

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 3. С. 162—169.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-162-169

УДК 620.315;537.226

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$)

© 2021 г. А. И. Щеглова¹, И. Л. Кислова¹✉, Т. С. Ильина², Д. А. Киселев²,
Е. В. Барбанова¹, А. И. Иванова¹

¹ *Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

✉ Автор для переписки: inkis@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты исследований структуры, пьезоэлектрических и диэлектрических свойств керамики цирконата–титаната свинца, модифицированной лантаном различной концентрации (PLZT). Установлено, что с повышением содержания La увеличивается размер зерен и средний размер доменов. В образцах PLZT 12/40/60 присутствуют домены как лабиринтно–подобные и периодические, так и разного латерального размера (от несколько сотен нанометров до 3 мкм в диаметре). Обнаружено, что с увеличением размеров доменов в образцах с большим содержанием лантана усиливается сигнал пьезоэлектрического отклика. Установлен факт существования участков на поверхности керамики PLZT $x/40/60$, имеющих внутреннее поле смещения, о чем свидетельствует асимметрия по оси напряжения петель остаточного пьезоэлектрического гистерезиса. В образцах PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60 наблюдалась значительная дисперсия диэлектрической проницаемости $\varepsilon(f)$ и максимум тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 10^5 до 10^6 Гц. Это связано с наличием ионной релаксационной поляризации. Установлено, что значение диэлектрической проницаемости заметно увеличивается с ростом La, что подтверждает возникновение жесткого униполярного состояния в зернах керамики PLZT 12/40/60. В исследуемых образцах на низких частотах измерительного поля наблюдается рост тангенса угла диэлектрических потерь, что связано с вкладом проводимости в $\operatorname{tg} \delta$. Построены зависимости фактора диэлектрических потерь ε'' от диэлектрической проницаемости ε' . Они имеют вид диаграмм Коул—Коула, что свидетельствует о наличии спектра времен релаксации, при этом установлено, что в образцах PLZT 5/40/60 ширина спектра примерно в два раза меньше, чем в образцах PLZT 12/40/60.

Ключевые слова: керамика PLZT, диэлектрические свойства, пьезоэлектрический отклик, поляризация, доменная структура

Благодарности: Результаты сканирующей электронной микроскопии получены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета. Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Министерства

науки и высшего образования РФ (проект № 075–15–2021–696), а также в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718–2020–0031).

Для цитирования: Щеглова А.И., Кислова И.Л., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Барабанова Е.В., Иванова А.И. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$). *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 162–169. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-162-169>

Dielectric and piezoelectric properties of PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$) ceramics

A. I. Shcheglova¹, I. L. Kislova^{1,✉}, T. S. Ilina², D. A. Kiselev²,
E. V. Barabanova¹, A. I. Ivanova¹

¹ *Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia*

² *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia*

✉ *Corresponding author: inkis@mail.ru*

Abstract. The paper presents the results of studies of the structure, piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate–titanate ceramics modified with lanthanum of various concentrations (PLZT). It was found that with an increase in the La content, the grain size and the average domain size increase. The PLZT 12/40/60 samples contain both labyrinth-like and periodic domains, as well as different lateral sizes from several hundred nanometers to 3 microns in diameter. It was found that the piezoelectric response signal increases with increasing domain sizes in samples with a high lanthanum content. The fact of the existence of areas on surface of PLZT $x/40/60$ ceramics having an internal displacement field is established, as evidenced by the asymmetry of the remnant piezoelectric hysteresis loops along the voltage axis.

In the samples PLZT 5/40/60 and PLZT 12/40/60, a significant dispersion of the permittivity $\varepsilon(f)$ and a maximum of the tangent of the dielectric loss angle were observed in the frequency range from 10^5 to 10^6 Hz. This is due to the presence of ionic relaxation polarization, as is the case in ionic dielectrics. It is established that the value of the dielectric constant increases markedly with increasing La, which confirms the occurrence of a rigid unipolar state in the PLZT 12/40/60 ceramic grains. In the samples under study, an increase in the tangent of the dielectric loss angle is observed at low frequencies of the measuring field, which is associated with the contribution of conductivity to $\operatorname{tg} \delta$. The dependences of the dielectric loss factor ε'' on the dielectric permittivity ε' are constructed. They have the form of Cole–Cole diagrams, which indicates the presence of a relaxation time spectrum, while it was found that the spectrum width in PLZT 5/40/60 samples is about two times less than in PLZT 12/40/60 samples.

Keywords: PLZT ceramics, dielectric properties, piezoelectric response, polarization, domain structure

Acknowledgments: The SEM results were obtained using the resources of the Shared Use Center of Tver State University. The scanning probe microscopy studies were performed on the equipment of the Center for Shared Use “Material Science and Metallurgy” at the National University of Science and Technology “MISiS” and were supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. 075–15–2021–696 and as a part of the State Assignment (basic research), project No. 0718–2020–0031.

For citation: Shcheglova A.I., Kislova I.L., Ilina T.S., Kiselev D.A., Barabanova E.V., Ivanova A.I. Dielectric and piezoelectric properties of PLZT $x/40/60$ ($x = 5; 12$) ceramics. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2021; 24(3): 162–169. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-162-169>

Введение

Сегнетоэлектрические материалы привлекают внимание исследователей благодаря своим функциональным свойствам, таким как пьезо- и пироэлектричество, электрооптический эффект [1—3]. Особый интерес для уже долгое время представляет сегнетоэлектрическая керамика, в частности сегнетокерамический материал на основе твердых растворов цирконата–титаната свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) со структурой типа перовскита. Изменять свойства PZT можно как варьированием соотношения Zr/Ti , так и введением акцепторных и донорных добавок [4—7]. В частности, введение примеси лантана La в керамику цирконата–титаната свинца (PLZT) значительно улучшает оптоэлектронные и пьезоэлектрические свойства материалов [8—11]. Особый интерес для исследований представляет керамика $(Pb_{1-x},La_x)(Zr_y,Ti_z)_{1-x/4}O_3$ с соотношением Zr/Ti , равным 40/60 [12, 13], как материал для оптоэлектроники, поскольку обладает оптической прозрачностью и активностью, малыми коэрцитивными полями, хорошим пьезоэлектрическим откликом [14—16]. В связи с широким практическим применением керамики PLZT исследованием ее свойств активно занимаются в последние годы [17—19], однако, остается немало открытых вопросов, связанных с влиянием примеси La на диэлектрический и пьезоэлектрический отклик образцов данного состава.

Цель работы — изучение влияния концентрации La в PLZT керамике состава $x/40/60$ на доменную структуру, пьезоэлектрические свойства и диэлектрический отклик, измеренный в широком частотном диапазоне измерительных полей.

Материалы и методы исследования

Исследовали образцы PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60. (Принято, что составы керамики PLZT описываются соотношениями $La : Zr : Ti$ как $x/y/z$, где x, y, z — концентрации элементов La, Zr и Ti

соответственно [20]). Керамику синтезировали в Институте Йозефа Стефана (г. Любляна, Словения). Дiskoобразные керамические образцы (диаметром ~2 см и толщиной 1,5 мм) были разрезаны на несколько частей, чтобы обеспечить возможность измерений различными методами. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины. Электроды наносили путем наложения алмазной пасты на образцы.

Изображения зеренной структуры образцов керамики PLZT $x/40/60$ получены при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6610LV (Япония). Исследования выполняли на сколе каждого образца керамики.

Доменная структура, процессы локальной переполяризации и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса образцов керамики PLZT $x/40/60$ получены в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research, США) с использованием кантилевера марки Asyelec-02 (Asylum Research, США) с TiIr покрытием. Обработку и анализ изображений осуществляли в программах Gwyddion и WSxM [21].

Исследования диэлектрических характеристик и проводимости на переменном токе проводили с помощью измерителя иммитанса E7-20 и фазочувствительного измерителя Вектор-175. Диапазон установки рабочей частоты составлял от 10 Гц до 10^7 Гц.

Результаты и их обсуждение

В исследованных образцах выявлена зернистая структура. Установлено, что с ростом процентного содержания лантана в образцах размеры зерен увеличиваются (рис. 1). Доменную структуру различить не удалось. Средние размеры зерен составляли ~2,4 и 6,6 мкм для образцов PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60 соответственно.

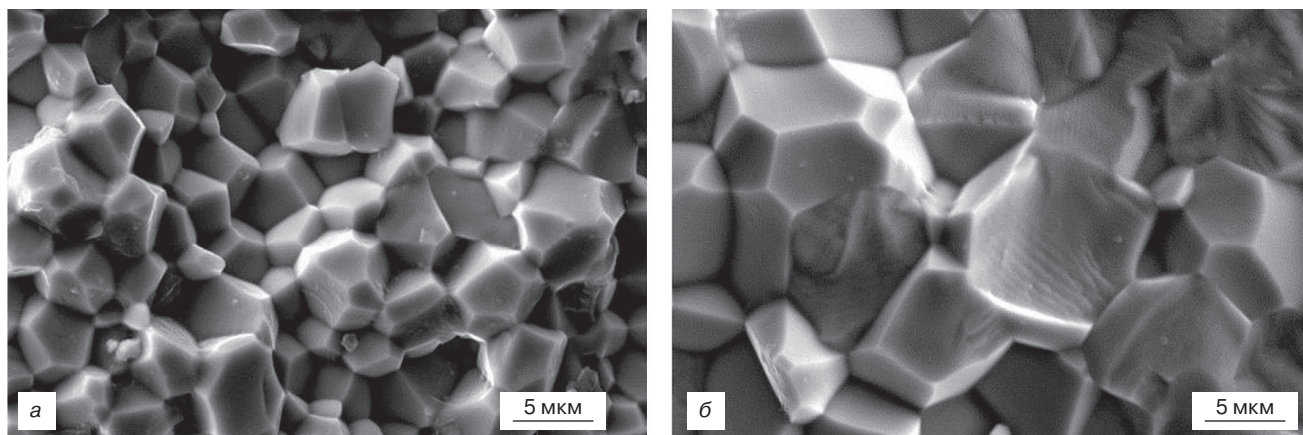


Рис. 1. СЭМ-изображения скола керамики PLZT $x/40/60$ с различным содержанием лантана: а — 5%; б — 12%

Fig. 1. SEM images of chipped ceramics PLZT $x/40/60$: (a) 5% La, (б) 12% La

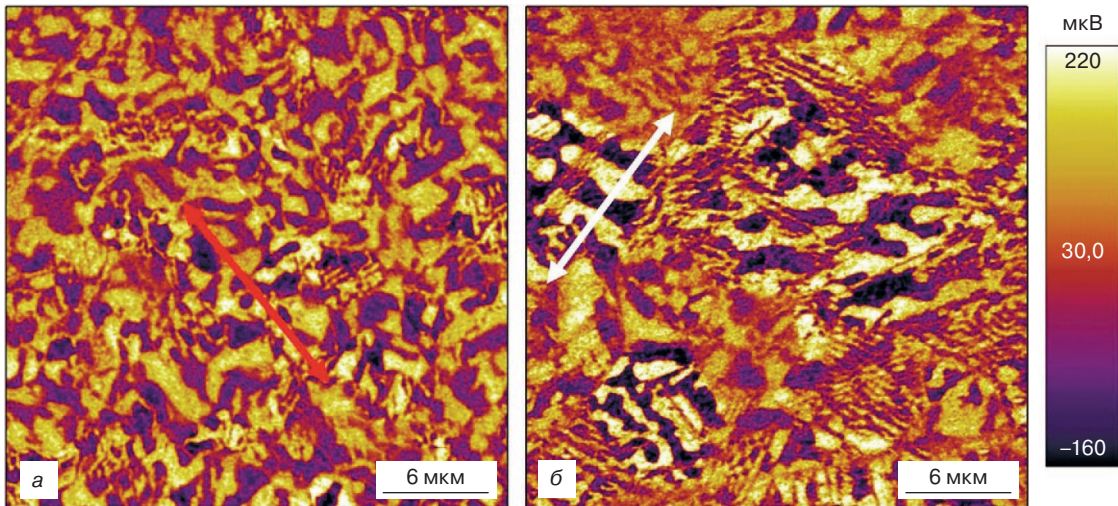


Рис. 2. Изображения доменной структуры керамики PLZT $x/40/60$ 60 с различным содержанием лантана: а — 5 %; б — 12 %

Fig. 2. Images of the domain structure of PLZT $x/40/60$ ceramics: (a) 5% La, (b) 12% La

На рис. 2 представлены изображения доменной структуры для исследуемых составов керамики PLZT. Для образца PLZT 5/40/60 наблюдается неупорядоченная доменная структура со средним размером доменов до 2 мкм (рис. 2, а). В керамике PLZT 12/40/60 (рис. 2, б) присутствуют домены как различного типа (лабиринто-подобные и периодические [22]), так и разного латерального размера (от несколько сотен нанометров до 3 мкм в диаметре).

Кроме того, данные СМП хорошо согласуются с результатами СЭМ, в частности в PLZT 12/40/60 (см. рис. 2, б) хорошо визуализируются зерна большего размера со «своей» доменной структурой по сравнению с составом PLZT 5/40/60, где нет четких границ зерен. Экспериментально установлено, что чем больше размер домена, тем больше и сигнал пьезоэлектрического отклика. Это подтверждается профилями сигнала пьезоотклика, представленными на рис. 3.

Установлен факт существования участков на поверхности керамики PLZT $x/40/60$, имеющих внутреннее поле смещения, о чем свидетельствует асимметрия по оси напряжения петель остаточного пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 3). Для обоих исследованных составов керамики петли гистерезиса сдвинуты в область отрицательных напряжений: $V_{C-} \sim -48$ В, $V_{C+} \sim 25$ В. Для керамики состава PLZT 5/40/60 наблюдается также вертикальный сдвиг петли гистерезиса, который возникает из-за наличия контактной разницы потенциалов между кантилевером и образцом [23] вследствие повышенной проводимости в данном образце, как это будет показано ниже. При увеличении концентрации лантана в керамике до 12 % вертикальный сдвиг петли гистерезиса практически отсутствует.

Стоит отметить, что напряжение переключения поляризации для керамики тетрагонального состава (PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60) в пять

раз больше, чем для керамики релаксорного типа (PLZT 10/65/35) [24], для которой характерна наноразмерная доменная структура. С этим размерным эффектом (размером доменов), по-видимому, и связано наличие таких больших напряжений, которые требуются для того, чтобы локально переключить поляризацию в керамике тетрагонального состава.

Кроме локальной («точечной») поляризации, проведены эксперименты по поляризации макроскопической области размером 20×20 мкм² для обоих составов керамики. Исследуемую область разбивалась на две полосы шириной 10 мкм и длиной 20 мкм, которые подвергали локальной поляризации путем приложения на кантилевер отрицательного (-50 В — «темная» область) или положительного (+50 В — «светлая» область) напряжения. Затем в режиме силовой микроскопии СМП исследовали область 30×30 мкм², содержащую в себе поляризо-

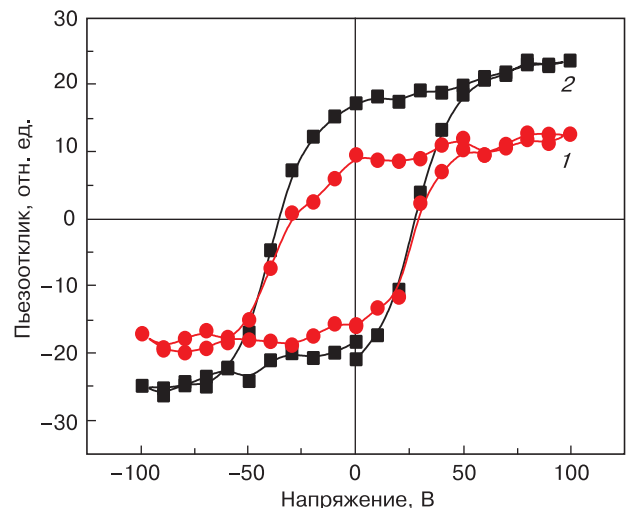


Рис. 3. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса в керамиках PLZT различного состава: 1 — PLZT 5/40/60; 2 — PLZT 12/40/60

Fig. 3. Remnant piezoelectric hysteresis loops: (1) PLZT 5/40/60, (2) PLZT 12/40/60

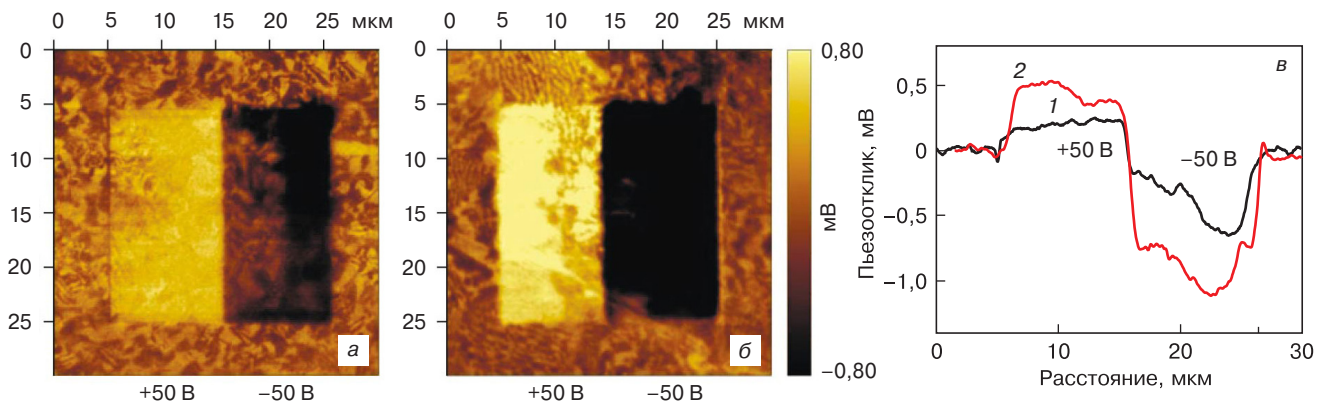


Рис. 4. Локальный пьезоэлектрический отклик областей керамики PLZT состава 5/40/60 (а) и 12/40/60 (б) после поляризации напряжением ± 50 В и профили сигнала пьезоотклика (в), проведенные посередине сканируемых областей на (а, б): в: 1 — PLZT 5/40/60; 2 — PLZT 12/40/60

Fig. 4. Local piezoelectric response of the PLZT ceramic of composition 5/40/60 (a) and 12/40/60 (б) after poling ± 50 V, (в) piezoelectric response signal profiles drawn in the middle of the scanned regions on (a, б): 1 — PLZT 5/40/60, 2 — PLZT 12/40/60

ванный участок керамики (рис. 4, а и б). «Светлые» и «темные» полосы свидетельствуют о различном направлении вектора поляризации.

Из профилей сигнала вертикального пьезоотклика, проведенных посередине сканируемых областей (кривые 1 и 2 на рис. 5, б), включающих также поляризованные участки керамики, видно, что наблюдается асимметрия в сигнале остаточного пьезоотклика: после поляризации отрицательным напряжением значение пьезоотклика почти в два раза превышает значение сигнала, поляризованного положительным напряжением. Это особенно хорошо согласуется с петлей остаточного пьезоэлектрического гистерезиса для керамики PLZT 5/40/60 (рис. 3, кривая 1).

На рис. 5 приведены результаты исследований частотной зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для изученных образцов при комнатной температуре. Величина измерительного напряжения составляла 1 В.

В образцах PLZT 5/40/60 и PLZT 12/40/60 обнаружена значительная дисперсия диэлектрической проницаемости $\varepsilon(f)$. Существенное снижение ε выявлено при частоте выше 10^5 Гц. Одновременно с этим наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот выше 10^5 Гц. Это связано с наличием ионной релаксационной поляризации, как это имеет место в ионных диэлектриках [25]. Установлено, что значение ε заметно увеличивается с ростом содержания La (рис. 5, а). Так, на частоте 10 Гц в образце PLZT 5/40/60 значение ε составляло порядка 250, а в образце PLZT 12/40/60 — порядка 1800, т. е. больше почти в 8 раз. Ранее нами установлено, что в образце PLZT 5/40/60 максимум диэлектрической проницаемости достигается при температурах выше 200 °С, а для керамики PLZT 12/40/60 — вблизи 90 °С, т. е. повышение значения ε при комнатной температуре для состава PLZT 12/40/60 может быть связано со смещением температуры Кюри в сторону низких температур. Формирование большего объемного заряда в образ-

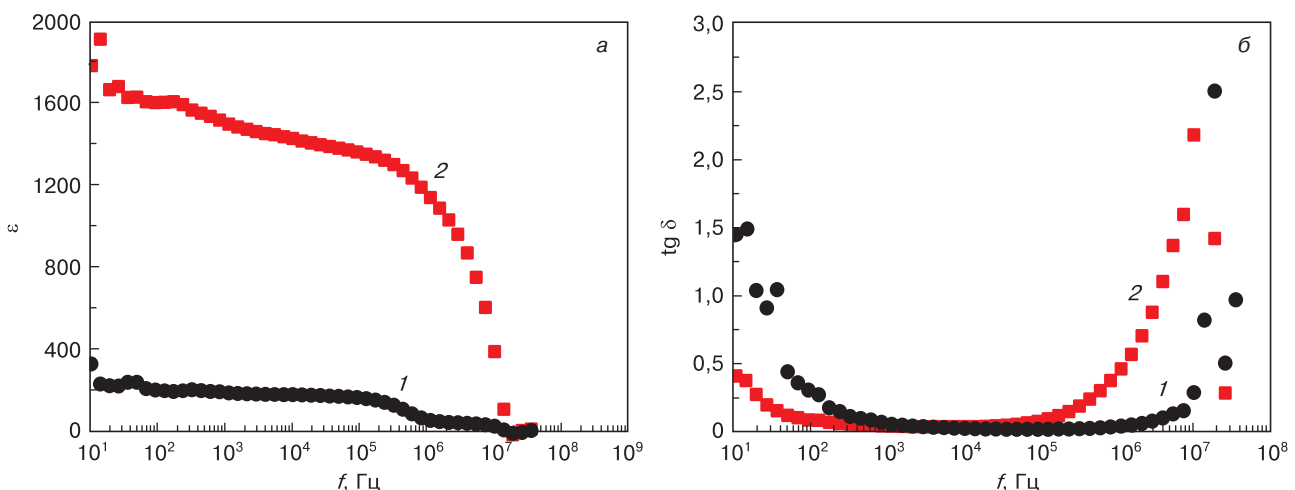


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для образцов керамики PLZT разного состава: 1 — PLZT 5/40/60; 2 — PLZT 12/40/60

Fig. 5. Frequency dependence of the permittivity (a) and the tangent of the dielectric loss angle (б): 1 — PLZT 5/40/60; 2 — PLZT 12/40/60

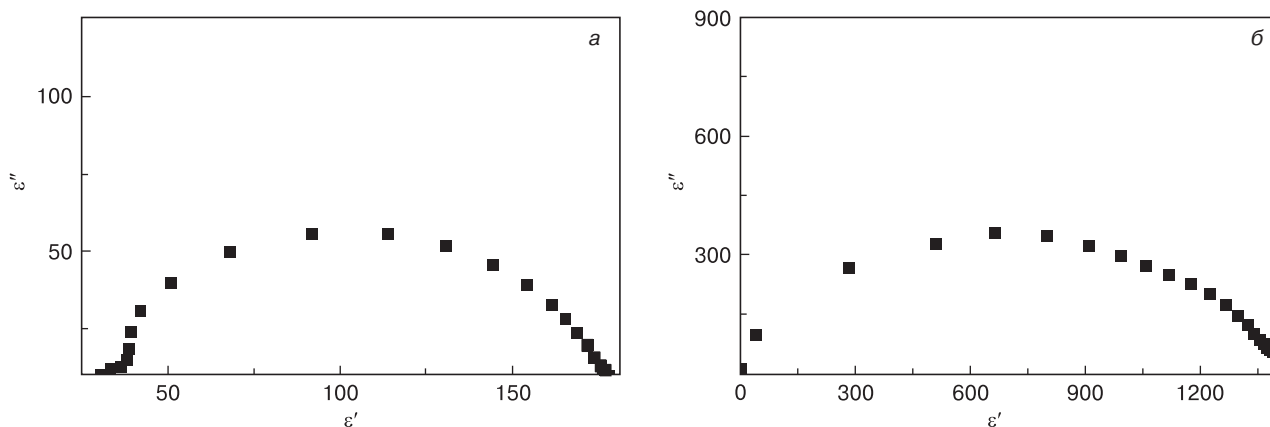


Рис. 6. Диаграмма Коул—Коула для PLZT $x/40/60$ с различным содержанием лантана: а — 5 %; б — 12 %

Fig. 6. PLZT $x/40/60$ Cole–Cole diagram: (a) 5 % La; (б) 12% La

цах PLZT 12/40/60 может быть связано с наличием как основной фазы, а именно: ромбоэдрической, так и тетрагональной фазы, а также с наличием «своей» доменной структуры по сравнению с составом PLZT 5/40/60 [26]. Кроме того, повышение значения ϵ в образцах данного состава может быть связано с увеличением среднего размера зерен, приводящего к появлению более плотной доменной структуры, которая, в свою очередь, также дает вклад в проницаемость.

В исследуемых образцах на низких частотах измерительного поля наблюдается рост тангенса угла диэлектрических потерь, что связано с вкладом проводимости в $\tan \delta$. Это подтверждается тем фактом, что при комнатной температуре не удается наблюдать насыщенные петли диэлектрического гистерезиса в переменном поле частотой 50 Гц, что характерно для материалов с большими диэлектрическими потерями.

На рис. 6 представлены диаграммы Коул—Коула. Для обоих образцов они представляют собой дуги полуокружностей с центром ниже оси абсцисс, что

свидетельствует о наличии спектра времен релаксации. Оценка ширины спектров времен релаксации показала, что в образцах PLZT 5/40/60 ширина спектра примерно в два раза меньше, чем в образцах PLZT 12/40/60.

Заключение

Увеличение примеси La в керамике PLZT оказывает значительное влияние на диэлектрические свойства материала. Установлено, что в образцах PLZT 12/40/60 сигнал пьезоэлектрического отклика значительно выше, чем в образцах PLZT 5/40/60. Кроме того, с увеличением концентрации La в зернах возникает жесткое поляризованное состояние, что, в свою очередь, приводит к существенному повышению диэлектрической проницаемости. В керамике PLZT 12/40/60 значение тангенса угла диэлектрических потерь на низких частотах заметно меньше, чем в PLZT 5/40/60, что говорит об уменьшении проводимости в этих образцах.

Библиографический список

1. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит; 2000. 240 с.
2. Смоленский Г.А., Боков В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР. Л.: Наука; 1985. 396 с.
3. Батаев А.А. Композиционные материалы. М.: Логос; 2006. 397 с.
4. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-free piezoceramics. *Nature*. 2004; 432: 84—87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>
5. Darlington C.N. On the changes in structure of PLZT (8.7/65/35) between 80 and 750 K. *Phys. Stat. Sol.* 1989; 113: 63—69. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/21/008>
6. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics. *Thermochimica Acta*. 2004; 419: 135—141. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.02.008>
7. Zhuo F.P., Li Q., Gao J.H., Wang Y.J., Yan Q.F., Xia Z.G., Zhang Y.L., Chu X.C. Structural phase transition, depolarization and enhanced pyroelectric properties of $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.66}\text{Sn}_{0.23}\text{Ti}_{0.11})\text{O}_3$ solid solution. *J. Mater. Chem.* 2016; 4: 7110—7118. <https://doi.org/10.1039/C6TC01326K>
8. Hiroshi M. Thermal energy harvesting of PLZT and BaTiO_3 ceramics using pyroelectric effects. *Nanoscale Ferroelectric–Multiferroic Materials for Energy Harvesting Applications*. 2019; 12: 217—229. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814499-2.00012-8>
9. Vodopivec B., Filipic C., Levstik A., Holc J., Kutnjak Z. E–T phase diagram of the 6.5/65/35 PLZT incipient ferroelectric. *Journal of the European Society*. 2004; 34: 1561—1564. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00535-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00535-1)
10. Grechishkin R.M., Kaplunov I.A., Ilyashenko S.E., Malyshkina O.V., Mamkina N.O., Lebedev G.A., Zalyotov A.B.

Magnetoelectric effect in metglas/piezoelectric macrofiber composites. *Ferroelectrics*. 2011; 424(1): 78—85. <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.623939>

11. Karpenkov D.Y., Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Karpenkov A.Y., Shevyakov V.I., Belov A.N. Multilayered ceramic heterostructures of lead zirconate titanate and nickel–zinc ferrite for magnetoelectric sensor elements. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2017; 266: 242—246. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.09.011>

12. Ferri A., Saitzek S., Da Costa A., Desfeux R., Leclerc G., Bouregba R., Poullain G. Thickness dependence of the nanoscale piezoelectric properties measured by piezoresponse force microscopy on (111)–oriented PLZT 10/40/60 thin films. *Surface Science*. 2008; 602(11): 1987—1992. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.04.001>

13. Saha S.K., Pramanik P. Synthesis of nanophase PLZT (12/40/60) powder by PVA–solution technique. *Nanostructured Materials*. 1997; 8(1): 29—36. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00062-7)

14. Deb K.K. Pyroelectric characteristics of a hot–pressed lanthanum–doped PZT (PLZT (8/40/60)). *Materials Letters*. 1987; 5(5–6): 222—226. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(87\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0167-577X(87)90015-2)

15. Buixaderas E., Gregora I., Kamba S., Petzelt J., Kosec M. Raman spectroscopy and effective dielectric function in PLZT x/40/60. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008; 20: 345229. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/34/345229>

16. Buixaderas E., Nuzhnyy D., Veljko S., Savinov M., Vanek P., Kamba S., Petzelt J., Kosec M. Broad–band dielectric spectroscopy of tetragonal PLZT x/40/60. *Phase Transitions – PHASE TRANSIT*. 2006; 79: 415—426. <https://doi.org/10.1080/01411590600892179>

17. Li S., Nie H.C., Chen X.F., Cao F., Wang G.S., Dong X.L. Structure, phase transition behavior and electrical properties of $\text{Pb}_{0.99}(\text{Sn}_x\text{Zr}_{0.95-x}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ceramics. *J. Alloys Compd.* 2018; 732: 306—313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.216>

18. Makarova L.A., Alekhina Yu.A., Perov N.S., Omelyanchik A.S., Rodionova V.V., Malyshkina O.V. Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new

multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019; 470: 89—92. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.121>

19. Kallaev S.N., Omarov Z.M., Mitarov R.G., Sadykov S.A., Khasbulatov S.V., Reznichenko L., Bormanis K., Kundzish M. Heat capacity and thermal conductivity of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. *Integrated Ferroelectrics*. 2019; 196(1): 120—126. <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1591973>

20. Митаров Р.Г., Каллаев С.Н., Садыков С.М. Тепловые свойства релаксорной сегнетокерамики ЦТСЛ. *Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки*. 2010; (18): 53—60. <https://cyberleninka.ru/article/n/teplovye-svoystva-relaksornoj-segnetokeramiki-tstsl> (дата обращения: 27.08.2021).

21. Horcas I., Fernández R., Gómez–Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez–Herrero J., Baro A.M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 2007; 78: 013705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>

22. Kholkin A.L., Kiselev D.A., Bdikin I.K., Sternberg A., Dkhil B., Jesse S., Ovchinnikov O., Kalinin S.V. Mapping disorder in polycrystalline relaxors: A piezoresponse force microscopy approach. *Materials*. 2010; 3: 4860—4870. <https://doi.org/10.3390/ma3114860>

23. Hong S., Woo J., Shin H., Jeon J.U., Pak Y.E., Colla E.L., Setter N., Kim E., No K. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. *J. Appl. Phys.* 2001; 89: 1377—1386. <https://doi.org/10.1063/1.1331654>

24. Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Lazarev A.Yu., Kiselev D.A., Kholkin A.L. Polarization of surface layers in PLZT relaxor ceramics. *Ferroelectrics*. 2008; 374: 144—149. <https://doi.org/10.1080/00150190802427598>

25. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат; 1982. 320 с.

26. Gao J.H., Li Q., Li Y.Y., Zhuo F.P., Yan Q.F., Cao W.W., Xi X.Q., Zhang Y.L., Chu X.C. Electric field induced phase transition and domain structure evolution in (Pb, La) (Zr,Sn,Ti)O₃ single crystal. *Appl. Phys. Lett.* 2015; 107(7): 072909. <https://doi.org/10.1063/1.4929463>

References

1. Sidorkin A.S. Domain structure in ferroelectrics and related materials. Moscow: Fizmatlit; 2000. 240 p. (In Russ.)

2. Smolenskii G.A., Bokov V.A. et al. Physics of ferroelectric phenomena. Leningrad: Nauka; 1985. 396 p. (In Russ.)

3. Bataev A.A. Composition materials. Moscow: Logos; 2006. 397 p. (In Russ.)

4. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead–free piezoceramics. *Nature*. 2004; 432: 84—87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>

5. Darlington C.N. On the changes in structure of PLZT (8.7/65/35) between 80 and 750 K. *Phys. Stat. Sol.* 1989; 113: 63—69. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/21/008>

6. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate–based ceramics. *Thermochimica Acta*. 2004; 419: 135—141. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.02.008>

7. Zhuo F.P., Li Q., Gao J.H., Wang Y.J., Yan Q.F., Xia Z.G., Zhang Y.L., Chu X.C. Structural phase transition, depolarization and enhanced pyroelectric properties of $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.66}\text{Sn}_{0.23}\text{Ti}_{0.11})\text{O}_3$ solid solution. *J. Mater. Chem.* 2016; 4: 7110—7118. <https://doi.org/10.1039/C6TC01326K>

8. Hiroshi M. Thermal energy harvesting of PLZT and BaTiO₃ ceramics using pyroelectric effects. *Nanoscale Ferroelectric–Multiferroic Materials for Energy Harvesting Applications*. 2019; 12: 217—229. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-8144499-2.00012-8>

9. Vodopivec B., Filipic C., Levstik A., Holc J., Kutnjak Z. E–T phase diagram of the 6.5/65/35 PLZT incipient ferroelectric. *Journal of the European Society*. 2004; 34: 1561—1564. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00535-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00535-1)

10. Grechishkin R.M., Kaplunov I.A., Ilyashenko S.E., Malyshkina O.V., Mamkina N.O., Lebedev G.A., Zalyotov A.B. Magnetoelectric effect in metglas/piezoelectric macrofiber composites. *Ferroelectrics*. 2011; 424(1): 78—85. <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.623939>

11. Karpenkov D.Y., Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Karpenkov A.Y., Shevyakov V.I., Belov A.N. Multilayered ceramic heterostructures of lead zirconate titanate and nickel–zinc ferrite for magnetoelectric sensor elements. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2017; 266: 242—246. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.09.011>

12. Ferri A., Saitzek S., Da Costa A., Desfeux R., Leclerc G., Bouregba R., Poullain G. Thickness dependence of

the nanoscale piezoelectric properties measured by piezoresponse force microscopy on (111)-oriented PLZT 10/40/60 thin films. *Surface Science*. 2008; 602(11): 1987—1992. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.04.001>

13. Saha S.K., Pramanik P. Synthesis of nanophase PLZT (12/40/60) powder by PVA-solution technique. *Nanostructured Materials*. 1997; 8(1): 29—36. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00062-7)

14. Deb K.K. Pyroelectric characteristics of a hot-pressed lanthanum-doped PZT (PLZT (8/40/60)). *Materials Letters*. 1987; 5(5-6): 222—226. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(87\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0167-577X(87)90015-2)

15. Buixaderas E., Gregora I., Kamba S., Petzelt J., Kosec M. Raman spectroscopy and effective dielectric function in PLZT $x/40/60$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008; 20: 345229. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/34/345229>

16. Buixaderas E., Nuzhnyy D., Veljko S., Savinov M., Vanek P., Kamba S., Petzelt J., Kosec M. Broad-band dielectric spectroscopy of tetragonal PLZT $x/40/60$. *Phase Transitions – PHASE TRANSIT.* 2006; 79: 415—426. <https://doi.org/10.1080/01411590600892179>

17. Li S., Nie H.C., Chen X.F., Cao F., Wang G.S., Dong X.L. Structure, phase transition behavior and electrical properties of $Pb_{0.99}(Sn_xZr_{0.95-x}Ti_{0.05})_{0.98}Nb_{0.02}O_3$ ceramics. *J. Alloys Compd.* 2018; 732: 306—313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.216>

18. Makarova L.A., Alekhina Yu.A., Perov N.S., Omelyanchik A.S., Rodionova V.V., Malysheva O.V. Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019; 470: 89—92. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.121>

19. Kallaev S.N., Omarov Z.M., Mitarov R.G., Sadykov S.A., Khasbulatov S.V., Reznichenko L., Bormanis K.,

Kundzinish M. Heat capacity and thermal conductivity of multiferroics $Bi_{1-x}Pr_xFeO_3$. *Integrated Ferroelectrics*. 2019; 196(1): 120—126. <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1591973>

20. Mitarov R.G., Kallaev S.N., Sadykov S.M., Thermal properties of PLZT relaxor ferroelectric ceramics. *Vestn. Dagest. Tekh. Univ., Tekh. Nauki*, 2010; (18): 53—60. (In Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/teplovye-svoystva-relaksorny-segnetokeramiki-tstsl>

21. Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 2007; 78: 013705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>

22. Kholkin A.L., Kiselev D.A., Bdikin I.K., Sternberg A., Dkhlil B., Jesse S., Ovchinnikov O., Kalinin S.V. Mapping disorder in polycrystalline relaxors: A piezoresponse force microscopy approach. *Materials*. 2010; 3: 4860—4870. <https://doi.org/10.3390/ma3114860>

23. Hong S., Woo J., Shin H., Jeon J.U., Pak Y.E., Colla E.L., Setter N., Kim E., No K. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. *J. Appl. Phys.* 2001; 89: 1377—1386. <https://doi.org/10.1063/1.1331654>

24. Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Lazarev A.Yu., Kiselev D.A., Kholkin A.L. Polarization of surface layers in PLZT relaxor ceramics. *Ferroelectrics*. 2008; 374: 144—149. <https://doi.org/10.1080/00150190802427598>

25. Tareev B.M. Physics of dielectric materials. Moscow: Energoizdat; 1982. 320 p. (In Russ.)

26. Gao J.H., Li Q., Li Y.Y., Zhuo F.P., Yan Q.F., Cao W.W., Xi X.Q., Zhang Y.L., Chu X.C. Electric field induced phase transition and domain structure evolution in $(Pb, La)(Zr,Sn,Ti)O_3$ single crystal. *Appl. Phys. Lett.* 2015; 107(7): 072909. <https://doi.org/10.1063/1.4929463>

Информация об авторах / Information about the authors

Щеглова Анастасия Игоревна — магистрант; Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Кислова Инна Леонидовна — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния; Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3418-7929>, e-mail: inkis@mail.ru

Ильина Татьяна Сергеевна — младший научный сотрудник лаборатории Физики оксидных сегнетоэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Киселев Дмитрий Александрович — PhD, канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией Физики оксидных сегнетоэлектриков; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>, e-mail: dm.kiselev@misis.ru

Барabanова Екатерина Владимировна — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики; Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Иванова Александра Ивановна — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики; Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Anastasiya I. Shcheglova — Master of Science, Condensed Matter Physic Department; Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia

Inna L. Kislova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Condensed Matter Physic Department; Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3418-7929>, e-mail: inkis@mail.ru

Tatiana S. Iilina — Junior Researcher, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia

Dmitry A. Kiselev — Ph.D., Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics; National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>, e-mail: dm.kiselev@misis.ru

Ekaterina V. Barabanova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Applied Physics Department; Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia

Alexandra I. Ivanova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Applied Physics Department; Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia