ), так как он расположен при больших значениях  $2\theta$ , и поэтому небольшие изменения структурного фактора приводят к значительным искажениям этого рефлекса. Пик (222) был выбран для сравнения как пик типа ( $hhh$ ), так как он ближе всех расположен к (310). Для возможности

анализировать формы пиков, все их интенсивности были нормированы на единицу.

Анализ данных на рис. 3, *b* показывает, что форма рефлекса (222) практически не меняется и соответствует инструментальному разрешению при всех температурах. У пика (310) в правом крыле даже при высоких температурах наблюдаются небольшие отличия от инструментального разрешения, которые могут быть связаны с присутствием зародышей другой фазы. При  $T = 259$  К (кривая 3 на рис. 3, *b*) появляются существенные отличия от инструментального разрешения вблизи значений  $2\theta$ , соответствующих угловым положениям рефлексов тетрагональной фазы (разложение на рефлексы от тетрагональной и кубической фаз представлено на рис. 4, *a*).

Важно отметить, что наблюдаемые эффекты искажения формы линии не могут быть связаны с напряжениями, вызванными дефектами, возникшими в процессе изготовления образца, поскольку, во-первых, исследуемые образцы отжигались, во-вторых, такие напряжения проявляли

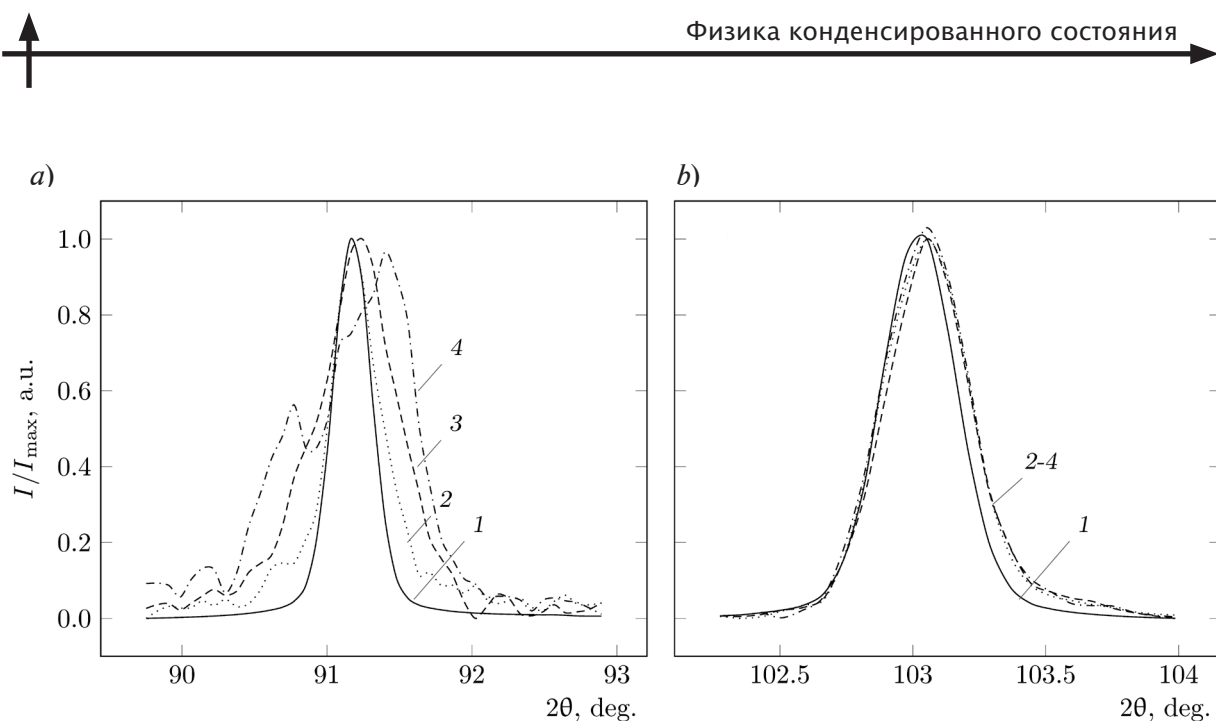


Рис. 3. Температурная эволюция пиков (310) (a) и (222) (b) дифракционного спектра твердого раствора (0,8)PFW-(0,2)РТ: рассчитанные инструментальные профили (не зависят от температуры) (кривые 1); экспериментальные спектры при  $T = 287$  К (2), 259 К (3), 243 К (4)

бы себя и при высоких температурах. Поэтому наиболее вероятная причина обнаруженных эффектов — именно появление тетрагональной фазы. Это объясняет и неизменность формы линии пиков ( $hhh$ ) с понижением температуры, поскольку, как

известно, при переходе из кубической фазы в тетрагональную, эти пики не расщепляются.

В результате уточнения структуры, при котором учитывалось наличие двух фаз, удалось добиться уменьшения R-факторов

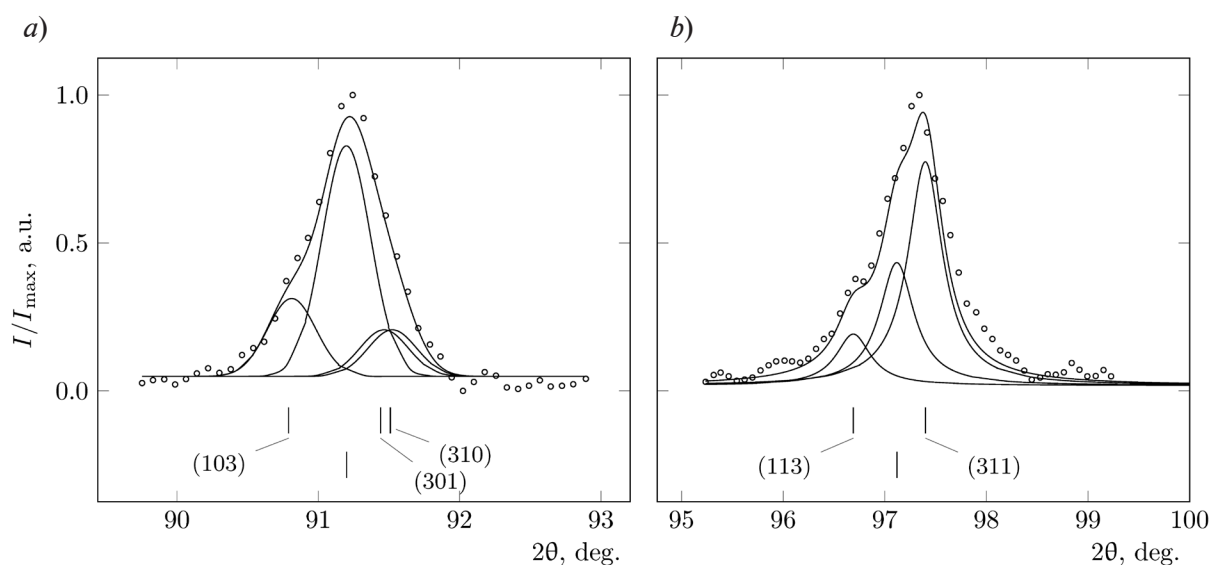


Рис. 4. Разложение пиков экспериментальных дифракционных спектров (точки) твердых растворов на вклады от кубической и тетрагональной фаз: a — пик (310) для состава (0,8)PFW-(0,2)РТ; b — пик (311) для состава (0,7)PFW-(0,3)РТ.

Верхними штрихами обозначены положения рефлексов тетрагональной фазы, нижними — кубической.  
 $T = 259$  К (a) и 285 К (b)

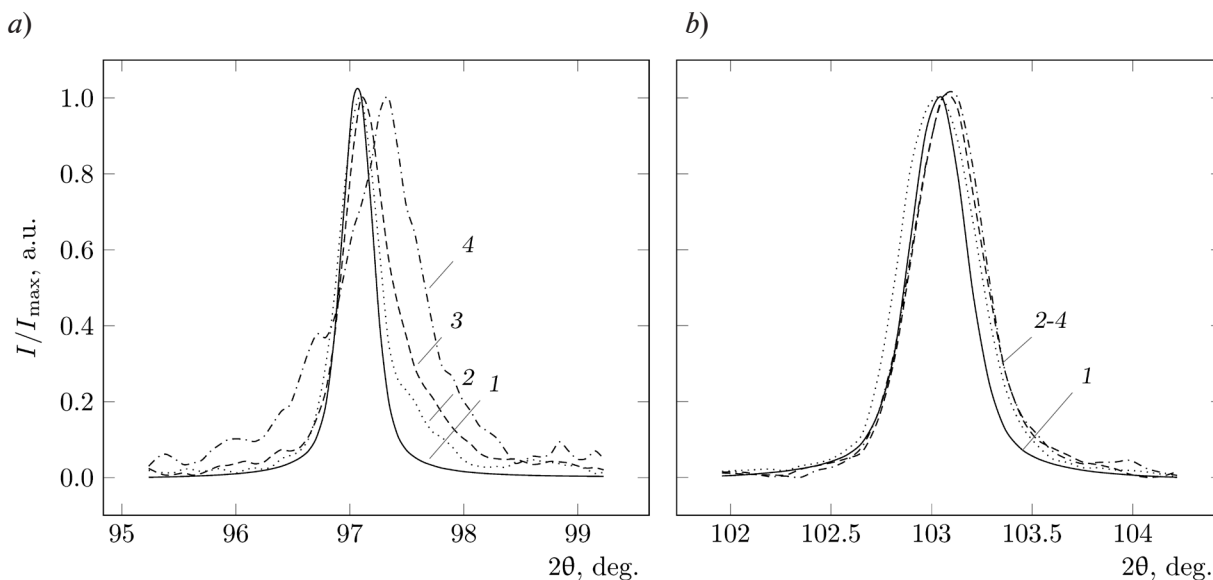


Рис. 5. Температурная эволюция пиков (311) (а) и (222) (б) дифракционного спектра твердого раствора (0,7)PFW-(0,3)РТ: рассчитанный инструментальный профиль (не зависит от температуры) (кривая 1); экспериментальные спектры при  $T = 395$  К (2), 335 К (3), 285 К (4)

(по сравнению с описанием в рамках кубической фазы), а также адекватно описать профиль экспериментальной дифрактограммы при  $T = 259$  К. При появлении вклада от тетрагональной фазы вклад от кубической не пропадает, что говорит о сосуществовании двух фаз.

Принимая во внимание все вышеизложенное, мы можем заключить, что при  $T = 259$  К образец состава при  $x = 0,2$  находится в двухфазном состоянии (тетрагональная + кубическая), а начало фазового перехода находится в температурном интервале  $T = 259\text{--}287$  К.

На рис. 5 приведена температурная эволюция пиков (311) и (222) для образца состава  $x = 0,30$ , но при более высоких температурах. Как и в случае  $x = 0,2$ , рефлекс (222) не меняет своей формы и практически совпадает с инструментальным разрешением (см. рис. 5, б). Пик (311) имеет отклонение от функции разрешения в форме протяженных крыльев со стороны больших углов. Эти отклонения существуют даже при высоких температурах и нарастают при охлаждении. Возможная причина таких отклонений аналогична той, что была описана для состава  $x = 0,2$ .

При  $T = 285$  К наблюдается явное расщепление пика (311) (см. рис. 4, б), однако небольшой вклад от кубической фазы остается, что свидетельствует о переходе образца в двухфазное состояние. Дальнейший полнопрофильный анализ показал, что при этой температуре в тетрагональной фазе находится примерно 95 % общего объема образца.

На основании вышеизложенного можно заключить, что температура начала фазового перехода в твердом растворе  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{РТ}$  при  $x = 0,3$  лежит в интервале 285 – 335 К.

При температурах, соответствующих высокотемпературной кубической фазе образцов, был проведен полнопрофильный анализ дифрактограмм, в ходе которого уточнялись параметры элементарной ячейки, а также координаты атомов и тепловые факторы. Параметр кубической решетки образцов составов  $x = 0,2$  и  $0,3$  возрастает линейно при повышении температуры выше комнатной (рис. 6). Точка на рис. 6, а – значение параметра ячейки  $a = 3,9734$  Å при комнатной температуре, взятое из работы [4].

В ходе анализа было обнаружено, что модель на основе структуры перовскита

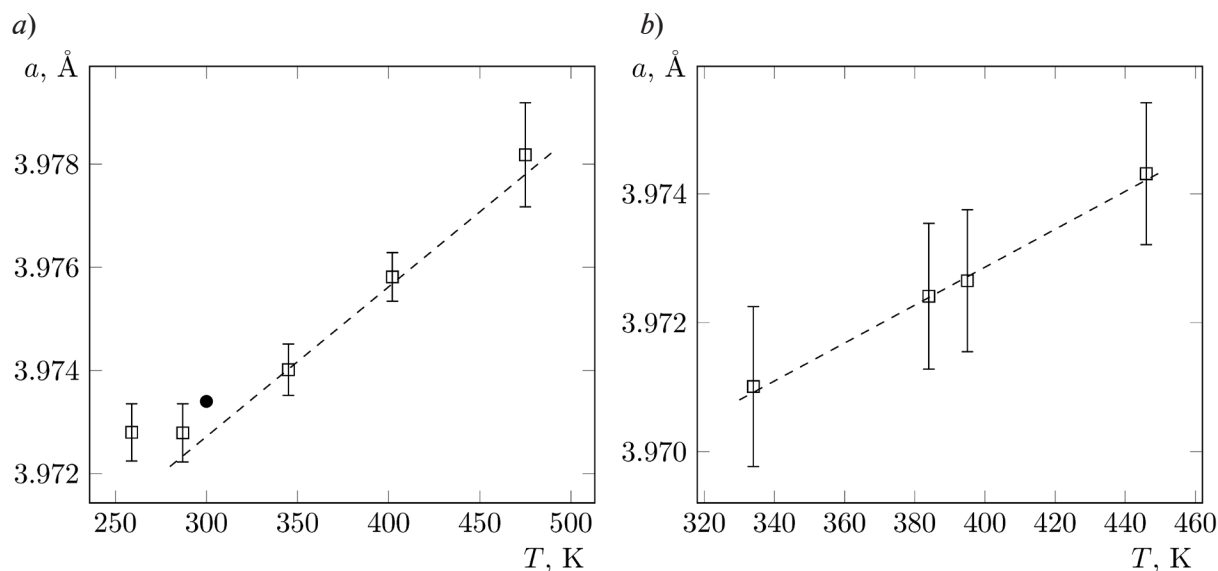


Рис. 6. Температурные зависимости параметров решеток  $a$  для твердых растворов  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$  при  $x = 0,2$  (a) и  $0,3$  (b).

Точкой указано значение параметра  $a$  при комнатной температуре из работы [4]

дает anomalously большие значения фактора Дебая – Валлера для свинца. Известно, что в свинецсодержащих релаксорах [9], в частности в PFW [10], ион свинца не находится в своей основной кристаллографической позиции (000). Поэтому, по аналогии с работой [10], была использована модель многоямного потенциала, согласно кото-

рой свинец равновероятно смещен из позиции (000) на фиксированное расстояние в одном из 12 эквивалентных направлений [110]. На рис. 7 и в таблице представлены величины этих статических смещений в образцах составов  $x = 0,20$  и  $0,30$ . Видно, что смещения уменьшаются с увеличением концентрации  $\text{PbTiO}_3$ , что соответствует переходу PFW-PT из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическое и согласуется с данными диэлектрической спектроскопии, представленными в работе [4].

Отметим, что полученные нами значения статических смещений ионов свинца для чистого PFW хорошо согласуются с опубликованными в работе [10].

Таблица

Температурная зависимость статических смещений атомов свинца из позиции (000) в твердых растворах  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$

$x$	$T, \text{K}$	$\delta_{\text{Pb}}, \text{\AA}$
0,2	345	$0,105 \pm 0,002$
	287	$0,113 \pm 0,002$
	259	$0,111 \pm 0,002$
0,3	395	$0,076 \pm 0,003$
	335	$0,082 \pm 0,005$

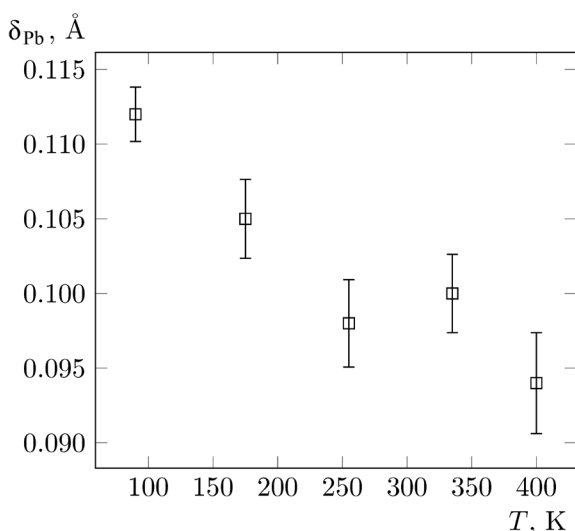


Рис. 7. Температурная зависимость статических смещений атомов свинца из позиции (000) в PFW в твердых растворах  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$  (см. таблицу)

### Заключение

В результате проведенных структурных исследований показано, что даже при высоких температурах для составов  $(1-x)$  PFW- $(x)$ РТ, где  $x = 0,2$  и  $0,3$ , наблюдаются искажения формы линии упругих отражений с индексами Миллера, отличными от  $(hhh)$ . Эти искажения, по-видимому, связаны с появлением тетрагональных искажений в высокотемпературной кубической фазе. Установлено, что при  $T = 259$  и  $285$  К твердые растворы составов  $x = 0,2$  и  $0,3$  соответственно находятся в двухфазном состоянии (тетрагональная + кубическая), в котором тетрагональная фаза является доминирующей.

Получена температурная зависимость параметра решетки твердых растворов для значений  $x = 0; 0,2$  и  $0,3$ , а также показано,

что модель многоямного потенциала для ионов свинца позволяет адекватно описать экспериментальные данные не только для чистого PFW, но и для твердых растворов  $(1-x)$ PFW- $x$ РТ составов  $x = 0,2$  и  $0,3$ , а полученные в результате использования этой модели значения смещений свинца  $\delta_{\text{Pb}}$  составили примерно  $0,1 \text{ \AA}$ .

Обнаружено, что при увеличении концентрации титаната свинца, величина статических смещений уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00136 «Структура и свойства самоорганизованных и композитных мезоструктурированных сегнето- и пьезоэлектриков и мультифункциональных материалов»). Авторы также благодарят HZB за предоставление времени на нейтронном дифрактометре E9.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Исупов В.И. Новые сегнетоэлектрики сложного состава. III.  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ ,  $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  и  $\text{Pb}_2\text{FeTaO}_6$  // ФТТ. 1959. Т. 1. № 1, С. 990–992.
- [2] Боков В.А., Мыльникова И.Е., Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики-антиферромагнетики // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. № 2. С. 643–646.
- [3] Плахтий В.П., Мальцев Е.И., Каминкер Д.М. Нейтронографическое исследование некоторых соединений со структурой перовскита // Известия АН СССР. 1964. Т. 28. № 2. С. 436–439.
- [4] Feng L., Ye Z.G. Phase diagram and phase transitions in the relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  system // Journal of Solid State Chemistry. 2002. Vol. 163. No. 2. Pp. 484–490.
- [5] Левина С.С., Парашуков Н.П. Исследование сегнетомагнитных твердых растворов системы  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  // Известия вузов. Физика. 1972. № 8. С. 131–133.
- [6] Mitoseriu L., Vilarinho P.M., Baptista J.L. Phase coexistence in  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  solid solutions // Applied Physics Letters. 2002. Vol. 80. No.23. Pp. 4422–4424.
- [7] Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. Пер. с япон. М.: Энергия, 1976. 336 с.
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, Program FULLPROF, интернет ресурс <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [9] Vakhrushev S., Zhukov S., Fetisov G., Chernyshov V. The high-temperature structure of lead magnoniobate // J. Phys. Condens. Matter. 1994. Vol. 6. No. 22. Pp. 4021–4027.
- [10] Ivanov S.A., Eriksson S.G., Tellgren R., Rundlöf H. Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  // Materials Research Bulletin. 2004. Vol. 39. No.14-15. Pp. 2317–2328.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич** — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН и старший научный сотрудник кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

**ДОЛГАКОВ Иван Александрович** — студент ИФНиТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
Dolgakovv@gmail.com



**ТОВАР Михаэль** — доктор физико-математических наук, исследователь Берлинского центра материалов и энергии им. Гельмгольца, Германия.

Glienicker St., 14109 Berlin, Germany  
 tovar@helmholtz-berlin.de

**АЛЕКСЕЕВА Ольга Александровна** — аспирантка кафедры физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
 blackhole2010@yandex.ru

**ВАХРУШЕВ Сергей Борисович** — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН; профессор кафедры нейтронной и синхротронной физики Санкт-Петербургского государственного университета.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26;  
 198504, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1.  
 s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

*Naberezhnov A.A., Dolgakov I.A., Tovar M., Alekseeva O.A., Vakhrushev S.B.*  
 AN ANALYSIS OF THE HIGH-TEMPERATURE PHASE STRUCTURE OF MULTIFERROIC SOLID SOLUTIONS OF THE PFW-PT.

The temperature evolution of multiferroic solid solutions of PFW-PT system, namely  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)_x\text{PbTiO}_3$  crystal structure where  $x = 0, 0.2, 0.3$ , has been studied by neutron powder diffraction in the region of the morphotropic phase boundary. The coexistence of cubic and tetragonal phases in the solutions with  $x = 0.2, 0.3$  was found below  $T = 259$  and  $285$  K, respectively. As a result of the data treatment the atom coordinates, the occupation factors and the temperature dependences of cell parameters were determined in the cubic perovskite phase. The refinement of the crystal structure in terms of ideal perovskite exhibited the anomaly large Debye-Waller factors for the lead cations, indicating the appearance of random static displacements of these cations from the ideal perovskite (000) position. Using the split-ion model we estimated the value of Pb static shifts ( $\sim 0.1$  Å) from their high-symmetry positions along the [110] direction. It was shown that these shifts decrease with increasing the  $\text{PbTiO}_3$  concentration.

MULTIFERROICS, CRYSTALLINE STRUCTURE, NEUTRON DIFFRACTION, MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY, FERROELECTRIC-RELAXOR.

REFERENCES

- [1] **G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, V.I. Isupov**, New ferroelectrics of the complicated formula. III.  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ ,  $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$  and  $\text{Pb}_2\text{FeTaO}_6$ , Solid State Physics. 1(1) (1959) 990–992.
- [2] **V.A. Bokov, I.E. Mylnikova, G.A. Smolenskii**, Ferroelectric antiferromagnetics, JETP. 15(2) (1962) 643–646.
- [3] **V.P. Plakhtii, E.I. Maltsev, D.M. Kaminker**, Neytronograficheskoye issledovaniye nekotorykh soyedineniy so strukturoy perovskita [Neutronographic investigation of some perovskite-structured compounds], Izv. AN SSSR. 28(2) (1964) 436–439.
- [4] **L. Feng, Z.G. Ye.**, Phase diagram and phase transitions in the relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  system, Journal of Solid State Chemistry. 163(2) (2002) 484–490.
- [5] **S.S. Levina, N.P. Parashchukov**, Issledovaniye segnetomagnitnykh tverdykh rastvorov sistemy  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  [Study of magnetoelectric solid solutions  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ], Izv. vuzov. Fizika. No. 8 (1972) 131–133.
- [6] **L. Mitoseriu, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista**, Phase coexistence in  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solutions, Applied Physics Letters. 80 (23) (2002) 4422–4424.
- [7] **K. Okadzaki**, Tekhnologiya keramicheskikh dielektrikov [Ceramic dielectrics technology], Per. s yapon., Moscow, Energiya, 1976.
- [8] **J. Rodriguez-Carvajal**, Program FULLPROF <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [9] **S. Vakhrushev, S. Zhukov, G. Fetisov, V. Chernyshov**, The high-temperature structure of lead magnoniobate, J. Phys., Condens. Matter. 6(22) (1994) 4021–4027.
- [10] **S.A. Ivanov, S.G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlöf**, Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ , Materials Research Bulletin. 39 (14-15) (2004) 2317–2328.

#### THE AUTHORS

**NABEREZHNOV Aleksandr A.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation;  
*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

**DOLGAKOV Ivan A.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
Dolgakovv@gmail.com

**TOVAR Mikhael**

*Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH*  
Glienicker St., 14109 Berlin, Germany  
tovar@helmholtz-berlin.de

**ALEKSEEVA Olga A.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
blackhole2010@yandex.ru

**VAKHRUSHEV Sergey B.**

*Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences*  
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation;  
*St. Petersburg University*  
1 Ul'yanovskaya St., Petrodvorech, St. Petersburg, 195504, Russian Federation  
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru