

*Предлагаемый вниманию читателей нашего журнала обзор посвящен одному из интенсивно развиваемых разделов химии и физики твердого тела — мультиферроикам — классу материалов, в которых одновременно существуют хотя бы два из трех типов упорядочения — магнитное, электрическое или механическое. Рассмотрены структура и свойства известных однофазных мультиферроиков, выявлены их недостатки. На примере композиционных структур, характеризующихся значительным взаимодействием электрической и магнитной подсистем, показано, что они с успехом могут быть использованы для создания на их основе многофункциональных приборов следующего поколения. Анализ большого массива литературных данных, посвященных мультиферроикам, а также результаты авторов, полученные совместно с коллегами, свидетельствуют, что разработка этого класса материалов является одним из приоритетных направлений развития неорганической химии.*

УДК 546.02/.05

А.Г.Белоус, О.И.Вьюнов

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Рассмотрен класс твердых тел (мультиферроики), в которых одновременно существуют хотя бы два из трех типов упорядочения — магнитное, электрическое и механическое. Показано, что в однофазных материалах взаимодействие между подсистемами с различным упорядочением мало, в то время как в композиционных мультиферроиках оно значительно сильнее. Это делает перспективным использование композиционных мультиферроиков для разработки ряда приборов, в частности, датчиков и преобразователей магнитных полей.

### 1. Введение

При разработке функциональных материалов все больший научный интерес вызывают нелинейные системы, свойствами которых можно управлять с помощью внешних полей — электрического, магнитного, механического. Они находят широкое применение при создании перестраиваемых элементов связи, например, радиофильтров, твердотельных генераторов. К таким материалам относятся, в частности, системы, в которых спонтанно возникает поляризация, намагниченность или механические деформации. Особый интерес представляют мультиферроики — материалы, одновременно имеющие хотя бы два из трех параметров порядка — магнитный, электрический или механический, поскольку тогда управление их свойствами возможно одновременным воздействием нескольких внешних полей. Это может существенно расширить возможности нелинейных систем, а также приведет к возникновению новых свойств вследствие взаимо-

действия различных систем упорядочения. Именно поэтому важным направлением исследований в области химии и физики твердого тела является синтез и изучение свойств мультиферроиков.

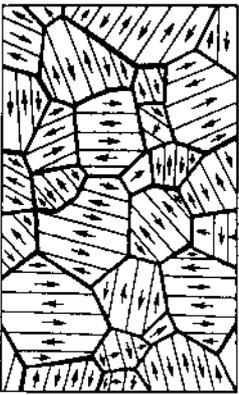
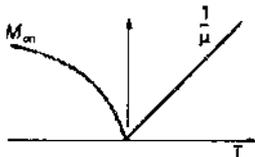
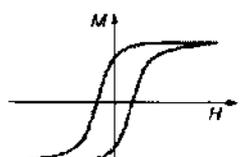
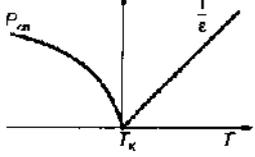
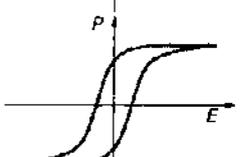
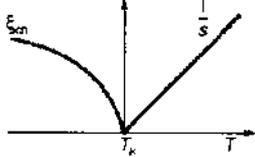
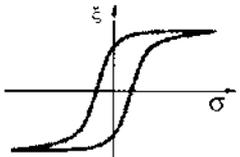
К настоящему времени синтезирован ряд однофазных систем, в которых проявляется одновременно спонтанное электрическое и магнитное упорядочение (сегнетомагнетики). Недостатком однофазных сегнетомагнетиков является то, что сегнетоэлектрические и магнитные свойства проявляются в них слабо и, к тому же, при разных температурах, а это существенно затрудняет применение таких материалов в технике.

В последнее десятилетие значительный прогресс достигнут при создании мультиферроиков на основе композиционных материалов. Однако для широкого практического применения предстоит выполнить значительный объем исследований в области химии и физики мультиферроиков. В данном обзоре рассмотрены некоторые результаты, относящиеся к проблемам

© А.Г.Белоус, О.И.Вьюнов, 2012

Т а б л и ц а 1

Типы спонтанного упорядочения в однофазных системах

Упорядочение	Состав системы	Общие свойства		
		Домены	Аномалия свойств	Гистерезис
Ферромагнитное (ferromagnetic)	$MFe_2O_4$ (M – Ni, Zn, Co, Mn, ...)			
Сегнето-электрическое (ferroelectric)	$BaTiO_3$ , $PbTiO_3$			
Сегнетоэластическое (ferroelastic)	$Pb_3(PO_4)_2$ , $KH_3(ScO_3)_2$			

П р и м е ч а н и е.  $M_{СП}$  — спонтанная намагниченность;  $P_{СП}$  — спонтанная поляризация;  $\xi_{СП}$  — спонтанная деформация;  $\mu$  — магнитная проницаемость;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость;  $\sigma$  — механическое напряжение.

создания однофазных и композиционных сегнетомагнетиков (в которых одновременно проявляется электрическое и магнитное упорядочение), а также приведены примеры их практического использования.

## 2. Мультиферроики на основе однофазных систем

Ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, несмотря на различную природу происходящих в них структурных фазовых переходов, демонстрируют целый ряд подобных свойств, а именно, возникновение доменов, аномалии физических свойств области фазовых переходов, наличие гистерезиса. Мультиферроики — это класс кристаллических твердых тел, в которых одновременно существуют хотя бы два из трех типов упорядочения — магнитное, электрическое и механическое (табл. 1) [1, 2]. Материалы, в которых одновременно проявляется магнитное и электрическое упорядочение, называются сегнетомагнетиками [3, 4]. Это означает, что появляется возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами сегнетомагнетиков и, наоборот, выполнять моду-

ляцию электрических свойств магнитным полем. Связь между электрической и магнитной подсистемой описывается магнитоэлектрическим (МЭ) эффектом.

Еще в 1916–1917 гг. С.А.Богуславский высказал предположение о возможности существования веществ, молекулы которых имеют одновременно электрические и магнитные дипольные моменты [5]. Наличие взаимного влияния электрической и магнитной подсистем в сегнетомагнетиках следует из термодинамической теории, которая для данных материалов впервые была создана Г.А.Смоленским [6] и развита Г.М.Недлиным [7]. Выражение для свободной энергии веществ можно представить как:

$$F(E, H) = F_0 + P_i^s E_i - M_i^s H_i = 1/2 \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - 1/2 \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \dots,$$

где  $E$  и  $H$  — электрическое и магнитное поле.

Тогда поляризацию можно записать следующим образом:

$$P_i(E, H) = - \frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j +$$

$$+ \beta_{ijk} E_i H_j + 1/2 \gamma_{ijk} E_j E_k \dots,$$

а намагниченность:

$$M_i(E, H) = - \frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \\ + \beta_{ijk} E_i H_j + 1/2 \gamma_{ijk} E_j E_k \dots,$$

где  $P_s$  и  $M_s$  — спонтанная поляризация и намагниченность;  $\epsilon_{ij}$  и  $\mu_{ij}$  — диэлектрическая и магнитная восприимчивость. Тензор  $\alpha_{ij}$ , соответствующий наведению поляризации магнитным полем или намагниченности электрическим, характеризует линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект. Он дополняется МЭ эффектом более высокого порядка, который описывается тензорами  $\beta_{ijk}$  и  $\gamma_{ijk}$ .

Большинство исследований по МЭ эффекту посвящено линейному эффекту. МЭ эффект допускается только для определенных классов магнитной симметрии [8].

Авторами [9] проведено термодинамическое рассмотрение сегнетоферромагнетика, кубического в параэлектрической-парамагнитной фазе, с учетом анизотропии. Показано, что при возникновении электрического (или магнитного) упорядочения магнитная (или электрическая) анизотропия становится одноосной и взаимодействие магнитной и электрической подсистем может рассматриваться как следствие электро- и магнитоупругости. Изменение электрической поляризации приводит к электрострикционной деформации, которая, в свою очередь, вызывает изменения намагниченности, и наоборот.

И.Е.Дзялошинский теоретически показал, что среди веществ с известной магнитной структурой МЭ эффект должен проявляться в антиферромагнетике  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , который относится к кристаллографической пространственной группе  $D_{3d}^6$ , с отличающимися от нуля компонентами МЭ тензора  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \neq 0$  и  $\alpha_{zz} \neq 0$  [10]. Д.Н.Астров, исследуя намагниченность монокристалла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  под действием электрического поля, подтвердил предсказания И.Е.Дзялошинского [11]. Величина компоненты МЭ тензора  $\alpha_{zz}$  составляла  $4.13 \text{ пс} \cdot \text{м}^{-1}$ , или  $4.13 \text{ Кл/А} \cdot \text{м}^{-1}$ . Частично величину линейного МЭ эффекта характеризуют с помощью МЭ коэффициента  $\alpha_E = E/H$ , который связан с компонентами МЭ тензора соотношением  $\alpha = \epsilon \cdot \epsilon_0 \alpha_E$ . Коэффициент  $\alpha_E$  в системе СИ выражают в  $\text{мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ . Пересчет

МЭ коэффициента, измеренного Д.Н. Астровым, в значение МЭ тензора дает величину  $\alpha_E = 20 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ .

Наблюдение МЭ эффекта Д.Н.Астровым в 1961 году вызвало повышенный интерес к данной тематике из-за возможности использования МЭ эффекта в технике. Первые железо- и никельсодержащие сегнетоэлектрические вещества с магнитным упорядочением были синтезированы Г.А.Смоленским и сотрудниками на основе материалов со структурой перовскита [12—14]. Дальнейшие исследования привели к обнаружению МЭ эффекта в некоторых борацитах [15], фосфатах, гранатовых пленках [4]. Синтезированы новые сегнетомагнитные материалы — ренийсодержащие [16] и со структурой гексагонального титаната бария [17]. Для синтеза сегнетомагнитных материалов необходимо вводить в состав достаточное количество “сегнетоактивных” и парамагнитных катионов (рис. 1) [18].

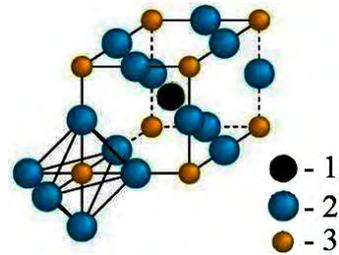


Рис. 1. Структура сегнетомагнитных материалов  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}$ : 1 — Pb; 2 — Fe, Nb, O; 3 — O.

Магнитная структура в оксидных системах возникает за счет косвенного обменного взаимодействия. При этом, например, в случае перовскитов, создаются оптимальные условия для косвенного обмена при размещении парамагнитных катионов в октаэдрах (что отвечает случаю  $180^\circ$  обмена). В табл. 2 приведены известные сегнетомагнитные материалы.

Многочисленные исследования показали, что в однофазных системах сегнетоэлектрические и магнитные свойства проявляются слабо и в различных температурных диапазонах. Поэтому в однофазных системах магнитоэлектрический эффект незначительный и обнаруживается при низких температурах, что существенно ограничивает возможности практического использования сегнетомагнетиков на основе однофазных систем.

Т а б л и ц а 2

## Известные сегнетомагнитные материалы [19]

Соединение	Свойства*	$T_{КЕ}$ , °С	$T_{КМ}$ , °С
$\text{BiFeO}_3$	сэ – афм	850	375
$\text{BiMnO}_3$	асэ – афм	500	-170
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$	сэ – афм	-40	-140
$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	асэ – афм	20	-262
$\text{Pb}_2\text{CoReO}_6$	асэ – афм	130	-200
$\text{Pb}_2\text{MnReO}_6$	ас – афм	95	-150
$\text{Ba}_2\text{FeSbO}_6^{**}$	асэ – афм	300	-261

\* сэ — Сегнетоэлектрик, асэ — антисегнетоэлектрик, афм — антиферромагнетик; \*\* данные работы [20].

В основном эти недостатки вызваны тем, что в однофазных сегнетомагнитных материалах существует противодействие между природой возникновения сегнетоэлектрических свойств (которое сопровождается стремлением к заполнению  $d$ -орбиталей атомов, находящихся в кислородных октаэдрах, приводящее к их смещению с центральных позиций) и образованием магнитных моментов (которое является результатом частично незаполненных  $d$ -орбиталей) [21].

Значительный интерес, проявляемый к МЭ материалам, объясняется рядом факторов. Во-первых, в 2000 году Н.А.Хилл (в настоящее время Н.А.Спалдин) опубликовала теоретическую работу [22], в которой рассмотрены условия существования совместно сегнетоэлектрических и ферромагнитных свойств. В частности, она показала, что это состояние может наблюдаться крайне редко. Во-вторых, было разработано новое оборудование как для синтеза (получение эпитаксиальных слоев), так и для исследования (электронная микроскопия высокого разрешения). В-третьих, ведется активный поиск эффективных материалов для записи и хранения информации, и магнитоэлектрические материалы в этом плане могут представлять определенный интерес. Все это дало новый импульс к развитию исследований мультиферроиков.

Автором работы [22] высказано предположение, что намагниченность и поляризация могут независимо записывать информацию в мультиферроиках. Наличие связи между магнитной и электрической подсистемой в сегнето-

электриках может в принципе позволить электрическую запись и магнитное чтение. Предлагается привлекательным использовать сегнетоэлектрическую оперативную память (FeRAM) и магнитное хранение данных, избегая проблем, связанных с чтением FeRAM и созданием больших локальных магнитных полей, необходимых для записи информации. В этой связи МЭ материалы могут представлять значительный интерес для записи и хранения информации, но для этого необходимо повысить величины МЭ эффекта. Как показывают результаты исследований последних лет, МЭ эффект в композиционных структурах существенно выше по сравнению с однофазными сегнетомагнетиками. Поэтому сегодня наблюдается возрождение интереса к исследованию МЭ эффекта.

### 3. Мультиферроики на основе композиционных систем

Физические свойства структур, формирующихся из двух или более однофазных материалов, определяются свойствами составляющих, а также взаимодействием между ними. Выделяют три класса свойств [23]: суммарные, которые обуславливаются долей составляющих фаз (аддитивный эффект); пропорциональные, когда величина эффекта больше для композита, чем для отдельных его составляющих материалов (синергетический эффект); умноженные — свойства присутствуют в композите, но отсутствуют в составляющих его материалах (системный эффект). МЭ эффект в композитах может появляться в результате умножения свойств, в то время как в отдельных фазах, составляющих композит, он отсутствует. Это достигается комбинированием магнитоэлектрической и пьезоэлектрической составляющих (рис. 2). Магнитное поле, приложенное к композиту, наводит деформацию в магнитоэлектрической составляющей, которая передается пьезоэлектрической составляющей, где преобразуется в диэлектрическую поляризацию.

Композиты, обладающие МЭ эффектом, можно разделить на два класса, исходя из общей идеологии их изготовления. К первому относятся объемные композиты, а ко второму — композиционные (многослойные) системы. Исследования по созданию МЭ композитов впервые были выполнены в Philips Laboratory [24—28].

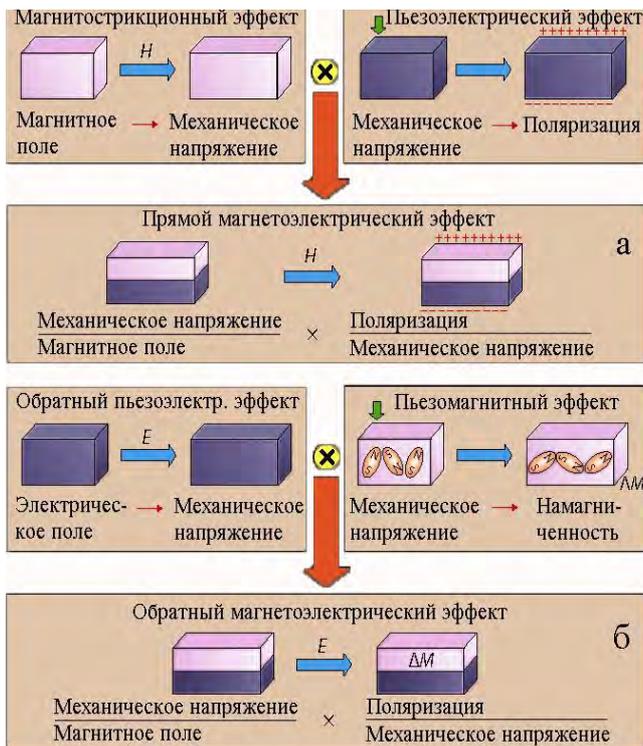


Рис. 2. Схематическое изображение композитных систем, состоящих из магнитных и сегнетоэлектрических слоев [29]. Прямой (а) и обратный (б) магнетоэлектрический эффект.

Для создания объемных МЭ композитов смешивают два типа материалов, а именно, ферромагнитный, характеризующийся высокой магнитострикцией, и пьезоматериал [29]. В качестве ферромагнитной фазы, например, используют ферромагнитные материалы шпинельной структуры ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [25], а также пьезоматериалы на основе твердых растворов  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ . При этом может наблюдаться химическое взаимодействие между фазами, что отрицательно сказывается на величине МЭ эффекта. Кроме того, необходимо, чтобы электрическое сопротивление композита было высоким, что позволило бы осуществлять поляризацию пьезоэлектрической фазы и предотвращало бы образование вихревых токов при приложении переменного поля.

Некоторые трудности, характерные для объемных материалов, можно частично устранить, используя пленочные композиционные структуры, впервые предложенные в работах [25, 26]. Было показано [30], что для многослойной структуры, содержащей последовательно соединенные

10 слоев никелевого феррита толщиной 20 мкм и 9 слоев ЦТС толщиной 10 мкм, отожженных при 1400—1500 °С, величина МЭ коэффициента достигала  $1500 \text{ мВ}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{Э}^{-1}$ . Авторами [30] также отмечено, что для достижения максимального МЭ коэффициента толщина магнитного слоя должна быть примерно в 2 раза больше, чем толщина пьезоэлектрического слоя.

Самый большой МЭ коэффициент отмечен в работе [31] и составил  $4.68 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{Э}^{-1}$ , что превышает наибольшее значение для объемных композитов более чем в 36 раз. Результат получен на трехслойной структуре, состоящей из дисков ЦТС (цирконат-титанат свинца  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ) толщиной 0.5 мм, которые находятся между дисками Терфенола-Д (интерметаллическое соединение  $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$ ) толщиной 1 мм. Однако Терфенол-Д дорогой, токсичный, имеет низкую механическую прочность и плохо обрабатывается, поэтому активно исследуются другие типы материалов, например, Галфенол (интерметаллическое соединение  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ ) [32]. Следует отметить, что по сравнению с объемными композитами в многослойных структурах удается избежать влияния химического взаимодействия между магнитной и пьезоэлектрической фазами, которое может наблюдаться во время спекания. Кроме того, таким образом устраняется проблема перколяции проводящих слоев за счет разделения магнитострикционной и пьезоэлектрической составляющей.

На сегодняшний день композиты, обладающие МЭ эффектом, разделяют на два класса — объемные и многослойные. Они представляют собой 3 типа магнетоэлектрических наноструктур: вертикальные гетероструктуры, горизонтальные гетероструктуры, твердые (объемные) нанокompозиты [29].

Как показывают результаты исследований, для получения значительного МЭ отклика в композиционных структурах необходимо выбирать материалы с наибольшей магнитострикцией и пьезоэлектрическим коэффициентом. Высокая магнитострикция обнаружена, например, в материалах на основе интерметаллидов (Терфенол-Д ( $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$ ),  $\text{TbCo}$  и т.д.), а высокие пьезокоэффициенты наблюдаются в ЦТС ( $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ) и в PMN-PT ( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\cdot\text{PbTiO}_3$ ).

Связь между магнитным и пьезоэлектрическим слоем характеризуется коэффициентом ме-

ханической связи  $k$ , сильно зависящим от выбранного материала. Для пьезоэлектрика на основе  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  механическая связь с  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  низкая ( $k \leq 0.1$ ), в то время как для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  коэффициент связи достигает почти идеального значения ( $k = 1$ ) [33, 34]. Добавка цинка в феррит повышает коэффициент связи. Магнитострикция частично связана с движением доменных стенок. Поэтому магнитомягкие материалы с высокой магнитной проницаемостью и низкой магнитной анизотропией, в которых магнитные доменные стенки могут легко двигаться, способствуют получению большего значения  $k$ . Среди ферритов этим критериям соответствует  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , легированный цинком [35].

Несмотря на то, что манганиты редкоземельных и щелочных металлов со структурой перовскита (например,  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ ) не обеспечивают в паре с пьезоматериалом на основе  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  высокий коэффициент магнитоэлектрической связи, многослойные системы с участием  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  представляют научно-практический интерес. Показано, что пленка  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ , нанесенная на  $\text{BaTiO}_3$ , чувствительна к фазовым переходам, происходящим в  $\text{BaTiO}_3$  при изменении температуры [36—38]. Более того, установлено, что эпитаксиальная пленка  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ , нанесенная на монокристалл  $\text{BaTiO}_3$ , "чувствует" поворот доменов в  $\text{BaTiO}_3$ , который наблюдается при подаче электрического напряжения. Фактически определено, что переключение доменов ( $180^\circ \rightarrow 90^\circ$ ) в  $\text{BaTiO}_3$  вызывает в  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  локальные напряжения, магнитную анизотропию и, таким образом, намагниченность. Этот эффект может быть использован при создании систем записи. Подобный эффект в более мягких условиях наблюдали при нанесении эпитаксиальной пленки  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  на монокристалл  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$  [39].

В настоящее время проводятся активные исследования по созданию и изучению свойств мультиферроиков, направленные как на синтез объемных композитных структур, так и многослойных систем. Основное внимание уделяется улучшению свойств составляющих фаз мультиферроиков (пьезоэлектрики, ферромагнетики), а также разработке высокоэффективных композиционных и многослойных структур, которые обеспечивали бы получение технически важных параметров.

### 3.1. Пути повышения свойств пьезоматериалов, используемых для создания мультиферроиков

Наибольшее распространение сейчас получили пьезоматериалы на основе твердых растворов  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT), которые начали активно исследоваться в 1950-х годах после работ Ж.Ширане с коллегами [40—42]. Высокие электрофизические свойства, в частности пьезокоэффициенты (пьезокоэффициент  $d_{33} = 400\text{—}690$   $\text{Pc/N}$ , электромеханический коэффициент  $K_{33} = 0.64\text{—}0.79$ ), более чем на порядок превышающие значения для кварца, стали основой для широкого использования этих материалов в электромеханических устройствах, гидролокаторах, ультразвуковых генераторах и т.п. [43]. Фазовая диаграмма твердых растворов на основе PZT была описана в 1971 году Б.Яффе с коллегами [44]. При высокой температуре ( $>600$  К) материалы системы PZT кристаллизуются в структуре кубического перовскита. При понижении температуры имеет место фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу. При комнатной температуре материалы системы PZT, обогащенные титаном, кристаллизуются в тетрагональной сингонии, в то время как материалы, обогащенные цирконием, — в ромбоэдрической сингонии. Максимальные пьезосвойства наблюдаются вблизи  $x=0.5$ , на границе, разделяющей ромбоэдрическую и тетрагональную области (морфотропная граница). Недостатком пьезоматериалов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с точки зрения создания на их основе мультиферроиков являются относительно невысокие значения пьезокоэффициентов.

В 1980-х годах Дж.Кувата с сотрудниками обнаружили экстремально высокие пьезосвойства в монокристаллах состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , которые можно представить в виде  $(1-x)\text{Pb}[\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PZN— $x$ PT), в направлении  $\langle 001 \rangle$  [45], хотя полярным направлением является  $\langle 111 \rangle$ . Позже Т.Шрут и соавторы подобные свойства выявили в монокристаллах  $\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PMN— $x$ PT) [46]. Эти материалы характеризуются высокими пьезоэлектрическим ( $d_{33} > 2500$   $\text{Pc/N}$ ) и электромеханическим коэффициентами ( $K_{33} > 94\%$ ), высоким уровнем деформации (0.6 %) с минимальным гистерезисом с деформацией до 1.7 % [47]. На практике, как правило, объемные пьезоматериалы используются в поликристаллическом виде

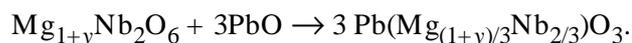
(керамика). Исследования поликристаллических образцов системы  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  (PZN— $x$ PT) показали, что при  $x \leq 0.075$  доминирует электрострикционный механизм, тогда как при  $x > 0.075$  основной вклад в электромеханическую деформацию образцов вносит пьезоэлектрический эффект [48]. Главным недостатком поликристаллических материалов PZN— $x$ PT и PMN— $x$ PT по отношению к их монокристаллическим аналогам являются относительно низкие пьезосвойства, которые практически не превышают свойства пьезоматериалов на основе PZT.

При синтезе поликристаллических  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{TiO}_3$ ,  $\text{PbZr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  часто появляется дополнительная пироклорная фаза, которая существенно ухудшает пьезосвойства [49]. Для предотвращения появления пироклорной фазы используют различные пути. Например, при получении  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  предварительно синтезируют  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  (метод Шварца—Шрута [49]), который на следующей стадии синтеза реагирует со свинецсодержащими реагентами, взятыми в необходимых количествах. В работе [50] для предотвращения появления пироклорной фазы при синтезе материалов системы  $(1-x)\text{PMN} - x\text{PT}$  добавляли 15.5 % мас.  $\text{MgO}$  и 2 % мас.  $\text{PbO}$  свыше стехиометрического количества. Однако, как показано авторами [51], фаза  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  нестабильна в широком интервале температур. Соответственно, предварительный синтез  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  [49], как и добавка сверхстехиометрического количества  $\text{MgO}$  и  $\text{PbO}$  [50] при синтезе поликристаллического  $(1-x)\text{PMN} - x\text{PT}$ , не гарантирует отсутствия пироклорной фазы в конечном продукте и, следовательно, не препятствует ухудшению электрофизических (пьезоэлектрических) параметров.

Недавно нами установлено, что на структуру и свойства  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  (структура колумбита), который применяют как исходный реагент при синтезе твердых растворов  $(1-x)\text{PMN} - x\text{PT}$ , существенное влияние оказывают незначительные отклонения от стехиометрии [52]. Показано, что нестехиометрический  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  обладает более высокими значениями электрической добротности в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне по сравнению со стехиометрическим.

С целью выяснения влияния условий синтеза на свойства твердых растворов системы  $(1-$

$x)\text{PMN} - x\text{PT}$  на первом этапе получен  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN). Для этого нами синтезированы ниобаты магния  $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $y = 0, 0.01, 0.01, 0.03$ ) в интервале значений  $y$ , где образуется однофазный продукт. Синтез магний-ниобата свинца осуществляли, используя  $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$  с различным содержанием магния и оксидом свинца, согласно схеме:



Проведенные исследования показали, что при термообработке в интервале  $750 - 800^\circ\text{C}$  образуется структура перовскита с небольшой примесью дополнительной фазы пироклора ( $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ). Керамические образцы  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  с удельной плотностью  $94 - 98$  были получены при температуре обжига  $1180 - 1200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в свинецсодержащей засыпке. При использовании в качестве исходного реагента  $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , где  $y = 0.01$ , керамика практически не содержит пироклорной фазы. В то время как при  $y = 0$  и, особенно,  $y = 0.03$  наблюдается заметное количество пироклорной фазы. Поэтому в дальнейшем при синтезе твердых растворов  $(1-x)\text{PMN} - x\text{PT}$  в качестве исходного реагента использовали фазу колумбита  $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , где  $y = 0.01$  [53].

Согласно рентгенографическим исследованиям, твердые растворы  $(1-x)\text{PMN} - x\text{PT}$  в интервале температур  $700 - 1100^\circ\text{C}$  не образуются, если в качестве исходных реагентов применять предварительно синтезированный магний-ниобат свинца и титанат свинца ( $\text{PbTiO}_3$ ). В этом случае образуется механическая смесь исходных реагентов и появляется пироклорная фаза ( $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ). Также не наблюдалось образования твердых растворов  $(1-x)\text{PMN} - x\text{PT}$ , если в качестве исходных реагентов использовали  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbO}$  или  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , взятые в необходимых соотношениях. В то же время однофазные твердые растворы  $(1-x)\text{PMN} - x\text{PT}$  удалось получить уже при температуре  $720 - 800^\circ\text{C}$ , когда исходными реагентами были взяты  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  и предварительно синтезированный  $\text{Mg}_{1.01}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (структура колумбита). Температуры спекания керамических образцов системы  $(1-x)\text{PMN} - x\text{PT}$ , где  $x$  изменяется от 0 до 0.30, находились в пределах  $1140 - 1220^\circ\text{C}$  и понижались с увеличением значения  $x$ .

Ряд авторов указывает, что симметрия чис-

Т а б л и ц а 3

Параметры элементарной ячейки, координаты ионов и заселенность ионных позиций керамики  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

Параметры	Монокристалл	Метод твердофазных реакций				Горячее прес- сование
	$x=0$	$x=0$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.30$	$x=0.30$
Параметры элементарной ячейки						
$a$ , Å	5.7194(3)	5.7207(4)	5.7144(2)	5.7073(6)	5.6845(5)	5.6940(4)
$c$ , Å	7.0101(7)	7.0050(9)	6.9992(5)	6.9880(9)	6.9595(4)	6.9601(8)
$V$ , Å <sup>3</sup>	198.59(3)	198.54(4)	197.93(2)	197.14(5)	194.76(3)	195.43(4)
Координаты ионов*						
Mg/Nb/Ti:z/c	0.478(2)	0.492(2)	0.488(2)	0.484(4)	0.474(5)	0.479(5)
O: $x/a$	0.158(6)	0.171(5)	0.184(2)	0.194(1)	0.214(3)	0.209(4)
O: $z/c$	0.348(5)	0.343(1)	0.348(6)	0.351(6)	0.357(5)	0.353(6)
Заселенности позиций						
Mg	0.333	0.333	0.317	0.303	0.256	0.256
Nb	0.667	0.667	0.635	0.606	0.513	0.513
Ti	0.000	0.000	0.048	0.091	0.231	0.231
Pb	0.940(5)	0.928(3)	0.931(4)	0.940(4)	0.950(9)	0.99(3)
O	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Фактор достоверности						
$R_B$ , %	5.34	7.70	4.45	4.96	5.07	7.5
$R_f$ , %	4.65	5.37	4.43	4.19	4.55	7.8
Сегнетоэлектрический сдвиг**						
$\delta_{\text{Pb-O}}$ , Å	0.103	0.068	0.103	0.123	0.165	0.137
$\delta_{\text{Mg/Nb/Ti-O}}$ , Å	0.257	0.124	0.187	0.235	0.346	0.283

\* Позиции и координаты ионов в структуре  $R3m$ : Pb  $3a$  (0,0, $z$ ),  $z_{\text{Pb}}=0$ ; Mg/Nb/Ti  $3a$  (0,0, $z$ ); O  $9b$  ( $x,-x,z$ );  
\*\* сегнетоэлектрический сдвиг определяли как смещение катионов из центров масс кислородных октаэдров.

того PMN и  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  при малых содержаниях  $\text{PbTiO}_3$  является кубической [54–56], поскольку точка Кюри для них находится ниже комнатной температуры. Однако из-за размытости фазового перехода предполагается, что данные материалы не обязательно находятся в параэлектрической фазе при комнатной температуре и их симметрия является более низкой, в частности, орторомбической [57] и ромбоэдрической [58]. Считалось, что такие типы симметрии не являются макроскопическими, а существуют лишь в виде отдельных микрообластей, включенных в кубическую матрицу. Наиболее вероятной представляется ромбоэдрическая симметрия, поскольку она подтверждена экспериментально для твердых растворов  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  с содержанием  $\text{PbTiO}_3$  от 30 до 32.5 % [59].

Однако для меньших содержаний PT симметрия оставалась неясной. В работе [58] было впервые показано, что пространственная группа  $R3m$  наиболее точно описывает полученные результаты нейтронографии для PMN при комнатной температуре.

В табл. 3 приведены данные о параметрах элементарной ячейки, координатах ионов и заселенности ионных позиций синтезированных нами керамических образцов  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  с  $x=0, 0.05, 0.10$  и  $0.30$  в предположении, что их симметрия является ромбоэдрической. Полученные значения R-факторов Брэгга для кубической симметрии (пр.гр.  $Pm-3m$ ) в 1.5–2 раза больше, чем для ромбоэдрической (пр.гр.  $R3m$ ) при всех исследованных значениях  $x$ . Таким образом, ромбоэдрическая симметрия является наи-

более подходящей для описания полученных нами экспериментальных данных. Это свидетельствует о том, что твердые растворы  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  обладают при комнатной температуре макроскопической ромбоэдрической симметрией [53].

Еще одним подтверждением наличия ромбоэдрической симметрии является смещение позиций ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Так, если бы симметрия была кубической, то в пространственной группе  $R\bar{3}m$  кислород находился бы в позициях  $x/a=0.16667$ ,  $z/c=0.33333$ . Однако, как видно из табл. 3, они сильно смещены из этого положения (более чем на несколько стандартных отклонений) и смещение возрастает с увеличением содержания  $\text{PbTiO}_3$ . Это указывает на искажение кислородного октаэдра, что не характерно для кубической симметрии. Дополнительным подтверждением ромбической симметрии является смещение ионов Mg, Nb, Ti, находящихся в одной кристаллографической позиции, от характерного для кубического  $z/c=0.5$  на несколько стандартных отклонений, которое растет с увеличением содержания  $\text{PbTiO}_3$ . При увеличении  $x$  от 0 до 0.3 параметры элементарной ячейки монотонно уменьшаются, а позиции атомов меняются линейно. Ко всей области исследованных значений  $x$  (0.1–0.3) применимо правило Вегарда. Эти факты указывают на то, что симметрия твердых растворов  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  при малых значениях  $x$  описывается пространственной группой  $R\bar{3}m$ .

Рентгеновский полнопрофильный анализ показал, что с увеличением  $x$  заселенность позиций свинца возрастает. Это может свидетельствовать об уменьшении потерь свинца в результате снижения температуры спекания. Анализ смещения катионов из центров масс кислородных октаэдров (сегнетоэлектрическое смещение) с использованием результатов работы [60] позволяет сделать вывод, что с увеличением  $x$  поляризация в направлении  $\langle 111 \rangle$  увеличивается.

Исследование свойств керамики состава  $0.7\text{PMN}-0.3\text{PT}$  показало, что получение материалов, в которых отсутствует пироклорная фаза, не обеспечивает высокие значения пьезоэлектрических параметров (коэффициенты связи и пьезомодули соответственно равны:  $k_p=0.54$ ;  $k_{31}=0.32$ ;  $k_{33}=0.65$ ;  $d_{31}=196$  пКл/Н;  $d_{33}=600$  пКл/Н) [53]. Поэтому в последнее время исследуют возможность повышения пьезоэлектрических коэффициентов в керамике за счет формирования текстур

[61, 62], которые представляют собой ориентированную определенным образом в пространстве совокупность пьезоэлектрических кристаллов.

При спекании керамики по обычной керамической технологии преимущественная ориентация (текстурирование) для соединений с гексагональной симметрией элементарной ячейки может достигать 30%. Дальнейшее повышение степени преимущественной ориентации возможно при использовании специальных методов.

Одним из относительно простых технологических приемов получения текстурированной керамики и пленок является введение в исходную мелкокристаллическую шихту искусственных центров образования и роста фазы ("seeding"). Затравки, как правило, помещают на верхнюю часть плотной заготовки (таблетки или стержня) и проводят цикл плавления—кристаллизации с применением температурного градиента или движением вдоль образца высокотемпературной зоны. В этом случае формируются гигантские псевдомонокристаллические зерна, иногда сопоставимые с размером самого образца.

Введение множественных ориентированных затравок, анизотропно распределенных в объеме образца и необходимых для создания соответствующей текстуры, к сожалению, является технологически достаточно сложным процессом. Выходом из ситуации может быть изготовление ориентированных толстых пленок, которые после сушки режут на ленты, складывают одну на другую, прессуют и обжигают. Для получения ориентированных толстых пленок используют метод прокатки/литья лент (tape casting), основы которого детально описаны в работе [63]. Ориентация затравок при таком способе нанесения происходит за счет создания потока вещества. По этому методу можно получать керамику с высокой степенью текстурирования. В частности, показано, что текстурированная керамика на основе  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  с высокой степенью текстурирования ( $>0.8$ ) вдоль направления  $\langle 001 \rangle$  обладает существенно более высокими пьезоэлектрическими коэффициентами ( $d_{33} \sim 1200-1400$  рС/Н) по сравнению с обычной керамикой (рис. 3, табл. 4) [64, 65].

Очевидно, что создание текстурированных пьезоматериалов является наиболее перспективным направлением, которое позволяет получать поликристаллические системы с уникально

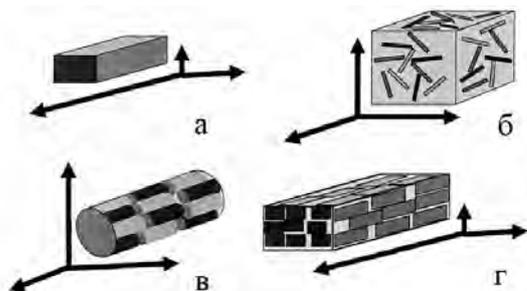


Рис. 3. Типы текстурированных структур [65]: монокристалл (а), керамика с анизотропными частицами (б), нитевидная текстура (в), пластинчатая текстура (г).

Т а б л и ц а 4

**Пьезоэлектрические коэффициенты нетекстурированного и текстурированного PMN-32.5PT, приготовленного при различных условиях [65]**

SrTiO <sub>3</sub> , % об.	Избыток PbO	d <sub>33</sub> , кВ/см		τ*, ч
		10	15	
0	0	580	730	10
3	3	990	1180	10
5	0	1200	1500	10
5	0	1310	1660	50

\* τ — Время спекания.

высокими значениями пьезокоэффициентов. Текстурированные пьезоматериалы, особенно в виде толстых пленок, представляют значительный интерес для использования в мультиферроиках.

### 3.2. Пути повышения свойств (La,Sr)MnO<sub>3</sub> для применения его в мультиферроиках

Как было показано ранее, хотя манганиты редкоземельных и щелочно-земельных материалов со структурой перовскита ((La,Sr)MnO<sub>3</sub> например) не обеспечивают в паре с пьезоматериалом высокий коэффициент магнитоэлектрической связи, их использование в многослойных системах представляет научный интерес. Это объясняется высокой чувствительностью свойств (La,Sr)MnO<sub>3</sub> к воздействию внешних полей, в частности, деформаций. Кроме того, замеченные манганиты со структурой перовскита R<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (R — редкоземельный ион (La, Pr, Nd ...), M — ион щелочно-земельного или щелочного элемента (Ca, Sr, Ba, Na, K, ...) при-

влекают к себе внимание из-за возникновения у них эффекта колоссального магнитосопротивления [66—68]. Именно благодаря этому эффекту манганитовые соединения рассматривают как перспективные материалы для разработки нового поколения магнитных устройств считывания информации [66, 69]. В кислородной атмосфере они являются химически стабильными как при низких, так и при высоких температурах; характеризуются высокой активностью. Их свойства существенно зависят от методики приготовления. Поэтому значительный научный и практический интерес представляет как синтез слабоагломерированных наночастиц (La,Sr)MnO<sub>3</sub>, которые могли бы использоваться при получении толстых ферромагнитных пленок методом трафаретной печати (screen printing), так и повышение эффекта колоссального магнитосопротивления за счет влияния на обменное взаимодействие путем частичного изо- и гетеро валентного замещения в катионных подрешетках.

При получении (La,Sr)MnO<sub>3</sub> методом твердофазных реакций [70, 71] и осаждением из ра-

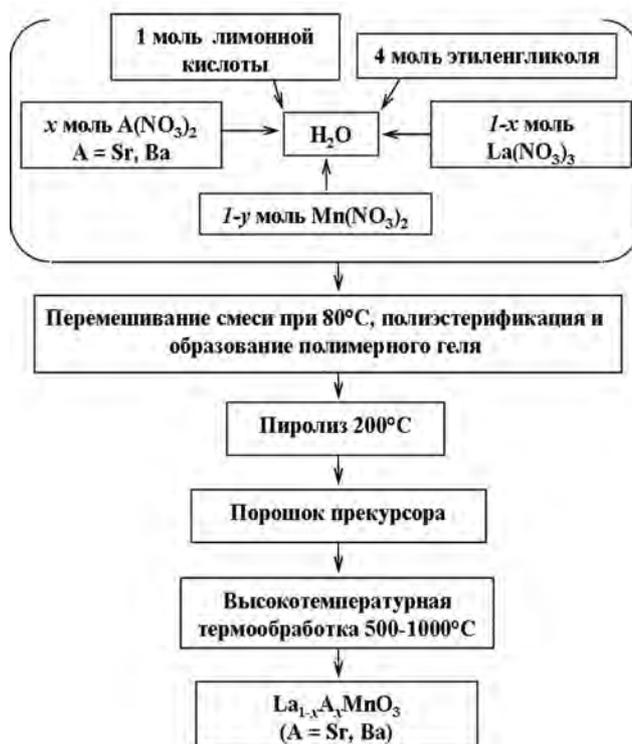


Рис. 4. Схема золь–гель синтеза твердых растворов La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Sr, Ba).

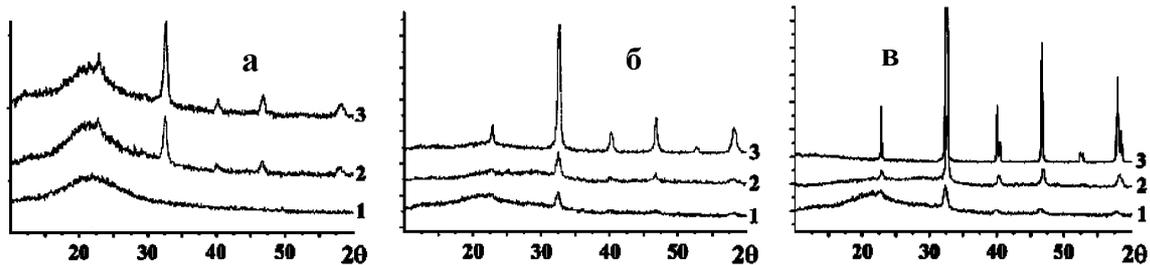
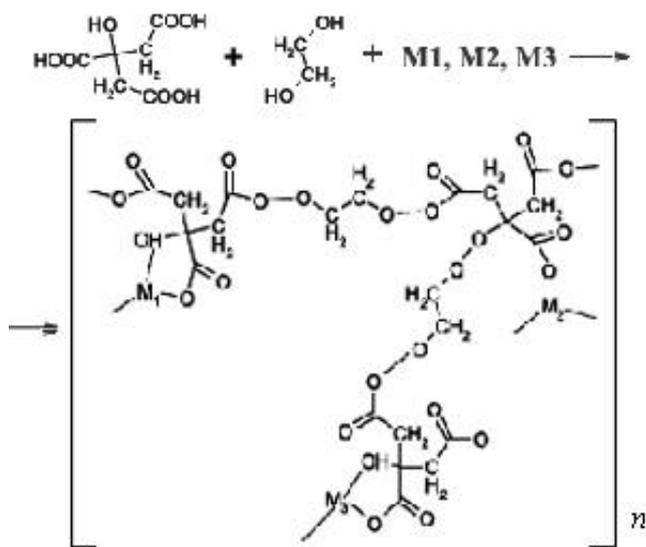


Рис. 5. Рентгенограмма прекурсора образца  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  после термообработки при различных температурах: 400 (1), 600 (2) и 800 °C (3). pH геля 1.5 (а), 6 (б) и 9 (в).

створов [72, 73] однофазная структура образуется при высоких температурах ( $T > 1000$  °C), что делает невозможным применение этих методов для синтеза наночастиц. Поэтому нами исследовалась возможность синтеза кристаллических наночастиц  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  золь-гель методом. Синтез проводили в соответствии со схемой, представленной на рис. 4 и описанной в работе [70].

Добавление гелеобразующих агентов к растворам солей металлов и последующее нагревание полученного раствора приводит к образованию гетероядерных комплексов металлов с лимонной кислотой и полимеризации лимонной кислоты с этиленгликолем по реакции [74 75,]:



Полимеризацию геля проводили при различных значениях pH. Для контроля pH в результирующий гель был добавлен раствор аммиака, а затем раствор выпаривали, чтобы сформировать прекурсор порошка.

На рис. 5 и 6 показаны рентгенограммы порошковой дифракции и фотографии электронной микроскопии порошков, приготовленных при разных pH геля и температурах термообработки.

Рентгенограмма прекурсора, синтезированного из кислого раствора (pH 1.5), при 400 °C (рис. 5) содержит только широкое гало в диапазоне  $2\theta = 20\text{—}25^\circ$ , которое указывает на его аморфное состояние. Термообработка при температурах выше 500—600 °C приводит к кристаллизации образца. Согласно результатам электронной дифракции, порошок представляет собой смесь аморфных и кристаллических частиц (рис. 6). Кристаллические частицы имеют размер 20—50 нм и образуют плотные агломераты размером 500—2000 нм. Аморфные частицы находятся в агломератах. Результаты электронной дифракции и рентгенографии показывают, что аморфные частицы состоят из углерода, который не окисляется при пиролизе геля.

Рентгенограммы образцов, полученных при pH геля 6 (рис. 5, б) после термообработки при 400 °C, также свидетельствуют о присутствии аморфных и кристаллических частиц. Однако содержание кристаллической фазы выше, в отличие от образцов, синтезированных при pH геля 1.5. Более того, после термообработки при 800 °C образец является однофазным, но наблюдается небольшое уширение пиков. Образцы  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , синтезированные при pH 6 и после термообработки при 800 °C, содержат агломераты (рис. 6, б). Эти агломераты состоят из более мелких агрегатов, которые образованы наночастицами с размером зерна 50—70 нм.

На рентгенограммах образцов, полученных при pH геля 9 (рис. 5, в), после термообработки наблюдаются только кристаллические частицы. Рентгеновские пики узкие, что указывает на вы-

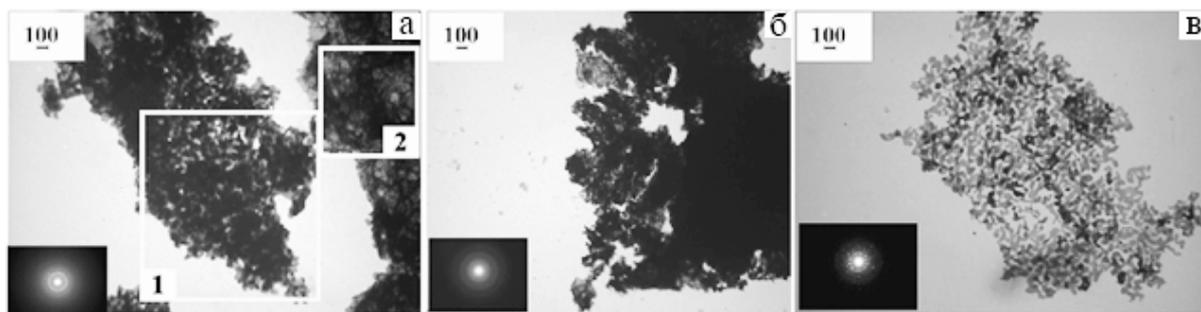


Рис. 6. Электронные микрофотографии образцов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , синтезированных при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. pH геля 1.5 (а), 6 (б) и 9 (в). Порошок (а) содержит кристаллическую (1) и аморфную частицы (2).

сокую степень кристалличности образца. Порошки состоят из “мягких” агломератов с рыхлой структурой, частицы имеют размер  $40\text{--}50$  нм (рис. 6). В работах [76, 77] влияние pH объясняется следующими факторами. В случае кислого раствора (pH 1.5) образуются комплексы металлов с лимонной кислотой, а затем происходит полимеризация с этиленгликолем. В случае щелочного раствора (pH 9) образуются гидроксиды металлов и затем они связываются с полимерным гелем водородными связями.

В табл. 5 представлен фазовый состав при разной температуре, который наблюдали при синтезе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$ , используя различные методы. Как видно из таблицы, применение золь-гель метода обеспечивает получение кристаллических наночастиц с однофазной структурой перовскита при достаточно низкой температуре ( $870\text{ K}$ ). Этот метод использован при синтезе наночастиц  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  и толстых пленок на их основе.

Свойства манганитов структурного типа  $\text{ABO}_3$  определяются несколькими параметрами: уровнем легирования, средним размером катионов А, их степенью разупорядочения и валентным состоянием катионов в подрешетке В. Установлено, что даже небольшие деформации элементарной перовскитной ячейки (то есть увеличение длины связи  $\text{Mn}\text{--}\text{O}$  или уменьшение угла  $\text{Mn}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mn}$ ) существенно изменяют свойства материала [78—81]. Также показано, что ферромагнитный двойной обмен максимален вблизи  $x = 1/3$  и при значении среднего ионного радиуса  $\langle r_A \rangle \approx 1.24 \text{ \AA}$ . Отклонение  $\langle r_A \rangle$  от оптимального значения приводит к росту искажения кристаллографической структуры. Исходя из

этого, отклонение угла  $\text{Mn}^{3+}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mn}^{4+}$  от  $180^\circ$  в сторону меньших значений ослабляет ферромагнетизм и увеличивает тенденцию к локализации носителей заряда. Эффект, вызванный изменением  $\langle r_A \rangle$ , довольно сильно меняет электрическое сопротивление и магнитное состояние.

Влиять как на структурные изменения в  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ , так и на величину обменного взаимодействия в  $\text{Mn}^{3+}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mn}^{4+}$  можно замещениями и в подрешетке марганца, и в подрешетке лантана. Имеются данные о замещении ионов марганца как магнитными ( $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  ...), так и не магнитными ( $\text{Ge}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$  ...) элементами [82—85]. Показано, что замещение марганца медью не только ослабляет так называемый двойной обмен между ионами марганца [83], но и меняет всю систему конкурирующих взаимодействий в манганитах. В то же время ионы железа могут значительно изменить магнитные, электрические и магниторезистивные свойства, хотя и не участвуют в двойном обмене [86]. Ионы хрома смещают фазовый переход до комнатной температуры, вызывая переход из анти- в ферромагнитное состояние [87]. Ионы титана сильно уменьшают спонтанную намагниченность и точки Кюри [88]. Однако имеющиеся литературные результаты трудно анализировать, как и предсказывать свойства легированных манганитов, потому что отсутствуют сведения о степени окисления ионов, участвующих в замещении. Кроме того, имеющиеся немногочисленные данные о степени окисления ионов противоречивы [83, 85, 89]. Потому нами было проведено изучение влияния замещений в подрешетке марганца  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  на электрофизические свойства и на степень окисления ионов, участвующих в замещениях.

Т а б л и ц а 5

Фазовый состав порошков манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  в зависимости от метода синтеза\*

T, K	Метод твердофазных реакций	Осаждение из растворов	Золь-гель метод
870	$\text{Mn}_2\text{O}_3(100)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(78)$ , $\text{SrCO}_3(57)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(32)**$ , $\text{SrO}(32)$ , $\text{P}(8)$ , $\text{SrMnO}_3(8)$	$\text{P}(100)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(44)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_5(32)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_4(16)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(14)$ , $\text{SrCO}_3(3)$	$\text{P}(100)$
970	$\text{Mn}_2\text{O}_3(100)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(78)$ , $\text{SrCO}_3(57)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(32)**$ , $\text{SrO}(32)$ , $\text{P}(8)$ , $\text{SrMnO}_3(8)$	$\text{P}(100)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(44)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_5(32)$ , $\text{Sr}_2\text{MnO}_4(16)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(14)$ , $\text{SrCO}_3(3)$	$\text{P}(100)$
1070	$\text{La}_2\text{O}_3(100)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(97)$ , $\text{P}(72)$ , $\alpha\text{-SrMnO}_3(13)$	$\text{P}(100)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(12)$ , $\text{La}(\text{OH})_3(11)$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3(9)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(7)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(5)$	$\text{P}(100)$
1270	$\text{P}(100)$ , $\text{La}_2\text{O}_3(11)$ , $\alpha\text{-SrMnO}_3(3)$ , $\text{Mn}_3\text{O}_4(1.5)$	$\text{P}(100)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(4)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(2)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.7)$	$\text{P}(100)$
1320	$\text{P}(100)$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ (следы)	—	$\text{P}(100)$
1370	$\text{P}(100)$	$\text{P}(100)$ , $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5(4)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1.7)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3(0.6)$	$\text{P}(100)$
1570	То же	$\text{P}(100)$ , $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4(1)$ , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (следы)	$\text{P}(100)$
1620	То же	$\text{P}(100)$	$\text{P}(100)$

\* Цифры в скобках — относительная интенсивность наибольших рефлексов соответствующих фаз в %; \*\* появление  $\text{La}(\text{OH})_3$  связано с поглощением фазой  $\text{La}_2\text{O}_3$  воды из воздуха при хранении прокаленного образца в период от термообработки до получения рентгенограммы; P — перовскит.

Исследовали материалы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ , в которых ионы марганца частично замещали ионами Cu, Fe, Cr, Ti. Все материалы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}\{\text{Fe},\text{Cr},\text{Ti}\}_x\text{O}_3$  имели структуру перовскита с пространственной группой  $R\bar{3}c$ . Химический анализ показал, что при  $x=0$  кислородная нестехиометрия  $\delta_0=0.035$ , а доля  $\text{Mn}^{4+}$  в общем содержании Mn составляет  $x_0=0.38$ . Параметры кристаллической структуры керамических образцов, полученных методом рентгеновского полнопрофильного анализа Ритвельда, сравнивали с расчетными значениями в предположении различных моделей компенсации заряда примесей (табл. 6). Согласно данным ЯМР-спектроскопии [90], марганец в манганитах находится в состоянии  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ .  $\text{Mn}^{2+}$  может появляться, только если есть большое количество вакансий в подрешетке лантана [91]. Поэтому при изучении образцов, в которых проводили частичное замещение ионов марганца ионами меди, мы предполагали, что марганец находится только в степени окисления 3+ и 4+, тогда как медь может быть в разном состоянии (1+, 2+, 3+).

При расчетах использовали установленную в работе [92] взаимосвязь свободного объема элементарной ячейки  $V_{f,s}$  с фактором толерантности  $t$  перовскита  $A_{1-a}A'_aB_{1-b}B'_bO_{3\pm\delta}$ :  $V_{f,s} = (V_{u,s} - V_{occ})/V_{u,s} = (1.20 \pm 0.09) - (0.95 \pm 0.09)t$ , где  $V_{occ}$  — занятый объем элементарной ячейки, равный сумме объемов ионов и вакансий, рассчитанных исходя из ионных радиусов. Радиусы вакансий определяли по формулам, приведенным в работе [15]. При расчетах учитывали, что при комнатной температуре в твердом растворе  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  ионы  $\text{Mn}^{3+}$  сосуществуют в высокоспиновом (HS) и низкоспиновом (LS) состояниях, причем  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Mn}_{\text{LS}}^{3+} \sim 3:1$  [93].

Исходя из условия содержания  $\text{Mn}^{4+}$  в общем количестве марганца,  $0.18 \leq C_{\text{Mn}}^{4+} = 0.50$  [78, 94], были рассчитаны концентрационные пределы замещений в манганитах, в которых может существовать однородная ферромагнитная фаза (табл. 6). Вне указанного диапазона преобладает тенденция к антиферромагнитному упорядочению, что приводит к появлению антиферромагнетизма или более сложных видов магнитного упорядочения.

Т а б л и ц а 6

Модели компенсации заряда при замещении марганца в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ti}$ )

Номер модели *	M **				Модель вакансий		$X_{\text{мин}}^{****}$	$X_{\text{макс}}$
	Cu	Fe	Cr	Ti	катионных ( $\delta > 0$ ) ***	анионных ( $\delta < 0$ )		
I			+		$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{6+} + 1/2(\text{V}_A + \text{V}_B)$			0.24
II			+		$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{M}^{6+} + 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$		0.24	
III			+		$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{5+} + 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$			0.24
IV			+		$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{5+} + 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$		0.24	
V			+	+	$2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{M}^{4+} + 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$			0.24
VI			+		$3\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+} + \text{M}^{6+}$		0.07	
VII			+		$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{M}^{5+}$		0.11	
VIII		+	+	+	$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{M}^{4+}$		0.24	
IX	+	+	+	+	$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{3+}$			0.24
X	+	+	+		$2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{M}^{2+}$			0.08
XI	+				$3\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{Mn}^{4+} + \text{M}^{1+}$			0.048
XII	+	+	+	+	$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{3+} - 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$	$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{3+} + \text{V}_0^{..}$	0.24	
XIII	+	+	+		$2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{M}^{2+} - 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$	$2\text{Mn}^{3+} \rightarrow 2\text{M}^{2+} + \text{V}_0^{..}$		0.24
XIV	+				$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{1+} - 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$	$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{M}^{1+} + \text{V}_0^{..}$		0.24
XV	+	+	+		$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{M}^{2+} - 1/3(\text{V}_A + \text{V}_B)$	$\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{V}_0^{..}$	0.24	
XVI	+				$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{1+} - (\text{V}_A + \text{V}_B)$	$2\text{Mn}^{4+} \rightarrow 2\text{M}^{1+} + 3\text{V}_0^{..}$	0.24	
XVII	+	+	+	+	$3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ABO}_3 + (\text{V}_A + \text{V}_B) + 6\text{h}^{\cdot}$		—	—

\* В моделях I–V с увеличением содержания M величина  $\delta$  возрастает, в VI–XI не изменяется, в XII–XVI уменьшается, достигая нуля при  $x_C$ . В модели XVII рассматриваются только собственные дефекты по Шотки, вводимая добавка явным образом участие в модели не принимает [78]; \*\* знаком “+” отмечены проанализированные модели, а цветом выделены модели, которые реализуются в замещенных манганитах по данным рентгеноструктурного анализа и магнитных измерений; \*\*\* при расчетах принимали, что в замещенных манганитах соотношение  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+} : \text{Mn}_{\text{IS}}^{3+}$  сохраняется; \*\*\*\*  $X_{\text{мин}}$  и  $X_{\text{макс}}$  — предельные содержания немагнитной добавки, замещающей марганец, при которых существует однородная ферромагнитная фаза (определяется условиями  $C_{\text{Mn}^{4+}} = 0.18$  и  $C_{\text{Mn}^{4+}} = 0.50$  соответственно).

Как видно из рис. 7, а, наблюдаемые экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки и межатомных расстояний  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  от содержания меди согласуются с моделью X компенсации заряда меди в подрешетке марганца в виде  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$ .

Характер зависимости намагниченности насыщения  $M_s(x)$  в системе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  сильно изменяется вблизи  $x = 0.07$ : для малых  $x$  ( $\leq 0.07$ ) намагниченность насыщения несколько уменьшается, что согласуется с расчетной кривой для модели X ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$ ), а в области  $x > 0.07$  — уменьшается намного сильнее с ростом  $x$  (рис. 8). При расчетах принима-

ли, что намагниченность  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{3+}$  (спин  $S=2$ ) = 4,  $\text{Mn}_{\text{LS}}^{3+}$  ( $S=1$ ) = 2, (спин  $S=3/2$ ) = 3  $\mu\text{B}$  ( $\mu\text{B}$  — магнетон Бора) [95]. Для образцов с  $x \leq 0.070$  спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) представляют собой одиночную линию, а при  $x > 0.070$  наблюдаются две хорошо разрешаемые линии поглощения, отвечающие двум различным магнитным фазам (рис. 9) [96]. Полученные данные хорошо согласуются с пределом существования однородной ферромагнитной фазы для модели X (табл. 6).

Особенностью системы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , в которой ионы марганца частично замещались ионами железа, является то, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , как и

$Mn^{3+}$ , могут находиться в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях. Экспериментально наблюдаемые зависимости удалось описать только моделью  $Mn^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$  (IX) в предположении, что соотношение ионов железа в высокоспиновом и низкоспиновом состоянии такое же, как и марганца —  $Fe_{HS}^{3+} : Fe_{LS}^{3+} \sim 3:1$ . С увеличением содержания железа в широком интервале концентраций форма спектров ФМР не претерпевает значительных изменений [97], что согласуется с концентрационным пределом добавки для выбранной модели X (табл. 6).

Экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки и межатомных расстояний в системе  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ , где ионы марганца частично замещали ионами хрома, хорошо совпадают с двумя расчетными зависимостями, которым соответствуют следующие механизмы компенсации заряда  $Mn^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$  (IX) и  $2Mn^{3+}$

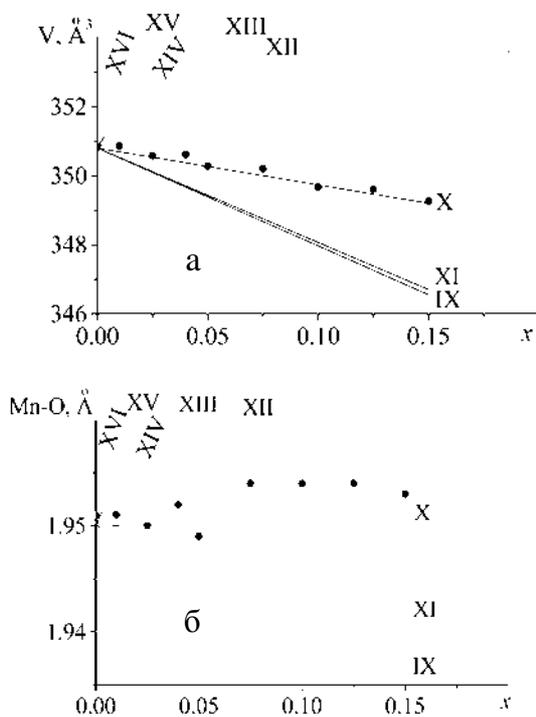


Рис. 7. Зависимости объема элементарной ячейки  $V$  и межатомных расстояний Mn—O материалов системы  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cu_xO_{3\pm\delta}$  (а) и  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_{3\pm\delta}$  (б) от величины  $x$ , определенные экспериментально (точки) и рассчитанные в предположении различных моделей компенсации заряда добавки в подрешетке марганца (номера соответствуют номерам моделей в табл. 6).

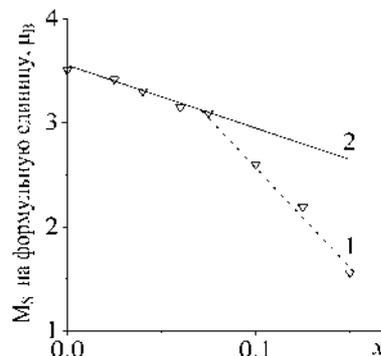


Рис. 8. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости намагниченности насыщения материалов системы  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cu_xO_{3\pm\delta}$  при 10 К в магнитном поле 4000 кА/м.

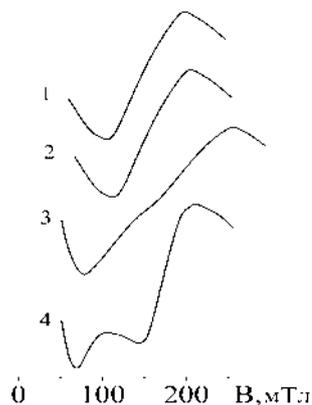


Рис. 9. Спектры ферромагнитного резонанса образцов  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cu_xO_{3\pm\delta}$  с  $x = 0$  (1); 0.025 (2); 0.05 (3); 0.08 (4).  $T = 77$  К.

$\rightarrow Mn^{4+} + Cr^{2+}$  (X). Форма спектра ФМР в диапазоне концентраций хрома  $0 \leq x \leq 0.12$  практически неизменна. На первый взгляд, это указывает на то, что реализуется модель IX ( $Mn^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ ), для которой интервал однородной ферромагнитной фазы должен быть значительно шире по сравнению с моделью X ( $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Cr^{2+}$ ). Однако, если хром может принимать участие в двойном обмене, то, учитывая одинаковую конфигурацию внешних электронных оболочек  $Mn^{4+}$  и  $Cr^{3+}$  ( $3d^3$ ) и  $Mn^{3+}$  и  $Cr^{2+}$  ( $3d^4$ ), приходим к модели  $3d^3 \rightarrow 3d^4$  (IX), для которой однородная ферромагнитная фаза наблюдается в широком интервале замещений. Поэтому по результатам магнитных исследований, проведенных нами, нельзя различить механизмы IX и X в системе, где Cr частично замещает Mn.

Экспериментальные зависимости объема элементарной ячейки материалов системы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  от содержания титана имеют нелинейный характер (рис. 10), что не позволяет описать зависимость единственной моделью, в том числе  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , предполагаемой в работах [88, 98]. В то же время при  $x > 0.17$  зависимость  $V(x)$  параллельна прямой, рассчитанной согласно модели VIII:  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  (рис. 10, врезка). Кроме того, расчеты показывают, что при  $x > 0.17$  зависимость  $V(x)$  хорошо описывается указанной моделью в предположении  $\delta = 0$ . Следовательно, при  $x > 0.17$  реализуется модель  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , в интервале замещений марганца титаном  $0 \leq x \leq 0.17$  дополнительно происходит уменьшение величины кислородной нестехиометрии  $\delta$ . Уменьшение  $\delta$  возможно в результате протекания процесса XII (табл. 6). Однако процесс XII предусматривает изменение модели компенсации заряда и, соответственно, характера зависимости  $V(x)$  при  $x = 0.07$ , что не подтверждается экспериментально (рис. 10). При замещении марганца титаном в интервале  $0 \leq x \leq 0.17$  в системе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  происходит изменение количества собственных дефектов, аналогично тому, что наблюдается в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  при замещении лантана стронцием [99] (рис. 11). Этот процесс описывается моделью XVII, в которой участвуют дефекты по Шоттки [100]. Реализация такого механизма приводит к слабому изменению магнитных свойств с изменением концентрации титана до  $x < 0.17$  [101].

На основании проведенных исследований показано, что при замещении ионов марганца ионами меди в системе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  компенсация заряда описывается моделью  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cu}^{2+}$ , согласно которой медь находится в степени окисления 2+. При замещении ионов марганца ионами железа в системе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  компенсация заряда описывается моделью  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , при этом наблюдается то же соотношение железа в высокоспиновом и низкоспиновом состоянии, как и у марганца. В то же время при замещении ионов марганца ионами хрома в системе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  компенсация заряда может быть описана моделью  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  и, возможно,  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Cr}^{2+}$ , если ионы хрома могут принимать участие в двойном обмене. Компенсация

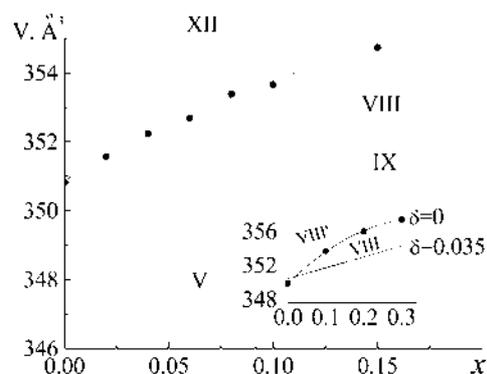


Рис. 10. Зависимость объема элементарной решетки образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  от содержания титана  $x$ , определенная экспериментально (точки) и рассчитанная (линии) в предположении различных моделей компенсации заряда при замещении ионов марганца ионами титана (номера соответствуют табл. 6). На врезке представлены данные работы [88].

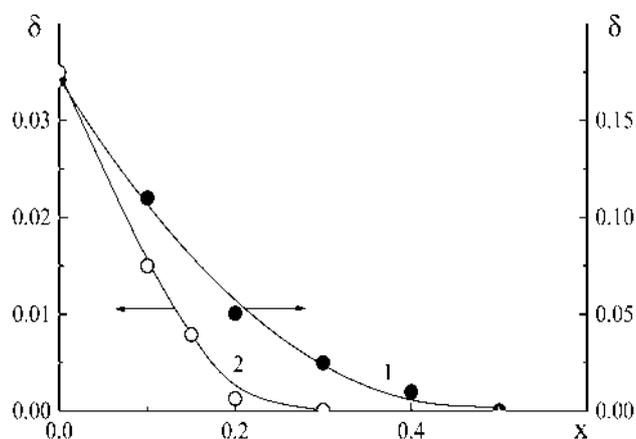


Рис. 11. Зависимость коэффициента нестехиометрии по кислороду от степени замещения лантана стронцием в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  по данным гравиметрических исследований [10] (1) и от степени замещения марганца титаном в системе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  по данным структурных исследований данной работы (2).

заряда при замещении марганца титаном в системе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  происходит по уравнению  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  и осложнена изменением концентрации собственных дефектов манганита.

Исследование влияния частичного замещения ионов марганца ионами меди, железа, хрома и титана показало, что величина магниторезистивного эффекта существенно не изменяется и находится в пределах 8—12%. Поэтому нами изучалась возможность повышения маг-

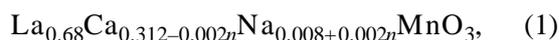
Т а б л и ц а 7

Расчетный (Р) и фактический (Ф) составы керамики  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$ , спеченной при различных температурах, ее кажущаяся плотность и максимальные значения магнитосопротивления ( $MR_{\text{макс}}$ ) для  $H=1.2$  МА/м

Расчетный состав	ФЗМп		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$MR_{\text{макс}}$ , %	Фактический состав
	Р	Ф			
$T_{\text{спек}} = 1620$ К/3ч					
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.312}\text{Na}_{0.008}\text{MnO}_3$	3.328	3.337	5.80	42	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.312}\text{Na}_{0.0034}\bullet 0.0046\text{Mn}^{3+} 0.663\text{Mn}^{4+} 0.337\text{O}_{3.0022}$
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.310}\text{Na}_{0.010}\text{MnO}_3$	3.330	3.335	5.78	31	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.310}\text{Na}_{0.0042}\bullet 0.0058\text{Mn}^{3+} 0.665\text{Mn}^{4+} 0.335\text{O}_{3.000}$
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.308}\text{Na}_{0.012}\text{MnO}_3$	3.332	3.338	5.77	25.5	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.308}\text{Na}_{0.0050}\bullet 0.0070\text{Mn}^{3+} 0.662\text{Mn}^{4+} 0.338\text{O}_{2.999}$
$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.016}\text{MnO}_3$	3.316	3.322	5.78	48.5	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.0060}\bullet 0.0100\text{Mn}^{3+} 0.678\text{Mn}^{4+} 0.322\text{O}_{2.999}$
$\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.256}\text{Na}_{0.024}\text{MnO}_3$	3.304	3.310	5.90	38.5	$\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.256}\text{Na}_{0.0097}\bullet 0.0143\text{Mn}^{3+} 0.690\text{Mn}^{4+} 0.310\text{O}_{2.996}$
$T_{\text{спек}} = 1650$ К/3ч					
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.312}\text{Na}_{0.008}\text{MnO}_3$	3.328	3.337	5.87	30	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.312}\text{Na}_{0.0033}\bullet 0.0047\text{Mn}^{3+} 0.663\text{Mn}^{4+} 0.337\text{O}_{3.0021}$
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.310}\text{Na}_{0.010}\text{MnO}_3$	3.330	3.336	5.83	28	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.310}\text{Na}_{0.0038}\bullet 0.0062\text{Mn}^{3+} 0.664\text{Mn}^{4+} 0.336\text{O}_{3.000}$
$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.308}\text{Na}_{0.012}\text{MnO}_3$	3.332	3.338	5.78	23	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.308}\text{Na}_{0.0045}\bullet 0.0075\text{Mn}^{3+} 0.662\text{Mn}^{4+} 0.338\text{O}_{2.999}$
$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.016}\text{MnO}_3$	3.316	3.323	5.80	45	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.0055}\bullet 0.0105\text{Mn}^{3+} 0.677\text{Mn}^{4+} 0.323\text{O}_{2.998}$
$\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.256}\text{Na}_{0.024}\text{MnO}_3$	3.304	3.310	5.85	41	$\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.256}\text{Na}_{0.0084}\bullet 0.0156\text{Mn}^{3+} 0.689\text{Mn}^{4+} 0.3105\text{O}_{2.995}$

ниторезистивного эффекта в  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  путем частичных замещений в подрешетке лантана. В частности, была исследована система  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_{3\pm\delta}$ .

Изучали две схемы замещения:



где  $n=0, 1, 2$ , в которой часть ионов кальция замещалась ионами натрия, и



где  $n=0, 1, 2$ , в которой часть ионов кальция замещались одновременно ионами натрия и лантана. В первом случае следует ожидать повышения формального заряда марганца (ФЗМп), а во втором — понижения, что позволяет исследовать влияние ФЗМп и образующихся А-вакансий на величину  $MR$  (табл. 7).

Образование перовскитоподобной структуры с ромбоэдрической пространственной группой  $R\bar{3}c$  в исследованных схемах замещения 1 и 2 происходит около 1230 К. При температуре термообработки выше 1500 К наблюдается сверхструктурное упорядочение, которое соответствует орторомбической пространственной группе  $Pbmn$ . Большинство авторов, исследующих

натриевые замещения в А-позициях манганитов, исходят из того, что потери натрия во время синтеза отсутствуют [102—105]. Между тем наши данные свидетельствуют о заметных потерях натрия, составляющих от 9—10 % при 1230 и до 76—77 % при 1650 К. В итоге в подрешетке лантана исследуемых манганитов образуются вакансии, доля которых увеличивается с ростом температуры. Химический анализ содержания натрия и марганца ( $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ) позволил определить количество вакансий в А-позициях и коэффициент кислородной нестехиометрии  $\delta$  (рис. 12). Как видно из рисунка, в системе твердых растворов  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$  с замещением по схеме 1 при  $n=1, 2$  можно добиться условия, при котором величина  $\delta$  близка к нулю, но в этом случае ФЗМп  $>3.33$  (табл. 7). Напротив, замещение по схеме 2 в  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$  позволяет при  $n=1$  и 1620 К приблизить ФЗМп к оптимальному значению 3.33 и выполнить условие  $\delta \approx 0$ . Дальнейшее повышение температуры спекания керамики и степени замещения натрием приводит к значительной кислородной нестехиометрии. Наиболее высокие значения магниторезистивного эффекта ожидаются в расчетном составе манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.284}\text{Na}_{0.016}\text{MnO}_3$  [106—109].

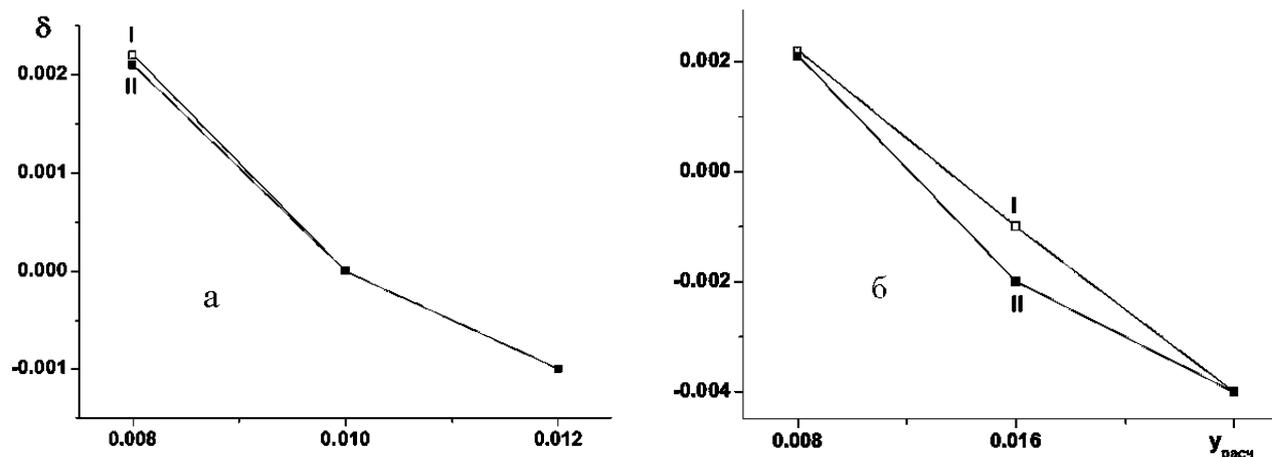


Рис. 12. Изменение коэффициента кислородной нестехиометрии  $\delta$  в зависимости от расчетного содержания натрия  $y_{\text{расч}}$  твердых растворов  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$  с замещениями по схемам 1 (а) и 2 (б), после термообработки при 1620 К/3ч (I) и 1650 К/3ч (II).

Температурные зависимости величины магнитосопротивления керамических образцов твердых растворов  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$ , полученных по схемам замещения 1 и 2 в магнитном поле напряженностью 1.2 МА/м, приведены на рис. 13. Как видно из рис 13, а, максимальное значение  $MR$  в схеме 1, равное 42 %, наблюдается при  $n=0$  и температуре спекания 1620 К/3ч. Повышение содержания натрия и температуры термообработки до 1650 К приводит к снижению пика  $MR$  и смещению его максимума в сторону больших температур, с одновременным возникновением асимметричного низкотемпературного плеча. Это может быть связано с возникновением состояния зарядового упорядочения при  $\text{ФЗMn} > 3.33$  [110] и с увеличением вклада в  $MR$  спин-зависимых процессов межзеренной границы [111].

Замещение по схеме 2 в твердых растворах  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$  позволяет достичь при  $n=1$  и температуре спекания 1620 К максимального значения  $MR$  (48 %). При этом наблюдается уширение верхней части пика  $MR$ , что, возможно, связано с сосуществованием двух ферромагнитных фаз, формирующихся вокруг ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  [24]. Максимальные значения  $MR$  наблюдаются при концентрациях вакансий в подрешетке А, близких к 1 % мол., которые об-

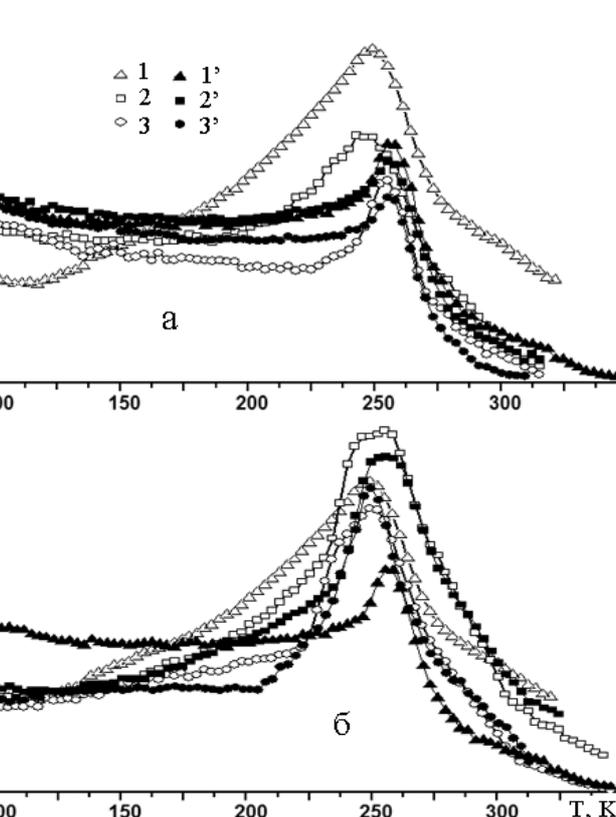


Рис. 13. Температурные зависимости магнитосопротивления керамических образцов (при  $H=1.2$  МА/м) твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$  с замещением по схеме 1 (а) и 2 (б), спеченных при 1620 К/3ч (1–3) и 1650 К/3ч (1'–3').  $n=0$  (1, 1'), 1 (2, 2'), 2 (3, 3').

разовались в результате испарения натрия при высоких температурах (табл. 7). Таким обра-

зом, весьма незначительные изменения концентрации вакансий в А-подрешетке могут оказывать существенное влияние на магнитные и электрические свойства манганитов.

Зависимость температуры Кюри от степени замещения натрием и условий спекания твердых растворов  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$ , согласно схемам замещения 1 и 2, представлена на рис. 14. Как видно из рисунка,  $T_C$  твердых растворов сложных манганитов изменяется в пределах 246—257 К и зависит от схемы замещения, а также от температуры термообработки.

В результате проведенных исследований получены материалы, характеризующиеся высокой величиной магнитосопротивления (около 48 % в магнитном поле 1.2 МА/м), которая превосходит известные в литературе данные [109, 112].

### 3.3. Сегнетомагнитные композиционные материалы на основе $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3/(\text{Ba},\text{Y})\text{TiO}_3$

При создании многослойных структур на основе сегнетоэлектрических и ферромагнитных слоев как сегнетоэлектрическую фазу используют пьезоматериалы [113—115]. В качестве сегнетоэлектрической фазы можно применять также материалы, в которых проявляется эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС). В этом случае не исключается взаимодействие электрических и магнитных свойств по двум причинам. Во-первых, материалы с ПТКС являются полупроводниками *n*-типа, в то время как ферромагнитные материалы на основе  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  — полупроводники *p*-типа, поэтому на границе раздела должна образовываться область объемного заряда, чувствительная к внешнему электрическому полю. Во-вторых, ПТКС эффект в сегнетоэлектрической фазе обеспечивает высокую чувствительность свойств многослойной системы к действию электрического поля.

В связи с этим осуществлен синтез и исследованы свойства многослойной системы на основе пленок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесенных методом трафаретной печати на подложки из поликора ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), и комплексно легированных соединений на основе титаната бария, свойствами которых можно управлять с помощью электрического поля [109, 116].

Для получения пленок методом трафарет-

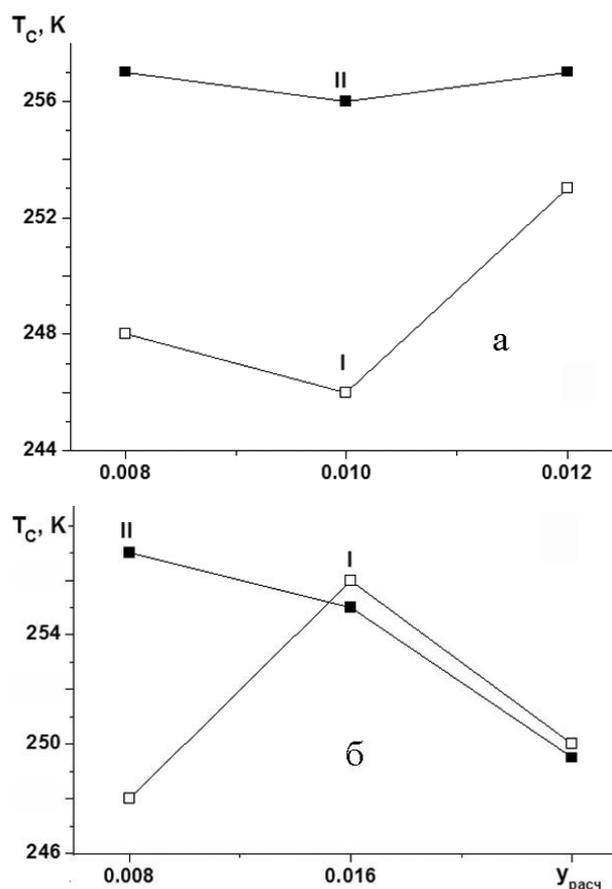


Рис. 14. Зависимость температуры Кюри от степени замещения натрием согласно схемам 1 (а) и 2 (б) после спекания керамики  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Na}_y\text{MnO}_3$  при температурах 1620 (I) и 1650 К (II).

ной печати предварительно синтезировали золь–гель методом мелкодисперсный порошок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  [117]. При приготовлении гомогенного коллоидного раствора для нанесения пленок использовали синтезированные наночастицы и этиленгликоль как коллоидный растворитель. Пленки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  наносили на подложки толщиной 200 мкм методом трафаретной печати с последующей термообработкой при температуре 1440 К в течение 2 ч.

В качестве подложек применяли керамику на основе легированного титаната бария, обладающую эффектом ПТКС. Эталонной подложкой служил поликор  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  как непроводящий материал, не имеющий нелинейных свойств.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы состава  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ ,

используемые для получения пленок, являются однофазными и характеризуются ромбоэдрической структурой перовскита с пространственной группой  $R\bar{3}c$ . Материалы, которые применялись в качестве подложек при нанесении пленки манганита, также являются однофазными и характеризуются структурой тетрагонального перовскита с пространственной группой  $P4mm$  ( $Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO_3$ ) и ромбоэдрической структурой с пространственной группой  $R\bar{3}c$  ( $Al_2O_3$ ).

Анализ рентгенограмм исследованных образцов показал, что пленки  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ , полученные на подложках различных химических составов и структуры, являются однофазными, однако характеризуются разной пространственной ориентацией кристаллической решетки. На рис. 15 (кривая 1) приведен фрагмент рентгенограммы объемного образца  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ , на котором показаны рефлексы (110) и (104), имеющие близкие значения интенсивности, что соответствует расчетным данным. Для пленок  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ , нанесенных на подложки из  $Al_2O_3$ , ориентация происходит в направлении  $\langle 001 \rangle$ , что приводит к усилению рефлексов от кристаллографической плоскости (104) и близких к ней. Для остальных систем, как видно из рис. 15, интенсивности пиков перераспределены, что указывает на существование преимущественной ориентации, направленной вдоль кристаллографической плоскости (110). Как известно, параметр текстуры может указывать на наличие преимущественной ориентации (при  $G \neq 0$  и  $G \neq 1$ ) или ее отсутствие (при  $G = 0$  и  $G = 1$ ) [118].

Для определения толщины полученных пленок проведены электронно-микроскопические исследования (рис. 16), результаты которых показали, что толщина всех полученных пленок составляет  $\sim 100$  нм.

На рис. 17 показаны температурные зависимости сопротивления объемного образца и пленок состава  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ , нанесенных на различные подложки. Для пленки, полученной на подложке из поликора (кривая 2), температура, при которой наблюдается максимум электрического сопротивления ( $T_{max}$ ), снижается по сравнению с объемным образцом  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  (кривая 1). В то же время для пленки, нанесенной на подложку из  $Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO_3$ , максимум сопротивления смещается в область более высоких температур по сравнению с керами-

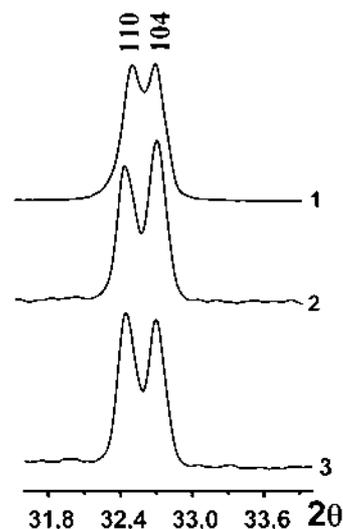


Рис. 15. Фрагмент рентгенограммы  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  в виде объемного образца (1) и пленки, нанесенной на  $\alpha-Al_2O_3$  (2) и  $Ba_{0.996}Y_{0.004}TiO_3$  (3).

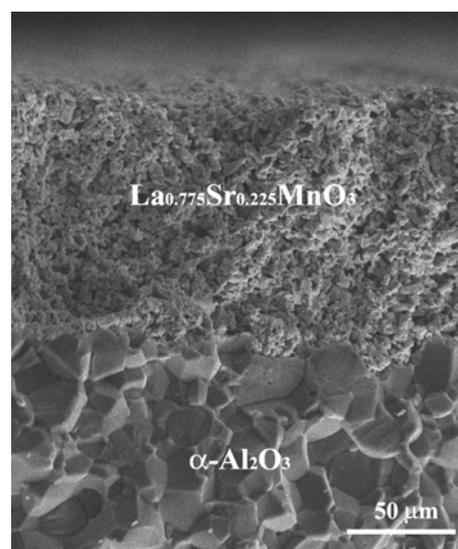


Рис. 16. Электронная микрофотография пленки  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ , нанесенной на подложку  $\alpha-Al_2O_3$ .

кой. Данный эффект может быть вызван изменением направления преимущественной ориентации кристаллографических плоскостей пленки по отношению к подложке [119]. На электросопротивление пленок влияют также характеристики частиц, в частности, структурная и магнитная разупорядоченность, а также отклонения химического состава от номинального по гра-

ницам зерен [120]. Следует также учитывать, что неоднородная упругая деформация пленок манганитов увеличивает разброс в значениях эффективной длины связей между ионами марганца и кислорода, что вносит вклад в изменение  $T_{\max}$  [121, 122].

На рис. 18 показаны температурные зависимости магнитосопротивления, измеренного в поле  $H=1200$  кА/м для образцов  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  в поликристаллическом и пленочном виде. В соответствии с литературными данными [123, 124] магнитосопротивление монокристаллических образцов манганитов имеет максимум вблизи температуры перехода металлический ферромагнетик—диэлектрический парамагнетик (температуры Кюри  $T_C$ ) и уменьшается при отклонении температуры от  $T_C$ . В поликристаллических образцах в низкотемпературной области ( $T < T_C$ ) появляется дополнительный вклад

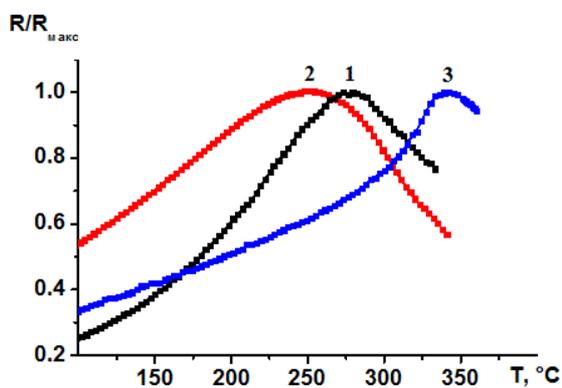


Рис. 17. Зависимость нормированного сопротивления от температуры для объемного образца  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  (1) и пленки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесенной на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2) и  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$  (3).

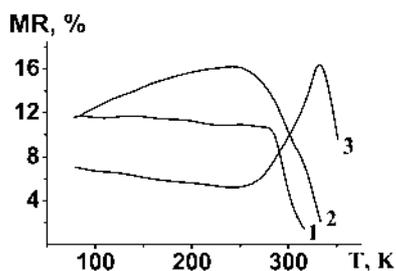


Рис. 18. Температурная зависимость магнитосопротивления для объемного образца  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  (1) и пленки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесенной на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2) и  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$  (3).

в  $MR$ , который монотонно возрастает с понижением температуры. Появление дополнительного вклада связывают со спин-зависимым рассеиванием носителей заряда в межзеренной области [123] или спин-поляризованным туннелированием через межзеренные границы [120]. В объемном образце  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , а также в пленках, нанесенных на подложки из легированного титаната бария, хорошо видны оба вклада в магнитосопротивление (рис. 18), что позволяет надежно определить температуру Кюри  $T_C$  этих образцов как температуру пика на кривой  $MR(T)$ . Зависимость  $MR(T)$  для пленки на подложке из поликора имеет вид, характерный для образцов с сильно уширенным фазовым переходом, наблюдающимся в сильно неоднородных или напряженных манганитах [122]. Таким образом, наши данные показывают, что температуры фазовых переходов для пленок, полученных на подложке из поликора и легированного титаната бария, различны, что, очевидно, связано с различием в пространственной ориентации кристаллографических плоскостей пленки по отношению к подложке [125].

В работе [122] обсуждается перспективность использования пленочных композитов на основе структур замещенный манганит лантана — легированный титанат бария в устройствах, магнитными или магниторезистивными свойствами которых можно управлять с помощью электрического поля. В качестве механизмов магнитоэлектрической связи рассматриваются обратный пьезоэлектрический эффект и эффект, связанный с образованием избыточного заряда на границе раздела пленка — подложка [122]. Для проверки возможности проявления подобных эффектов в структурах, синтезированных нами на основе  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/(\text{Ba,Y})\text{TiO}_3$ , мы провели эксперименты по изучению влияния электрического поля на свойства пленок замещенного манганита лантана.

На рис. 19 показана структура пленки на подложках, которая использовалась для изучения влияния нелинейных свойств подложек на свойства пленки манганита. Электрическое сопротивление и магнитосопротивление пленок определяли, используя электроды 4 и 5. Измерения проводили как при наложении внешнего магнитного и/или электрического поля, так и без поля. На рис. 20 приведен пример зави-



Рис. 19. Структура на основе пленки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесенной на различные подложки: 1, 2, 3 — электроды, нанесенные на подложку; 4, 5 — электроды на пленке.

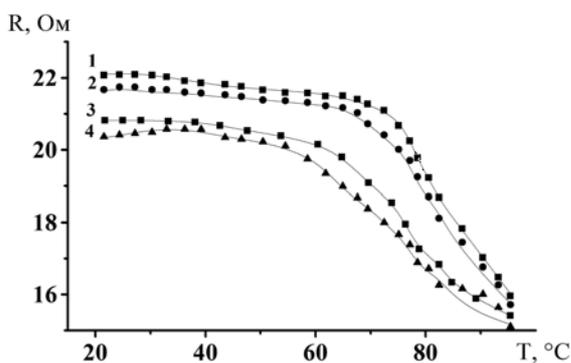


Рис. 20. Зависимость сопротивления пленки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесенной на подложку на основе замещенного  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ , от температуры при приложении внешних электрического и магнитного полей:  $H=1200$  кА/м,  $U=0$  В (1);  $H=1200$  кА/м,  $U=20$  В между электродами 1 и 2 (2);  $H=0$  кА/м,  $U=0$  В (3);  $H=0$  кА/м,  $U=20$  В между электродами 1 и 2 (4).

симости электрического сопротивления от температуры и приложенного внешнего электрического поля для пленки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , нанесенной на подложку на основе  $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ . Как видно из представленного рисунка, при отсутствии напряжения и подаче напряжения между электродами 2 и 3 наблюдается резкое изменение наклона кривой  $R(T)$  вблизи фазового перехода. При подаче напряжения между электродами 1 и 2 происходит смещение фазового перехода, а также снижение сопротивления пленки. Такие закономерности можно объяснить чувствительностью легированного титаната бария к внешнему электрическому полю и магнитоэлектрической связью между слоями, которая осуществляется посредством механизмов, описанных выше. Смещение максимума фазового перехода в пленке мanganита, по-видимому, объясняется большей напряженностью элек-

трического поля, прикладываемого к подложке ( $E=U/d$ , где  $d$  — расстояние между электродами). Воздействие внешнего электрического поля, приложенного к подложке, слабо влияет на сопротивление пленки, в то время как при действии внешнего магнитного поля сопротивление пленки снижается (рис. 20, кривые 1, 2), что характерно для манганитов [121, 122]. В этом случае слабое влияние электрического поля на свойства системы замещенный манганит лантана — легированный титанат бария, возможно, связано с более слабой чувствительностью свойств последнего к электрическому полю.

Данные исследования впервые выявили возможность управления свойствами ферромагнитной пленки, нанесенной на сегнетоэлектрическую подложку, обладающую эффектом ПТКС. Параметры элементарной ячейки подложек и их преимущественная ориентация влияют на параметры элементарной ячейки пленок, что в свою очередь приводит к изменению электрических и магниторезистивных свойств пленки.

#### 4. Возможные области применения мультиферроиков

Авторы работы [38] исследовали двухслойную систему, состоящую из монокристаллической подложки  $\text{BaTiO}_3$  (001) толщиной 0.5 мм, на которую была нанесена эпитаксиальная пленка  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  толщиной 40 нм (рис. 21). Такая система характеризуется высоким магнитоэлектрическим эффектом  $\alpha_{zz} = 230$  пс·м<sup>-1</sup>. Подобные результаты получены на двухслойной системе, состоящей из подложки на основе монокристаллического сегнетоэлектрического релаксора  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{O}_3$  и монокристаллической пленки  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  ( $\alpha_{zz} = 60$  пс·м<sup>-1</sup>) [39].

Сделано предположение о перспективности использования подобных систем в качестве *элементов магниторезистивной оперативной памяти* (magnetoresistive random-access memory, MRAM), в которых запись проводится в магнитном поле, а считывание информации — в электрическом поле. Однако для практического применения требуется повышение величины магнитоэлектрического эффекта [126].

На рис. 22 показан эскиз MRAM элемента [29]. Информация в двоичном виде сохраняется в направлении намагниченности (белые стрелки) нижнего ферромагнитного слоя, считывается



Рис. 21. Отклик ферромагнитной эпитаксиальной пленки  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  на структурный фазовый переход в подложке  $\text{BaTiO}_3$  [38]. Магнитное поле 1.6 кА/м.

по магнитному сопротивлению трехслойной структуры  $R_p$  (намагниченности двух ферромагнитных слоев параллельны), а записывается путем подачи напряжения ( $V$ ) на мультиферроик, состоящий из сегнетоэлектрического и антиферромагнитного слоев (FE–AFM).

Магнетоэлектрики можно использовать для **аккумулирования энергии** из блуждающих (паразитных) магнитных полей в промышленной среде (рис. 23, а). Переменное магнитное поле, присутствующее в окружающей среде, вызывает переменное механическое напряжение на пьезоэлектрическом слое из-за магнитострикции. Механи-

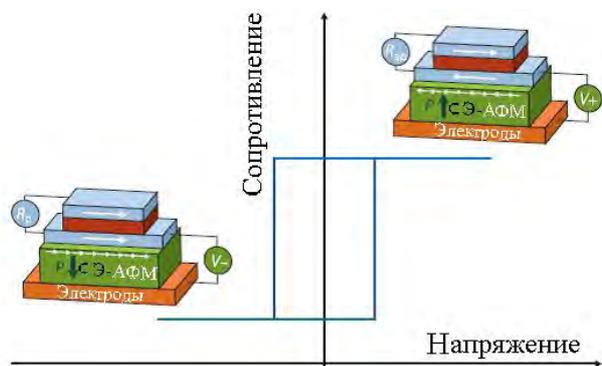


Рис. 22. Эскиз одного из возможных элементов MRAM [29].

ческое напряжение преобразуется в электрический заряд на пьезоэлектрическом слое благодаря прямому пьезоэлектрическому эффекту.

**Преобразования энергии вибрации в электричество** в МЭ преобразователях возможно путем поворота магнитов, движение которых создает колеблющееся магнитное поле. Фирма Ferro Solutions (США) продемонстрировала устройство, основанное на таком подходе (рис. 23, б) [127]. Оно способно обеспечить плотность энергии 2.0 мВт на кубический дюйм с колебаниями от 20 до 120 Гц и ускорениями до 0.1 g. Такие устройства могут найти применение для контроля состояния конструкций и условий эксплуатации техники.

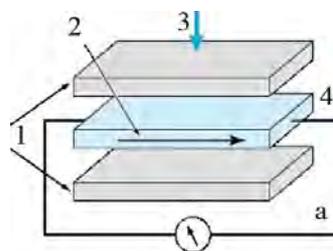


Рис. 23. а — Схема устройства для сбора паразитных магнитных полей; магнетостриктивный материал (1); направление поляризации (2); направление магнитной индукции (3); пьезоэлектрик (4); б — магнетоэлектрическое устройство, собирающее энергию вибрации, изготовленное фирмой Ferro Solutions (США) (взято с сайта <http://www.ferrosi.com>).

**Высококочувствительные датчики магнитного поля** могут быть разработаны с использованием многослойных структур (геометрия ламината). В конструкции, где магнитное поле прикладывается к магнитострикционному слою, он деформируется, приводя к возникновению заряда в пьезоэлектрическом слое. В другом варианте датчик магнитного поля может быть изготовлен путем соединения через вязкую жидкость стеклометаллической ленты, отожженной в поле,

с резонирующей пьезоэлектрической пластиной. Переменное напряжение подается на пьезоэлектрическую пластину, которая производит продольные механические напряжения. При правильно подобранных компонентах динамическая составляющая механического напряжения в металлической ленте и пьезоэлектрике сравнимы, а статическая составляющая исключается вязкой жидкостью. Динамические нагрузки создают переменную электродвижущую силу (ЭДС) в окружающей катушке. При размещении в низкочастотном магнитном поле в катушке генерируется низкочастотная ЭДС, которая снимается с катушки обычными фазочувствительными устройствами. Предел обнаружения может достигать  $6.9 \cdot 10^{-6}$  А/м [128].

Ламинаты Terfenol-D/PMN-PT и Fe-Ga/PMN-PT имеют сверхвысокую чувствительность к магнитному полю. Индуцированное напряжение линейно зависит от переменного напряжения магнитного поля в интервале от  $\sim 10^{-11}$  Тл (или  $10^{-7}$  Э) до  $10^{-3}$  Тл (или  $10^3$  Э) [129—131]. Если ламинат работает в резонансе, можно обнаружить магнитное поле около  $10^{-12}$  Тл.

В работе [132] описан высокочувствительный термостойкий магнитный датчик с использованием композитного ламината (рис. 24). В этом случае композитный ламинат состоял из магнитострикционного (Terfeno-D) и двух пьезоэлектрических слоев (ниобат лития). Зерна магнитострикционного слоя, который применяли в качестве заземленного электрода, были ориентированы в направлении X, а пьезоэлектрических пластин — поляризованы в противоположных направлениях оси Z. Композитный магнитный датчик был помещен в магнитное поле постоянного магнита и скреплен железным хомутом. Принцип работы датчика основан на том, что смещение хомута преобразуется в напряжение на пьезоэлектрическом материале. Датчик имел чувствительность 50 В/мм с рабочим диапазоном температур более  $200^\circ\text{C}$  [132]. Он может найти применение для обнаружения ферромагнитных объектов в высокотемпературной среде, например, в автомобильном и промышленном оборудовании.

Е.Квандт и соавторы сообщили о векторном датчике магнитного поля на основе многослойной структуры Fe-Co/Tb-Fe на пьезоэлектрическом монокристалле PMN-PT. Многослойная

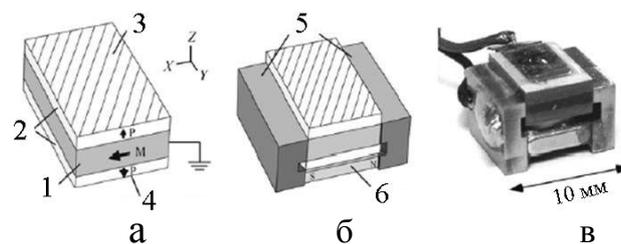


Рис. 24. Высокотемпературный магнитный датчик на основе ламината Terfenol-D и ниобата лития [132]: композитный ламинат (а); датчик с магнитом, скрепленные хомутом (б); устройство в собранном виде (в). 1 — магнитострикционный материал; 2 — пьезоэлектрический материал; 3 — отрицательный электрод; 4 — положительный электрод; 5 — хомут; 6 — магнит.

структура была напылена из слоев Tb-Fe (7 нм) и Fe-Co (10 нм) [133]. Ось поляризации пьезоэлектрической подложки направлена поперек плоскости кристалла. Магнитоэлектрический отклик структуры составлял  $\sim 7$  мВ/см·Э по "жесткой" оси X. При отжиге пленок при  $275^\circ\text{C}$  и последующем охлаждении их в магнитном поле 220 мТл, приложенном вдоль "легкой" оси Y, МЭ эффект увеличивался до 10 мВ/см·Э.

Кольцевые магнитоэлектрические ламинатные композиты могут использоваться как **датчики вихревых магнитных полей**, например, возникающих вокруг проводника, по которому протекает ток [134, 135]. Композит, содержащий магнитострикционный Terfenol-D с круговой намагниченностью и пьезоэлектрик  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) или PMN-PT с круговой поляризацией, показывает высокую чувствительность (до 5.5 В/см·Э) к вихревым магнитным полям. При комнатной температуре выходное напряжение почти линейно зависит от напряженности переменного магнитного поля в широком диапазоне магнитных полей  $10^{-12} < H < 10^{-3}$  Тл на частотах между 1 Гц и 1 кГц. На рис. 25, а показан МЭ ламинат кольцевого типа, а на рис. 25, б — его отклик на подаваемые по проводнику прямоугольные импульсы. В случае применения МЭ датчика индуцируемое напряжение в 100 раз больше, чем при использовании катушки тороидального типа (100 витков), выходное напряжение которой сильно зависит от частоты, а если частота меньше 100 Гц, выходной сигнал не превышает уровня шумов.

Установлено, что МЭ ламинат, состоящий

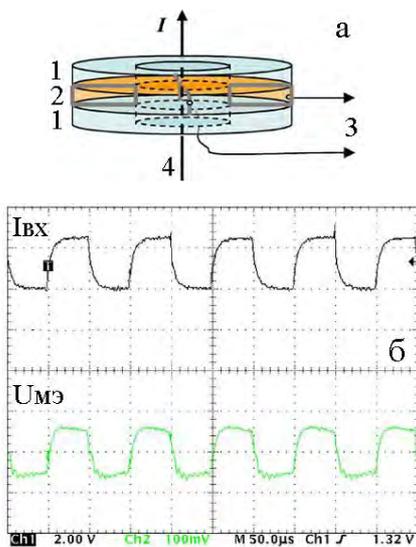


Рис. 25. МЭ датчик тока: МЭ ламинат кольцевого типа (а) и отклик на прямоугольные импульсы тока (б) [134]. 1 — кольцо из терфенола Д; 2 — кольцо из PMN-PT; 3 — выходное напряжение; 4 — провод;  $I_{вх}$  — входной ток;  $U_{мэ}$  — индуцированное МЭ напряжение.

из магнитоэлектрического (Terfenol-D) и пьезоэлектрического ( $Pb(Zr,Ti)O_3$ , ЦТС) слоев, в резонансном состоянии имеет высокий коэффициент *усиления напряжения* [136, 137]. Для возбуждения переменного магнитного поля использовался соленоид, намотанный вокруг ламината. Если частота магнитного поля равна резонансной частоте ламината, магнитоэлектрическая связь настолько сильна, что выходное МЭ напряжение, индуцированное в пьезоэлектрическом слое, становится выше, чем входное. Дисковые МЭ ламинаты в резонансе обладают значительным коэффициентом усиления по напряжению и могут применяться в качестве миниатюрных высоковольтных трансформаторов. В отличие от традиционных электромагнитных трансформаторов МЭ трансформатор не требует вторичной обмотки. По сравнению с пьезоэлектрическими трансформаторами он имеет значительно более высокое напряжение выхода и более широкий диапазон рабочих частот. Дополнительным преимуществом является низкое входное сопротивление и высокий выходной импеданс. Все это обуславливает высокий потенциал МЭ трансформаторов для применения их в

новых твердотельных устройствах.

Ж.Сринивасан с сотрудниками [138] разработал перестраиваемый электрическим полем *микроволновой полосовой фильтр* на основе эффекта ферромагнитного резонанса (ФМР) в системе, содержащей железоиттриевый гранат (ЖИГ) и PMN-PT. Управление фильтром осуществляется через магнитоэлектрическую связь, которая проявляется в смещении пика ФМР. Однорезонаторный фильтр состоит из микрополосковых линий передачи нерезонансной длины, слоев ЖИГ, гадолиниево-галлиевого граната и PMN-PT, а также металлизированного диэлектрического корпуса (рис. 26). Центральная частота линейно зависит от величины электрического поля. Фильтр имеет частотный диапазон пропускания 80 МГц и вносит всего лишь 2.5 дБ потерь.

Авторы [139] разработали перестраиваемый фазовращатель на основе эффекта ферромагнитного резонанса (ФМР) (рис. 27). Деформации в пьезоэлектрическом ЦТС, возникающие при приложении электрического поля, при-

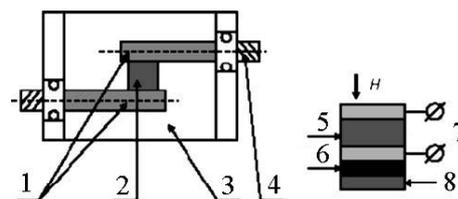


Рис. 26. Схема микроволнового МЭ фильтра [138]: 1 — линии передачи; 2 — МЭ резонатор; 3 — корпус; 4 — вход/выход; 5 — PMN-PT; 6 — железо-иттриевый гранат; 7 — электроды; 8 — гадолиниево-галлиевый гранат.

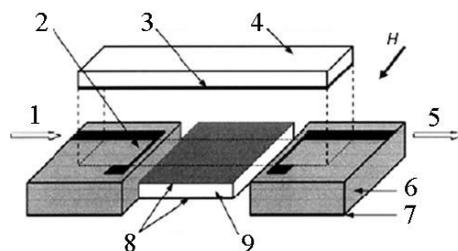


Рис. 27. Магнитоэлектрический СВЧ фазовращатель [139]: 1 — вход мощности; 2 — преобразователь; 3 — пленка железо-иттриевого граната; 4 — подложка гадолиниево-галлиевого граната; 5 — выход мощности; 6 — поликор; 7 — заземление; 8 — проводящие пленки; 9 — сегнетоэлектрик.

водят к смещению частоты ФМР и сдвигу фазы. При приложении электрического поля  $E = 8$  кВ/см поперек ЦТС был получен фазовый сдвиг  $+90^\circ$ . При изменении направления электрического поля на противоположное получали фазовый сдвиг с обратным знаком:  $-90^\circ$ .

Представленные результаты свидетельствуют о том, что мультиферроики на основе многослойных систем являются перспективными для использования в качестве элементов магниторезистивной оперативной памяти, устройств для аккумулирования энергии паразитных магнитных полей, контроля вибраций, создания высокочувствительных датчиков магнитных полей, токов, усилителей напряжения, фильтров и резонаторов.

### 5. Заключение

В последнее десятилетие наблюдается большая активность исследователей в области синтеза, исследования свойств и создания лабораторных устройств на основе мультиферроиков с упорядочениями нескольких типов. Особый интерес представляют сегнетомагнитные материалы, в которых может быть реализовано взаимодействие электрической и магнитной подсистем. В известных однофазных сегнетомагнетиках магнитные и сегнетоэлектрические свойства, как правило, разнесены по температуре и проявляются слабо. Предстоит выяснить, существуют ли однофазные сегнетомагнитные мультиферроики, в которых две системы упорядочения (магнитная и электрическая) значительны в широком диапазоне температур, включая комнатную. В то же время, как показали исследования, значительного взаимодействия электрической и магнитной подсистем можно достичь в композиционных материалах, в частности, в многослойных структурах. Такие структуры, содержащие слои феррита и пьезоэлектрика, проявляют аномально большой магнитоэлектрический эффект, что делает их перспективными, в частности, для разработки датчиков и преобразователей магнитных полей.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто клас твердих тіл (мультиферроїки), в яких одночасно існують хоча б два з трьох типів упорядкування — магнітне, електричне та механічне. Показано, що в однофазних матеріалах взаємодія між підсистемами з різним упорядкуванням

незначна, в той час як в композиційних мультиферроїках така взаємодія є значно сильнішою. Це робить перспективним використання композиційних мультиферроїків для розробки ряду пристроїв, зокрема, датчиків і перетворювачів магнітних полів.

**SUMMARY.** A class of solids (multiferroics) has been considered, in which at least two of the three types of ordering (magnetic, electrical and mechanical) has to be occurred. It has been shown that in single-phase materials, the interaction between the subsystems with different ordering is slight, while in composite multiferroics, this interaction is much stronger. This fact makes composite multiferroics promising for the development of number of devices, in particularly, sensors and transducers of magnetic fields.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Aizu K. // Phys. Rev. -1970. -**B2**, № 3. -P. 754—772.
2. Schmid H. // Ferroelectrics. -1994. -**162**. -P. 665—885.
3. Смоленский Г.А., Чупис И.С. // Успехи физ. наук. -1982. -**137**, вып. 3. -С. 415—448.
4. Венеццев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. -М.: Наука, 1982.
5. Богуславский С.А. Избранные труды по физике. -М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. -С. 231.
6. Смоленский Г.А. // Физика тв. тела. -1962. -**4**, вып. 5. -С. 1095—1098.
7. Недлин Г.М. // Там же. -1962. - **4**. -С. 3569.
8. Любимов В.Н. // Кристаллография. -1965. -**10**, вып. 4. -С. 520—524.
9. Мицек А.И., Смоленский Г.А. // Физика тв. тела. -1962. -**4**, вып. 12. -С. 3581.
10. Дзялошинский И.Б. // Журн. эксперимент. и теорет. физики. -1959. -**37**, № 3. -С. 881—882.
11. Астров Д.Н. // Там же. -1961. -**40**, вып. 4. -С. 1035—1041.
12. Smolensky G.A., Joffe V.A. // Commun. Colloque. Intern. de Magn. -Grenoble, 1958. -Commun. № 71.
13. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. // Журн. техн. физики. -1958. -**28**, № 7. -С. 1491.
14. Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Попов С.Н., Исупов В.А. // Там же. -1958. -**28**. -С. 2152.
15. Tamura H., Sawaguchi E., Kikuchi A. // Jpn. J. Appl. Phys. -1965. -**4**. -P. 621.
16. Gagulin V.V., Fadeeva N.V., Belous A.G. et al. // Phys. Status Sol. (a). -1977. -**44**. -P. 247—257.
17. Gagulin V.V., Fadeeva N.V., Belous A.G. et al. // Phys. Status Sol. -1978. -**A48**, № 1. -С. 183—189.
18. Боков В.А., Мельникова И.Е., Смоленский Г.А. // Журн. эксперимент. и теорет. физики. -1962. -**42**, № 2. -С. 643.
19. Венеццев Ю.Н., Жданов Г.С., Рогинская Ю.Е. и др. Сегнетомагнетики. -Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1968. -С. 155.

20. Blasse G. // Philips Res. Rep. -1965. -**20**. -P. 327.
21. Ramesh R., Spaldin N.A. // Nature Materials. -2007. -**6**. -P. 21—29.
22. Hill N.A. // J. Phys. Chem. -2000. -**B104**, № 29. -P. 6694—6709.
23. Ryu J., Priya S., Uchino K., Kim H.E. // J. Electroceramics. -2002. -**8**. -P. 107—119.
24. Suchtelen J. // Philips Res. Rep. -1972. -**27**. -P. 28.
25. Van den Boomgaard J., Terrell D.R., Born R.A.J. et al. // J. Mater. Sci. -1974. -**9**. -P. 1705—1710.
26. Van den Boomgaard J., Terrell D.R., Scholing J.H. // Ibid. -1974. -**9**. -P. 1710—1715.
27. Van den Boomgaard J., Van Run A.M.J.G., Van Suchtelen J. // Ferroelectrics. -1976. -**14**. -P. 727—732.
28. Van den Boomgaard J., Bom R.A.J. // J. Mater. Sci. -1978. -**13**. -P. 1538—1539.
29. Yao Wang, Jiamian Hu, Yuanhua Lin, Ce-Wen Nan // NPG Asia Materials. -2010. -**2**, № 2. -P. 61—68.
30. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Gallegos J. et al. // Phys. Rev. -2001. -**B64**. -P. 214408—214413.
31. Ryu J., Carzo A., Uchino K., Kim H.E. // Jpn. J. Appl. Phys. -2001. -**40**. -P. 4948—4951.
32. Буш А.А., Каменцев К.Е., Мецержков В.Ф. и др. // Журн. техн. физики. -2009. -**79**, вып. 9. -С. 71—77.
33. Srinivasan G., Rasmussen E. T., Levin B. J., Hayes R. // Phys. Rev. -2002. -**B65**. -P. 134402—134408.
34. Bichurin M.I., Petrov V.M., Srinivasan G. // Ibid. -2003. -**B68**. -P. 054402.
35. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Hayes R. // Ibid. -2003. -**B67**. -P. 014418—014427.
36. Lee M.K., Nath T.K., Eom C.B. et al. // Appl. Phys. Lett. -2000. -**77**. -P. 3547—3549.
37. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. // Nature. -2006. -**442**. -P. 759—765.
38. Eerenstein W., Wiora M., Prieto J.L. et al. // Nature Materials. -2007. -**6**. -P. 348—351.
39. Thiele C., Durr K., Bilani O. et al. // Phys. Rev. -2007. -**B75**. -P. 054408—054415.
40. Shirane G., Takeda A. // J. Phys. Soc. Jpn. -1952. -**7**. -P. 5—11.
41. Shirane G., Suzuki K., Takeda A. // Ibid. -1952. -**7**. -P. 12—18.
42. Shirane G., Suzuki K. // Ibid. -1952. -**7**. -P. 333.
43. See E.G., Xu Y. Ferroelectric materials and their applications. -Amsterdam: North-Holland, 1991.
44. Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H. Piezoelectric ceramics. -London: Academ. Press, 1971. -P. 135—183.
45. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. // Ferroelectrics. -1981. -**37**. -P. 579—582.
46. Shrout T., Chang Z.T., Kin M., Markgraf S. // Ferroelectric Lett. -1990. -**12**. -P. 63—69.
47. Seung-Eek Eagle Park, Wesley Hackenberger // Current Opinion in Solid State and Materials Science. -2002. -**6**. -P. 11—18.
48. Surowiak Z., Kupriyanov M.F., Panich A.E., Skulski R. // J. Europ. Ceram. Soc. -2001. -**21**. -P. 2783—2786.
49. Swartz S.L., Shrout T. // Mat. Res. Bull. -1982. -**17**. -P. 1245—1250.
50. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gao J. // Phys. Rev. -2002. -**B66**. -P. 54104—54113.
51. Ananta S., Brydson R., Thomas N.W. // J. Europ. Ceram. Soc. -1999. -**19**. -P. 355—362.
52. Belous A., Ovchar O., Janchar B., Bezjak J. // Ibid. -2007. -**27**. -P. 2933—2936.
53. Белоус А.Г., Янчевский О.З., Вьюнов О.И. и др. // Неорган. материалы. -2008. -**44**, № 3. -С. 1—6.
54. Smolenski G.A., Agronovskaya A.I. // Sov. Phys. -Tech. Phys. -1958. -**3**. -P. 1380—1382.
55. Cross L.E. // Ferroelectrics. -1994. -**151**. -P. 305—320.
56. Mathan N., Husson E., Calvarin G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -1991. -**3**. -P. 8159—8171.
57. Chen I.W., Li P., Wang Y. // J. Phys. Chem. Solids. -1996. -**57**. -P. 1525—1536.
58. Thomas N.W., Ivanov S.A., Ananta S. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -1999. -**19**. -P. 2667—2675.
59. Choi S.W., Shrout T.R., Jang S.J., Bhalla A.S. // Ferroelectrics. -1989. -**100**. -P. 29—38.
60. Kiat J-M., Uesu Y., Dkhil B. et al. // Condensed Matter. -2001. -**12**. -P. 0109217.
61. Choi S.W., Shrout T.R., Jang S.J., Bhalla A.S. // Ferroelectrics. -1989. -**100**. -P. 29.
62. Демченко О.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. и др. Тр. 9-го Международ. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-9). -Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ, 2006. -Ч. I. -С. 131.
63. Tape Casting: Theory and Practice. The First Book on Tape Casting by Richard E. Mistler and Eric R. Twiname. -Wiley: Amer. Ceram. Soc., 2000.
64. Sabolsky E.M., Troler-McKinstry S., Messing G.L. // J. Appl. Phys. -2003. -**93**. -P. 4072.
65. Messing G., Troler-McKinstry S., Sabolsky E.M. et al. // Solid State Mater. Sci. -2004. -**29**. -P. 45.
66. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. -2000. -**26**. -С. 231.
67. Aleshkevych P., Varan M., Бедарев В.А. и др. // Там же. -2004. -**30**. -С.1261.
68. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.M., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -**102**. -P. 043902.
69. Білоус А.Г., В'юнов О.І., Солонан С.О., Коваленко Л.Л. // Фундаментальні проблеми водневої енергетики. / За ред. В.Д.Походенка, В.В.Скоророхода, Ю.М. Солоніна. -Київ: Вид-во КІМ, 2010. -С. 409—424.
70. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Пашкова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 212—222.
71. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Вьюнов О.И. и др. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 5. -С.17—23.
72. Белоус А.Г., Товстолыткин А.И., Вьюнов О.И. и др. // Там же. -2006. -**72**, № 5. -С. 21—26.
73. Солонан С.О., В'юнов О.І., Білоус А.Г. // Там же. -2010. -**76**, № 5. -С. 17—20.
74. Pashley R.M., Karaman M.E. Applied Colloid and Surface Chemistry. -London: John Wiley & Sons, 2004. -P. 189.
75. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San

- Diego: Academ. Press A Division of Harcourt Brace & Company, California, 1990. -P. 908.
76. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* / Ed. Sumio Sakka. -New York: Kluwer Academ. Publ., 2005. -P. 1986.
  77. *Kakihana M.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. -1996. -**6**. -P. 7.
  78. *Urushibara A., Moritomo Y., Arima T. et al.* // Phys. Rev. B. -1995. -**51**, № 20. -P. 14103—14109.
  79. *Sun J.R., Rao G.H., Liang J.K.* // Appl. Phys. Lett. -1997. -**70**, № 14. -P. 1900—1902.
  80. *Абрамович А.И., Королева Л.И., Мичурин А.В. и др.* // Физика тв. тела. -2002. -**44**, № 5. -С. 888—892.
  81. *Hwang H.Y., Cheong S-W., Radaelli P.G. et al.* // Phys. Rev. Lett. -1995. -**75**, № 5. -P. 914—917.
  82. *Rubinstein M., Gillespie D.J., Snyder E.J., Tritt M.T.* // Phys. Rev. B. -1997. -**56**, № 9. -P. 5412—5423.
  83. *Sun J.R., Rao G.H., Shen B.G., Wong H.K.* // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**. -P. 2998.
  84. *Turilli G., Licci F.* // Phys. Rev. B. -1996. -**54**, № 18. -P. 13052—13057.
  85. *Hebert S., Maignan A., Martin C., Raveau B.* // Sol. St. Comm. -2002. -**121**. -P. 229—234.
  86. *Ya-Dong Li, Jiang-Hui Zhang, Cao-Shui Xiong, Hong-Wei Liao* // J. Amer. Ceram. Soc. -2000. -**83**. -P. 980—982.
  87. *Kallel N., Dhahri J., Zemni S. et al.* // Phys. Stat. Sol. -2001. -**184**. -P. 319—325.
  88. *Kallel N., Dezanneau G., Dhahn J. et al.* // J. Mag. Mater. -2003. -**261**. -P. 56—65.
  89. *Hebert S., Maignan A., Martin C., Raveau B.* // Sol. St. Comm. -2002. -**121**. -P. 229—234.
  90. *Abou-Ras D., Boujelben W., Cheikh-Rouhou A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2001. -**233**. -P. 147—154.
  91. *Dagotto E., Motta T., Moreo A.* // Phys. Reports. -2001. -**344**. -P. 1—153.
  92. *Ullmann H., Trofimenko N.* // J. Alloys Compounds. -2001. -**316**. -P. 153.
  93. *Kamata H., Yonemura Y., Mizusaki J. et al.* // J.Phys.Chem.Solids. -1995. -**56**, № 7. -P. 943.
  94. *Akimoto T., Maruyama Y., Moritomo Y., Nakamura A.* // Phys. Rev. B. -1998. -**57**, № 10. -P. 5594—5597.
  95. *Haghiri-Gosnet A-M., Renard J-P.* // J. Phys. D: Appl. Phys. -2003. -**36**. -P. R127—R150.
  96. *Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevskii O.Z. et al.* // Inorg. materials. -2003. -**39**, № 2. -P. 161—170.
  97. *Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G., Tovstolytkin A.I.* // Low Temperature Physics. -2006. -**32**, № 2. -P. 134—138.
  98. *Hu J., Qin H., Chen J., Wang Z.* // Mat. Sci. Eng. -2002. -**B90**. -P. 146.
  99. *Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al.* // Solid State Ionics. -2000. -**129**. -P. 163.
  100. *Nowotny J., Rekas M.* // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**. -P. 67.
  101. *Yanchevskij O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G. et al.* // Phys. Solid State. -2006. -**48**, № 4. -P. 709—716.
  102. *Ye S.L., Song W.H., Dai J.M. et al.* // J. Appl. Phys. -2001. -**90**, № 6. -P. 2943—2948.
  103. *Shimura T., Hayashi T., Inaguma Y., Itoh M.* // J. Solid. State Chem. -1996. -**124**, № 2. -P. 250—263.
  104. *Koubaa M., Cheikhrouhou-Koubaa W., Cheikhrouhou A., Haghiri-Gosnet A.-M.* // Physica. -2008. -**B403**. -P. 2477—2483.
  105. *Zhang G, Pan Ch., Zhou Q.* // Solid State Com. -2007. -**141**. -P. 471—473.
  106. *Ramirez A.P.* // J. Phys.: Condens. Matter. -1997. -**9**. -P. 8171—8199.
  107. *Rodriguez-Martinez L.M., Attfield J.P.* // Phys. Rev. B. -1998. -**58**. -P. 2426—2429.
  108. *Yang J., Song W.H., Ma Y.Q. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2005. -**285**. -P. 417—421.
  109. *Янчевский О.З., Товстолыткин А.И., Вьюнов О.И., Белоус А.Г.* // Неорган. материалы. -2008. -**44**, № 2. -С. 226—233.
  110. *Kubota M., Yochizawa H., Morimoto Y.J. et al.* // Phys. Soc. Jpn. -1999. -**68**. -P. 2202.
  111. *Товстолыткин А.И., Погорельый А.Н., Ковтун С.М.* // Физика низких температур. -1999. -**25**, № 12. -С. 1282—1286.
  112. *Янчевский О.З., Дурилин Д.А., Товстолыткин А.И. и др.* // Неорган. материалы. -2011. -**47**, № 2. -С. 239—252.
  113. *Filippov D.A., Bichurin M., Petrov V. et al.* // Phys. Solid State. -2004. -**46**. -P. 1674.
  114. *Srinivasan G., Rasmussen E.T., Bush A.A. et al.* // Appl. Phys. A. -2004. -**78**, № 5. -P. 721—728.
  115. *Yu H., Zeng M., Wang Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. -2005. -**86**. -P. 032508.
  116. *Solopan S.A., V'yunov O.I., Belous A.G. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. -2010. -**30**. -P. 259—263.
  117. *Солопан С.А., Вьюнов О.И., Товстолыткин А.И. и др.* // Неорган. материалы. -2007. -**43**, № 11. -С. 1—7.
  118. *Rodriguez-Carvajal J.* An introduction to the program FullProf 2000. -Cedex: France, 2001. -P. 54—55.
  119. *Chen Ch.-C., de Lozanne A.* // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 26. -P. 3950—3952.
  120. *Gross R., Alff L., Buchner B. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.
  121. *Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al.* // J. Appl. Phys. -2005. -**98**, № 4. -P. 1—6.
  122. *Dorr K.* // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -**39**. -P. 125—150.
  123. *Li X.W., Gupta A., Xiao G., Gong G.Q.* // Appl. Phys. Lett. -1997. -**71**, № 8. -P. 1124.
  124. *Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al.* // Phys. Rev. B. -2000. -**59**, № 1. -P. 533—537.
  125. *Nath T.K., Rao R.A., Lavric D., Eom C.B.* // Appl. Phys. Lett. -1999. -**74**, № 11. -P. 1615—1617.
  126. *Kleemann W.* // Physics. -2009. -**2**. -P. 105.
  127. *O'Handley B., Huang J.K.* Enhanced Performance is Piezo-based Energy Harvesters. Presented at UTA Workshop on Piezoelectric Energy Harvesting. The

- 
- University of Texas Arlington, TX, 2006.
128. *Mermelstein M.D., Dandridge A.* // *Appl. Phys. Lett.* -1987. -**51**, № 7. -P. 545—547.
129. *Dong S.X., Cheng J., Li J.F., Viehland D.* // *Ibid.* -2003. -**83**. -P. 4812.
130. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *Ibid.* -2004. -**85**. -P. 5305.
131. *Dong S.X., Zhai J., Xing Z. et al.* // *Ibid.* -2005. -**86**. -P. 102901.
132. *Ueno T., Higuchi T.* // *IEEE Trans. Magn.* -2005. -**41**, № 10. -P. 3670—3672.
133. *Quandt E., Stein S., Wuttig M.* // *Ibid.* -2005. -**41**, № 10. -P. 3667—3669.
134. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *J. Appl. Phys.* -2004. -**96**. -P. 3382.
135. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *Appl. Phys. Lett.* -2004. -**85**. -P. 2307.
136. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *Ibid.* -2004. -**84**. -P. 4188.
137. *Dong S.X., Li J.F., Viehland D.* // *Ibid.* -2004. -**85**. -P. 3534.
138. *Srinivasan G., Tatarenko A.S., Bichurin M.I.* // *Electron. Lett.* -2005. -**41**, № 10. -P. 596—598.
139. *Fetisov Y.K., Srinivasan G.* // *Ibid.* -2005. -**41**, № 19. -P.1066—1067.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 31.05.2012