

Национальная академия наук Беларуси  
Белорусский республиканский фонд фундаментальных  
исследований

Государственный комитет по науке и технологиям  
ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»

Институт физики твердого тела РАН

Институт технической акустики НАН Беларуси

# **МУЛЬТИФЕРРОИКИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

**Материалы международной  
научно-практической конференции**

(Витебск, Беларусь, 24-27 сентября 2019 года)

Витебск  
2019

УДК 537.6  
М-90

Под редакцией члена-корреспондента НАН Беларуси В.В.Рубаника

**Мультиферроики: получение, свойства, применение:**  
материалы международной научно-практической конференции, Витебск,  
24 -27 сентября 2019 г. / под. ред. чл.-корр. Рубаника В.В. - Витебск: УО  
«ВГТУ», 2019. – 117 с.

ISBN

В сборнике опубликованы результаты новейших исследований в области мультиферроиков – материалов с широким диапазоном физических свойств. Мультиферроики являются перспективными материалами наноэлектроники, они могут быть использованы в устройствах магнитной записи и хранения информации, сенсорах и датчиках магнитного поля, системах защиты баз данных, интегральной СВЧ – технике, а также в приложениях в медицине, устройствах сбора энергии. Значительное число докладов посвящено вопросам практического применения этих материалов, технологий и устройств.

Сборник предназначен для широкого круга специалистов – физиков и инженеров, занимающихся вопросами исследования магнито-электрических материалов, а также их применением.

Материалы докладов печатаются в виде, представленном авторами.



ISBN

**УДК 537.6**  
© ИТА НАН Беларуси  
© ИФТТ РАН  
© УО «ВГТУ», 2019

## ВВЕДЕНИЕ

История исследования магнитоэлектрического (МЭ) эффекта берет свое начало с открытия W.C. Röntgen, сделанного в 1888 г. Он обнаружил, что движущийся диэлектрик, при помещении его в электрическое поле, изменяет свою намагниченность. В 1905 г. H.A. Wilson доказал возникновение поляризации в движущемся диэлектрике при наложении на него магнитного поля. В 1894 г. P. Curie впервые высказал предположение о возможности одновременного присутствия в кристаллах с определенной симметрией магнитного и электрического упорядочения. Важным вкладом в развитие знаний о МЭ эффекте стали теоретические работы Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица (1956 г.), в которых были сформулированы необходимые условия существования МЭ эффекта в веществе. Позднее (1959 г.) И.Е. Дзялошинский на основе этой теории предсказал существование МЭ эффекта в кристаллах окиси хрома. Наконец в 1961 г. Д.Н. Астров впервые экспериментально наблюдал на этом материале МЭ эффект индуцированный электрическим полем, т.е. возникновение намагниченности при наложении электрического поля. Несколько позже американские ученые G.T. Rado и V.J. Folen на этом же материале обнаружили МЭ эффект индуцированный магнитным полем, а именно, возникновение электрической поляризации при наложении магнитного поля. В том же году сотрудниками ФТИ им. А.Ф. Иоффе был получен первый образец поликристалла  $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ , соединивший в себе сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочение. С тех пор было открыто большое количество однофазных материалов, обладающих МЭ эффектом. К сожалению, наблюдаемое в них МЭ взаимодействие мало и имеет место в большинстве случаев только при низких температурах.

Новое направление в исследовании МЭ эффекта можно связать с работой «Product properties: a new application of composite materials», которую опубликовал в 1972 г. J. van Suchtelen. В своей работе он анализирует новые физические свойства композиционных материалов. Характерной особенностью этих материалов является присутствие в них ряда свойств, которые отсутствуют в составляющих компонентах. В таких структурах МЭ эффект является своего рода производением двух эффектов – магнестрикционного в магнитной фазе и пьезоэлектрического в пьезоэлектрической фазе. Годом позже В.А. Исупов et al. синтезировал ряд составов композиционной керамики феррит – пьезоэлектрик, обладающих магнитными, сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами. К сожалению МЭ эффект исследован не был. Наконец в 1974 г. сотрудниками Philips Research Laboratories, Eindhoven, The Netherlands (J. van den Boomgard, D.R. Terrel, R.A.J. Born, H.F.I. Giller, A.M.J.G. van Run, J.H. Scholing) был получен композиционный материал титанат бария – феррит кобальта и исследован в нем МЭ эффект. Впоследствии, в 70-ых годах был опубликован ряд статей посвященных исследованию МЭ эффекта в композиционных материалах феррит – пьезоэлектрик. Было установлено, что величина МЭ эффекта в композитах в десятки и сотни раз превышает аналогичное значение в лучших однофазных материалах. Это указывало на перспективность их изучения и применения. Тем не менее, вплоть до 2000 г., исследования МЭ эффекта в этих материалах носили разрозненный характер. В данный период можно выделить две работы, сыгравшие большую роль в дальнейшем развитии композиционных мультиферроиков. Это работа R.E. Newnham et al., в которой предложена классификация композитов по типу связности и работа G. Harshe et al., в которой проведено теоретическое моделирование поведения слоистых структур и расчет МЭ эффекта возникающего в этих материалах.

Новый этап в исследовании композиционных мультиферроиков начался в 2001г. с публикаций работ G. Srinivasan et al. и J. Ryu et al., посвященных исследованию слоистых структур феррит никеля – ЦТС и терфенол – ЦТС. Полученные значения МЭ коэффициентов 1,5 В/(см Э) и 5,9 В/(см Э) показали существование реальной возможности использования композиционных мультиферроиков в устройствах твердотельной электроники. Это заслуженно привлекло интерес к изучению МЭ структур, послужило резкому росту количества публикаций по созданию и исследованию новых материалов и устройств на их основе.

Организация научно-практической конференции «Мультиферроики: получение, свойства, применение» продиктована ростом количества исследовательских центров, работающих в области исследований МЭ материалов в последнее десятилетие. Зачастую новые интересные знания, полученные в результате их работ, остаются разрозненными, что замедляет поиск приоритетных направлений развития и практическую реализацию накопленных научных результатов.

Проведение конференции станет местом обсуждения последних идей и результатов, полученных в области магнитных и пьезоэлектрических взаимодействий; будет способствовать приобретению новых деловых и научных контактов.

**MAGNETOELASTICITY AND MAGNETOPIEZOELECTRIC EFFECT IN  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$**

**Kolodiazhna M.P.<sup>1</sup>, Bilych I.V.<sup>1</sup>, Zhekov K.R.<sup>1</sup>, Burma N.G.<sup>1</sup>, Zvyagina G.A.<sup>1</sup>, Fil V.D.<sup>1</sup>, Gudim I.A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine;*

<sup>2</sup>*L.V. Kirensky Institute for Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia  
E-mail: m.kolodyajna@gmail.com*

Rare-earth ferrobates  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R}=\text{Y}; \text{La-Nd}; \text{Sm-Er}$ ) with the crystal structure derived from the structure of the mineral huntite (the trigonal space group R32) are of interest due to the coupling of the magnetic, electric and elastic subsystems. Specifically, multi-ferroelectric effects have been discovered in some of them. The specific nature of their optical, magnetic, and magnetoelectric properties are caused by the exchange interaction between the magnetic subsystems of the iron and rare-earth ions [1, 2].

All ferrobates are ordered in the antiferromagnetic phase at the Neel temperatures ( $T_N$ ) 30–40 K. The value of  $T_N$  is determined by the interaction in the iron subsystem, and depends weakly on the type of rare earth (RE) ion. Magnetic measurements to very low temperatures do not detect intrinsic ordering in a rare earth subsystem that is polarized only due to the f-d interaction. However, the type of RE ion substantially affects the position of the magnetic moments of iron relative to the crystallographic axes. In the case of magnetic ions, both easy-axis ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Pr}$ ), and easy-plane ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$ ) configurations are realized. In Ho and Gd ferrobates, the easy-plane phase that occurred below  $T_N$  is transformed at  $T \sim 5\text{-}10$  K into the easy-axis by means of the spontaneous spin-reorientation transformation. In turn, the easy-axis phase can be transferred to the easy-plane by imposing a magnetic field parallel to the easy axis (spin-flop). Neutron experiments [4] have shown that in  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , as well as in  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , there is a helicoidal phase below  $T_S \approx 20$  K.

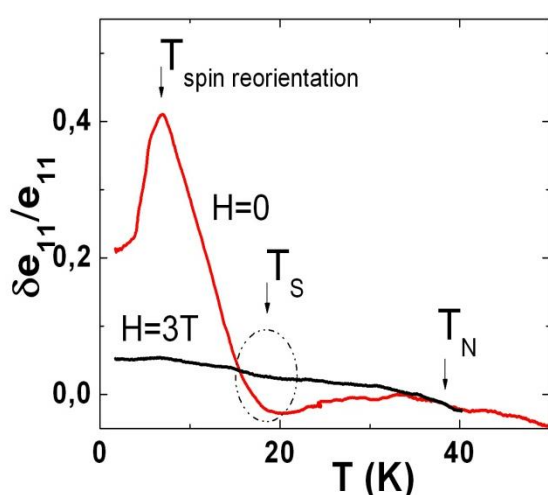


Figure 1 - Temperature dependence of relative changes of piezoelectric modulus  $\Delta\epsilon_{11}/\epsilon_{11}$  in  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

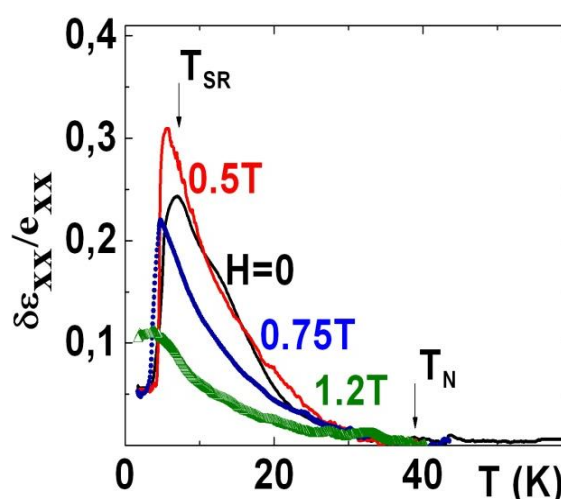


Figure 2 - Temperature dependences of relative changes of dielectric permeability for various values of the magnetic field  $H \parallel [110]$ .

Interest in studying rare earth ferroborates is caused first of all by the significant magnetoelectric effects that occur in the easy-plane phases.

The absolute values of sound velocities in  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)$  are measured at liquid nitrogen temperature. The main components of the tensor of the moduli of elasticity are found in the studied crystal. The value of the piezomodulus which found in the paraphase ( $e_{xxx} = 1.44 \text{ C/m}^2$ ) makes it possible to relate this compound, as well as the ferroborates of samarium and neodymium, to the class of strong piezoelectric materials.

The magnetopiezoelectric effect (MPE) and magnetocapacity were experimentally investigated and in the antiferromagnetic state of the  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)$ . The MPE, first discovered by us in  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [5], is a significant increase of the effective piezoelectric module in the magnetically ordered phase (below  $T_N$ ) and the suppression of that growth by a magnetic field.

Figure 1 shows the development of the piezomodulus  $e_{11}^{\text{eff}} \equiv e_{xxx}^{\text{eff}}$  in the antiferromagnetic phase for  $H = 0$  in  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Its comparison with the background dependence obtained by the measurement in the stronger field indicates the nonmonotonic nature of the change of  $e_{11}^{\text{eff}}$  with temperature: the initial decrease in the piezomodulus is replaced by its rapid increase.

Figure 2 illustrates the nature of the development of dielectric permeability  $\epsilon_{xx}$  in various magnetic fields oriented in the base plane. Below the Neel temperature the spin-dependent contribution to  $\epsilon$  increases as the derivative increases, and at the point of spin reorientation ( $T \sim 4.7 \text{ K}$ ) the effect abruptly disappears.

The constants of magnetoelectric (**a**) and magnetoelastic (**b**) interactions are measured in the antiferromagnetic phase. For  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  at 6 K – **a**  $\approx 950 \mu\text{C/m}^2$ , **b**  $\approx 3 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$ . It turns out that these values are maximal for crystals from the family of ferroborates.

The constant of magnetoelastic interaction at  $T \approx 15\text{--}20 \text{ K}$  changes its sign, see fig. 3, leading it appears to the forming of a helicoidal magnetic structure.

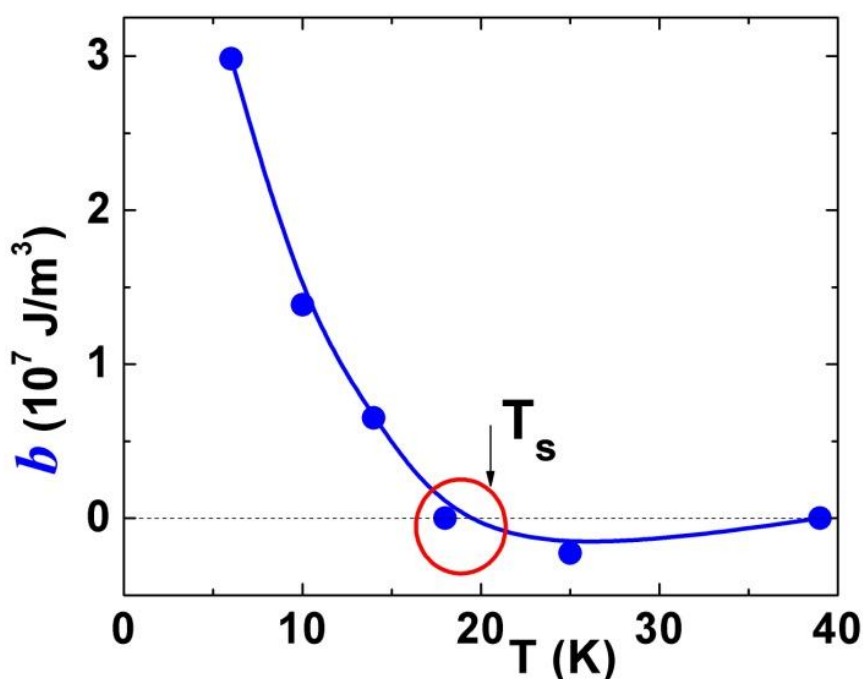


Figure 3 - Temperature dependence of the parameter of the magnetoelastic interaction

A neutron experiment [3] observed that in the easy-plane phase with  $H = 0$  the vector of antiferromagnetism exits the base plane by a small angle in  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Generally speaking, such an effect is characteristic for the trigonal and hexagonal antiferromagnets, and it is associated with the very weak basic anisotropy of those objects. In a sufficiently strong magnetic field that overcomes the plane anisotropy, that state exists without any restrictions.

Experiments studying the behavior of the sound velocity in magnetic field have confirmed the approximately  $5^\circ$  rotation of the vector of antiferromagnetism out of the base plane of the crystal in the spin-flop state.

#### REFERENCES

- [1]. A.N. Vasiliev and E.A. Popova, *Fiz. Nizk. Temp.* 32, 968 (2006) [*Low Temp. Phys.* 32, 735 (2006)].
- [2] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.P. Pyatakov, S.S. Krotov, .I. Kamilov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.K. Zvezdin, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, and V.L. Temerov, *Fiz. Nizk. Temp.* 36, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* 36, 511 (2010)]
- [3]. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, and R. Szymczak, *J. Phys. Cond. Matter* 20, 365209 (2008).
- [4]. D. K. Shukla, S. Francoual, A. Skaugen, M. V. Zimmermann, H. C. Walker, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, and J. Stempfer, *Phys. Rev. B*, 86, 224421 (2012).
- [5]. T.N. Gaydamak, I.A. Gudim, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, N.G. Burma, K.R. Zhekov, and V.D. Fil, *Phys. Rev. B* 92, 214428 (2015).

## МАГНИТНЫЕ И КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

<sup>1</sup>Лановский Р.А., <sup>1</sup>Бушинский М.В., <sup>1</sup>Терешко Н.В.

<sup>1</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь, rommelfiz1@gmail.com

Появление спонтанной намагниченности в системе  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  совпадает с зарождением фазы, описываемой пространственной группой  $A2/m$ . Образец с содержанием иттрия  $x = 0.1$  является структурно двухфазным. Основная фаза имеет тетрагонально искаженную элементарную ячейку и описывается пространственной группой  $I4/mmm$ . Уширение рефлексов с индексами, соответствующими удвоению параметра  $c$  элементарной ячейки (103, 202, 206 и т. д), указывает на отсутствие строгой трансляционной симметрии вдоль оси  $c$ . По мере увеличения содержания иттрия от  $x = 0.1$  до  $x = 0.2$  увеличивается доля фазы, описываемой пространственной группой  $A2/m$  и спонтанная намагниченность. При  $x > 0.2$  происходит переход в чисто антиферромагнитное состояние.

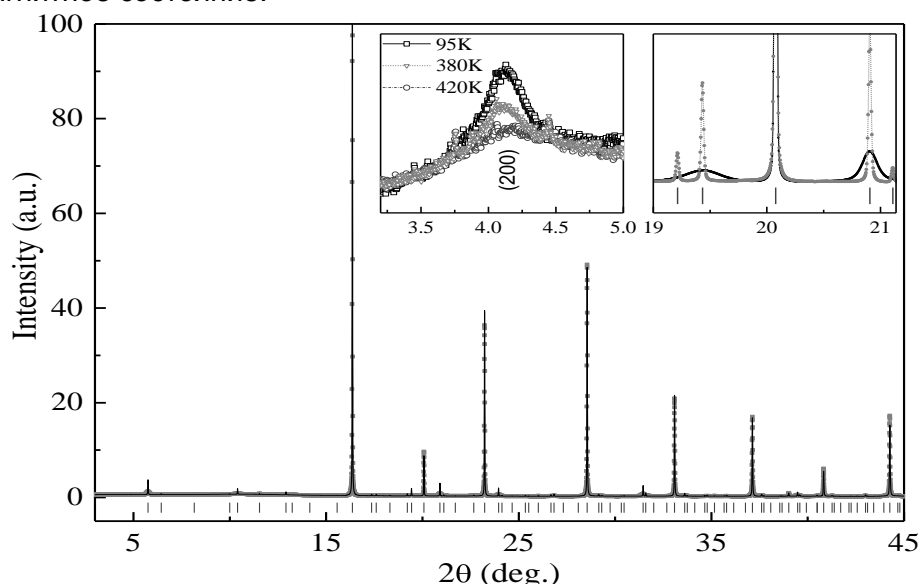


Рисунок 1- Рентгенограмма образца  $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-y}$  при 100 К. Штрихами показаны брэгговские рефлексы, измеренный (черная линия) и рассчитанный (красная линия) профили рентгенограммы. На вставках показаны уширение пиков на углах 19-21 и сверхструктурный рефлекс (200) при температурах 95К, 380К и 420К

Кроме того, на рентгенограммах в области малых углов ( $4^\circ - 4.5^\circ$ ) наблюдается сильно уширенный сверхструктурный рефлекс, который присутствовал вплоть до температуры 400 К (вставка рис. 1). Наличие данного сверхструктурного рефлекса скорее всего связано с существованием моноклинно искаженной фазы, так как он описывается в рамках сверхструктуры, присущей пространственной группе  $A2/m$ . Магнитная структура является преимущественно антиферромагнитной G-типа.

С увеличением содержания ионов иттрия до  $x = 0.2$  на рентгенограммах наблюдается появление дополнительных рефлексов 111 и  $\bar{1}11$ , которые исчезают при температуре выше 350 К. Эти рефлексы могут быть описаны в рамках пространственной группы  $A2/m$  и ячейки типа  $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$  (рисунок 2). Появление этих рефлексов возможно связано с спиновым переходом ионов Co или орбитальным упорядочением в слоях  $\text{CoO}_6$ , как это было показано ранее для системы  $\text{Sr}_{3.12}\text{Er}_{0.88}\text{Co}_4\text{O}_{10.5}$  при температуре ниже 360 К [1]. При увеличении температуры выше 350 К наблюдается фазовый переход первого рода, сопровождающийся кристаллоструктурным переходом в рамках пространственной группы  $A2/m$  к ячейке типа  $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ .



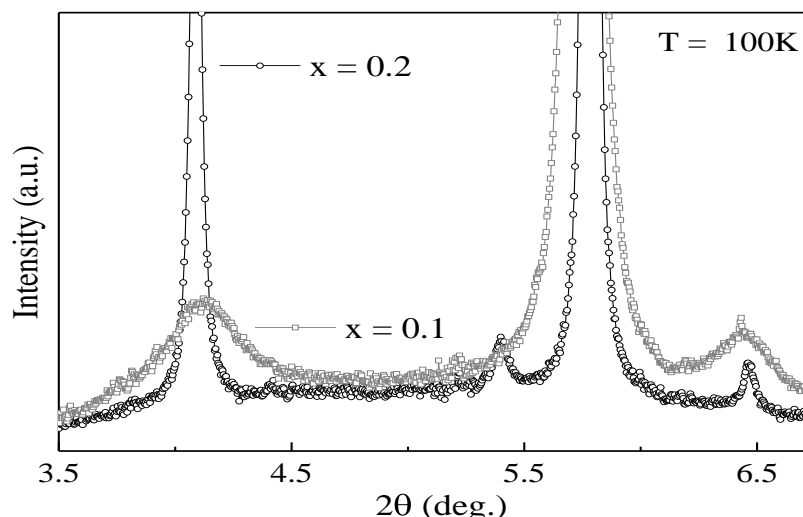


Рисунок 2 - Рентгенограммы образцов  $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-y}$  и  $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-y}$  при температуре 100K на углах 3.5-6.5

Уточненное из нейтронографических данных содержание кислорода свидетельствует о том, что ион кобальта находится в трехвалентном состоянии (в образце  $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-y}$  близко к 2.63, в образце  $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-y}$  близко к 2.65). Анализ нейтронографических данных, полученных при температуре 10 К, показал, что основной магнитный вклад присутствует в рефлексах 110, 112, 202, 211, где индексы относятся к ячейке типа  $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ . Из этого следует, что базовая магнитная структура может быть описана антиферромагнитным упорядочением G-типа с магнитной ячейкой типа  $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$  с двумя различными магнитными позициями в слоях из октаэдров  $\text{CoO}_6$  и анион-дефицитных слоях. Для образца  $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-y}$  магнитные моменты в анион-дефицитных слоях и в слоях из октаэдров  $\text{CoO}_6$  при температуре 10 К равны  $2 \mu_B$  и  $1.5 \mu_B$  соответственно. При температуре 400 К магнитный вклад не выявлен. Для образца  $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-y}$  магнитные моменты в анион-дефицитных слоях и в слоях из октаэдров  $\text{CoO}_6$  при температуре 10 К равны  $2.75 \mu_B$  и  $1.8 \mu_B$  соответственно. При температуре 400 К магнитный вклад не выявлен.

Зависимости намагниченности от температуры образцов с различным содержанием иттрия показаны на рисунке 3. Оценка температуры Нееля дает значения около  $T_N \approx 380 \text{ K}$  ( $x = 0.15$ ) и  $310 \text{ K}$  ( $x = 0.35$ ). Максимального значения спонтанная намагниченность достигает в составах  $x = 0.15$  и  $0.20$  (Рис.4). Затем при  $x > 0.2$  спонтанная намагниченность при низких температурах не наблюдалась. Образец  $x = 0.25$  проявляет фазовый переход первого рода антиферромагнетик-ферромагнетик при температурах близких к комнатной (Рис.3).

Можно предположить, что взаимодействия в анион-дефицитных слоях являются отрицательными в случае, когда ближайшие полиэдры имеют общий ион кислорода, а при его отсутствии - положительными. В этом случае вдоль одной из осей положительные и отрицательные взаимодействия будут чередоваться, что в свою очередь приведет к образованию неколлинеарной магнитной структуры как более предпочтительной с точки зрения минимума энергии. Кроме того важно учитывать магнокристаллическую анизотропию, т.к. ее величина может быть сопоставима с обменными взаимодействиями. Вероятно, часть образца претерпевает переход к антиферромагнитной структуре с коллинеарным направлением магнитных моментов в слоях  $\text{CoO}_{4.5}$  при понижении температуры, о чем свидетельствует сильное уменьшение спонтанной намагниченности.

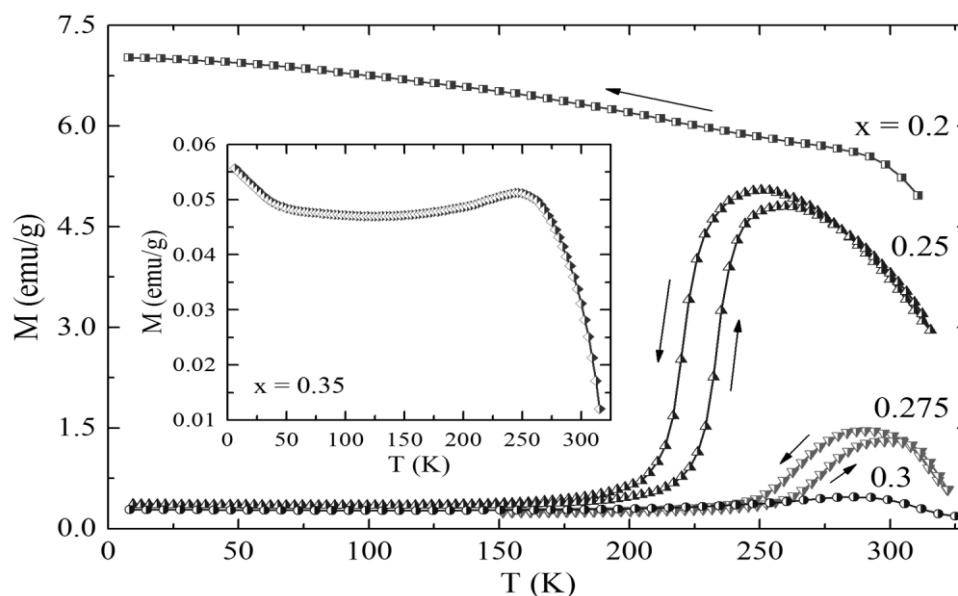


Рисунок 3 - Температурные зависимости намагниченности системы  $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-y}$  с различным содержанием иттрия ( $x = 0.2 - 0.35$ )

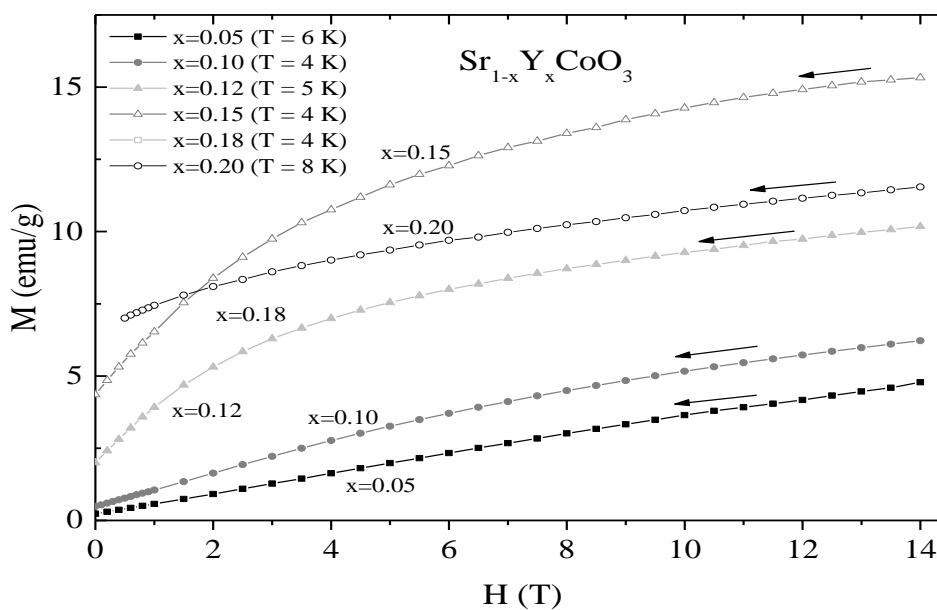


Рисунок 4 - Полевые зависимости намагниченности системы  $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-y}$  с различным содержанием иттрия ( $x = 0.05 - 0.2$ )

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Ishiwata, W. Kobayashi, I. Terasaki, K. Kato, M. Takata, Structure-property relationship in the ordered-perovskite-related oxide  $Sr_{3.12}Er_{0.88}Co_4O_{10.5}$ , Phys. Rev. B 75, 220406-1 – 4 (2007).

## ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ УСИЛЕНИЕ В КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЕ ФЕРОМАГНЕТИК-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

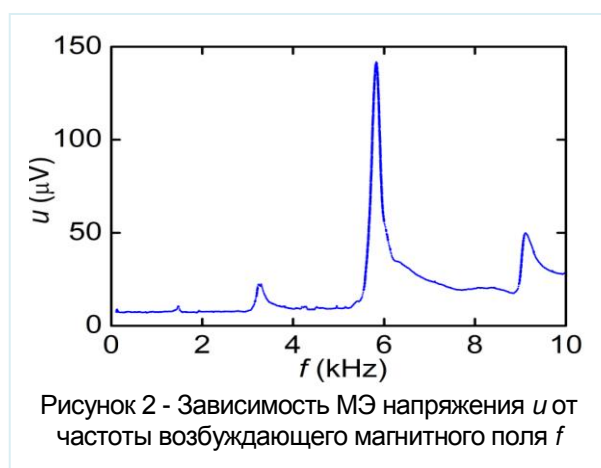
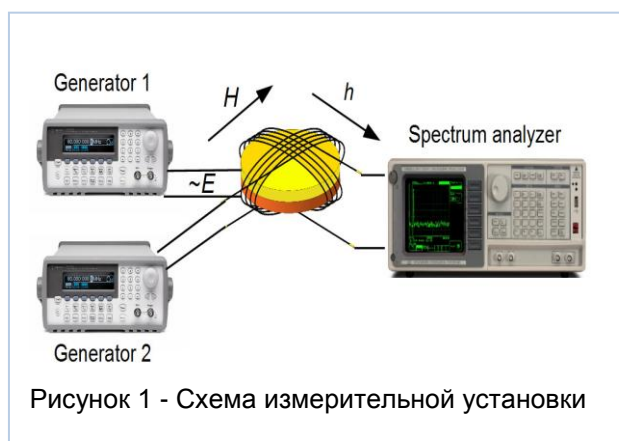
Бурдин Д.А., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К., Экономов Н.А.\*  
МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия  
\*e-mail: [economov@list.ru](mailto:economov@list.ru)

Композитные структуры, содержащие чередующиеся ферромагнитные (ФМ) и пьезоэлектрические (ПЭ) слои, обладают рекордным по величине магнитоэлектрическим (МЭ) эффектом [1]. МЭ эффект возникает из-за комбинации магнитострикции ФМ слоя и пьезоэффекта в ПЭ слое и проявляется в изменении намагниченности  $M$  структуры во внешнем электрическом поле  $E$  или изменении поляризации  $P$  структуры под действием магнитного поля  $H$  [1]. Нелинейность магнитоупругой связи в ФМ слое структуры приводит к различным нелинейным явлениям, в том числе: генерации гармоник напряжения [2], смещению переменных магнитных полей [3], бистабильности [4]. Недавно обнаружено усиление МЭ эффекта в пленочной наноструктуре, содержащей ФМ слой из GaFe и ПЭ слой из цирконата-титаната свинца (PZT) [5]. В данной работе обнаружено и описано параметрическое усиления МЭ эффекта в композитной структуре со слоями из аморфного ферромагнитного сплава FeBSiC и PZT.

Исследуемый образец представлял собой диск диаметром 16 мм и содержал ФМ слой из аморфного ферромагнетика FeBSiC толщиной 20  $\mu\text{m}$  и PZT слой толщиной 200  $\mu\text{m}$ . ФМ слой имел магнитострикцию насыщения  $\lambda_S \approx 23 \cdot 10^{-6}$  в поле насыщения  $H_S \sim 100$  Ое. На поверхности PZT слоя были нанесены Ag-электроды толщиной  $\sim 2$   $\mu\text{m}$ . Пьезомодуль PZT равнялся  $d \approx 175$  рм/Н. Слои были соединены с помощью эпоксидного клея.

Блок-схема измерительной установки показана на рис. 1. Образец помещали внутрь магнитных катушек с взаимно перпендикулярными осями. Параллельно плоскости структуры прикладывали постоянное поле  $H=0-100$  Ое. Внутреннюю катушку использовали для возбуждения МЭ эффекта, а внешнюю - для измерения выходного сигнала. На возбуждающую катушку от генератора Agilent 33210a подавали напряжение, которое создавало в образце касательное магнитное поле  $h \cos(2\pi f t)$  с амплитудой  $h \sim 0.001$  Э и частотой  $f=1-10$  kHz. На электроды PZT слоя от второго генератора подавали гармоническое напряжение с удвоенной частотой, которое создавало в PZT слое электрическое поле накачки  $E \cos(4\pi f t)$  с амплитудой до  $E=500$  В/см. С помощью спектроанализатора SR770 регистрировали спектр напряжения  $u(f)$ , генерируемого измерительной катушкой при различных  $f$ ,  $h$  и  $H$ .

На рис. 2 приведена зависимость МЭ напряжения  $u$  с измерительной катушки от частоты  $f$  возбуждающего магнитного поля при  $H=15$  Ое и  $E=0$ . Резонансы соответствуют возбуждению низших мод изгибных акустических колебаний в композитной структуре.



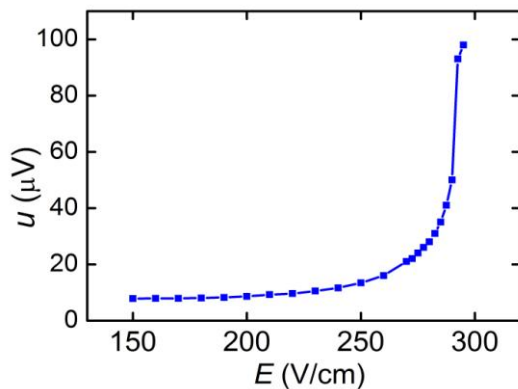


Рисунок 3 - Зависимость МЭ напряжения от амплитуды поля накачки  $E$ .

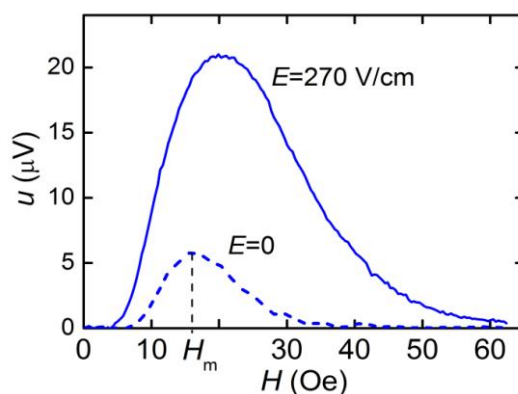


Рисунок 4 - Зависимость МЭ напряжения от  $H$  при  $E=0$  и в режиме усиления при  $E=270$  V/cm.

При включении поля накачки  $E$  с частотой, равной удвоенной частоте возбуждающего магнитного поля, наблюдали усиление МЭ напряжения, генерируемого внешней катушкой. На рис. 3 приведена зависимость амплитуды МЭ напряжения  $u$  с частотой 3.08 kHz от амплитуды поля накачки  $E$  с частотой 6.18 kHz при постоянном поле  $H=28$  Oe. Видно, что амплитуда МЭ напряжения растет с увеличением  $E$  и при пороговом поле  $E_{th} \approx 290$  V/cm структура переходит в режим генерации. Максимальный коэффициент усиления МЭ напряжения составлял  $\sim 12.5$ . Рисунок 3 демонстрирует зависимости МЭ напряжения от постоянного поля  $H$  без электрической накачки ( $E=0$ ) и в режиме усиления при  $E=270$  V/cm. В обоих случаях МЭ напряжение вначале растет с увеличением поля, достигает максимума при определенном  $H_m \sim 16-20$  Oe, а затем падает до нуля при насыщении ФМ слоя структуры. Поле  $H_m$  примерно соответствует полю максимума пьезомагнитного коэффициента ФМ слоя  $q(H) = \partial \lambda / \partial H$ , где  $\lambda(H)$  - зависимость магнитоэлектрической деформации от магнитного поля. Параметрическое усиление наблюдали только при частоте возбуждающего магнитного поля  $f$  и частоте электрического поля накачки  $2f$ , расположенных вблизи резонансных частот структуры (см. рис. 2) и определенном соотношении фаз сигнала и накачки.

Обнаруженный эффект описывается уравнением Матье для линейного осциллятора с затуханием, возбуждаемого внешней гармонической силой, упругая константа которого модулируется с удвоенной частотой [5]. В рассмотренной композитной структуре жесткость ФМ слоя изменяется из-за гармонических деформаций, создаваемых ПЭ слоем под действием гармонического электрического поля накачки. Ограничение амплитуды выходного напряжения при переходе в режим генерации обусловлено, по-видимому, нелинейностью ФМ слоя структуры, приводящей к нарушению условий фазового синхронизма возбуждающего поля и накачки.

**Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-07-00594\19) и Российским научным фондом (проект № 17-12-01435).**

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] C.-W.Nan., M.I.Bichurin, S. Dong, D.Viehland, G.Srinivasan. J.Appl.Phys. 103, 031101 (2010).
- [2] K.E. Kamentsev, Y.K. Fetisov, G. Srinivasan. Appl. Phys. Lett., 89, 142510 (2006).
- [3] D.A. Burdin, D.V. Chashin, N.A. Ekonomov et al, J. Magn. Mag. Mater., 358-359, 98 (2014).
- [4] Y.K. Fetisov, D.A. Burdin, N.A. Ekonomov et al, Appl. Phys. Lett., 113, 022903 (2018).
- [5] Y. Wang, T.-D. Onuta, C.J. Long, Y. Geng, I. Takeuchi. Appl. Phys. Lett., 107, 192902 (2015).

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕВОГО МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО  
КОМПОЗИТА  $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$**

**Калгин А.В.<sup>1,2,\*</sup>, Гриднев С.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

\*E-mail: kalgin\_alexandr@mail.ru

Смесевые магнитоэлектрические (МЭ) композиты, имеющие возможность взаимно преобразовывать магнитное и электрическое поля (МЭ эффект), перспективны для разработок устройств электронной техники нового поколения. При намагничивании композита внешним полем происходит деформация магнитной фазы, обусловленная магнитострикцией, а это приводит к деформации, механически связанной с ней пьезоэлектрической фазы. Вследствие прямого пьезоэффекта на поверхностях композиционной структуры появляются связанные электрические заряды, и возникает электрическое напряжение. Следовательно, большой МЭ эффект должен наблюдаться в композитах, в которых комбинация фаз обладает хорошими электрическими, механическими, пьезоэлектрическими и пьезомагнитными свойствами. Чаще всего исследователи изучают МЭ свойства композитов. В то же время электрические свойства изучены недостаточно, а вопросы их модельного описания, как правило, не обсуждаются. Поэтому целью настоящей работы является экспериментальное изучение и модельное описание электропроводности смешанного МЭ композита  $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ .

Основные результаты, полученные в работе:

1. Спеканием при высоких температурах порошков феррита  $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и сегнетоэлектрика  $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$  получены образцы смешанного магнитоэлектрического композита  $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$  с  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$  и  $0,4$ .

2. Рентгеноструктурный анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения и Ni-фильтра, показал, что полученные образцы представляют собой двухфазные структуры типа феррит-сегнетоэлектрик, причем ферритовая фаза имеет структуру шпинели, а сегнетоэлектрическая фаза – структуру перовскита. На микрофотографиях поверхностей образцов в растровом электронном микроскопе РЭМ Quanta 2003D также наблюдаются две фазы композита.

3. На частотах  $f$  от 2 до 50 кГц в интервале температур 290 – 670 К изучена электропроводность композита  $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ . Выявлено, что с ростом температуры  $T$  при переходе через сегнетоэлектрическую точку Кюри  $T_C$  в композите происходит смена механизма электропроводности от прыжков поляронов малого радиуса к зонному механизму переноса носителей заряда.

4. Ниже  $T_C$  электропроводность  $\sigma$  композита является частотно-зависимой, в то время как выше  $T_C$  практически никакой дисперсии проводимости не наблюдается. Частотная зависимость проводимости описывается выражением  $\sigma \sim f^s$  ( $s$  – показатель степени) и обусловлена запаздыванием медленных механизмов поляризации.

5. Электропроводность композита в интервале температур от 290 К до  $T_C$  хорошо аппроксимируется функцией вида  $\sigma = \sigma_0 T^n$  ( $\sigma_0$  – постоянная величина для данного материала,  $n$  – показатель степени), а в интервале от  $T_C$  до 670 К изменяется по закону  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$ , где  $E_\sigma$  – энергия активации электропроводности,  $k$  – постоянная Больцмана. Возрастание  $\sigma$  при увеличении температуры объясняется температурной зависимостью концентрации дырок в сегнетоэлектрической компоненте композита.

6. Обнаружен рост  $\sigma$  с концентрацией  $x$ , который связан с легированием неизоэлектронными атомами  $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  сегнетоэлектрической компоненты  $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$  в процессе высокотемпературного синтеза композита.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-72-20105).**

**COMPOSITION-DRIVEN ANTIFERROMAGNETIC-WEAK FERROMAGNETIC  
TRANSITION IN BISMUTH FERRITES**

**Khomchenko V.A.<sup>1</sup>, Paixão J.A.<sup>1</sup>, Karpinsky D.V.<sup>2,3</sup>, Latushka S.I.<sup>3</sup>, Dubkov S.V.<sup>2</sup>,  
Silibin M.V.<sup>2,3,4</sup>**

<sup>1</sup>*CFisUC, Department of Physics, University of Coimbra, P-3004-516 Coimbra, Portugal,  
uladzimir@fis.uc.pt*

<sup>2</sup>*National Research University of Electronic Technology "MIET", 124498 Zelenograd,  
Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus*

<sup>4</sup>*Institute for Bionic Technologies and Engineering, I. M. Sechenov First Moscow State  
Medical University, 119991 Moscow, Russia*

Perovskite-like compounds are widely known as model systems for studying the relationships between crystal structure and physical properties. Among them, magnetically-ordered ferroelectric oxides have attracted much attention in recent years. Such materials combine spin and electric dipole ordering in the same phase, thus providing the technologically important possibility to control magnetism with an electric field. While BiFeO<sub>3</sub> is the most thoroughly studied magnetic ferroelectric compound, the properties of its solid solutions remain a matter of intensive debate. In this work we show how variation in the chemical composition of Bi<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (AE= Ca, Sr, Ba) multiferroics affects their crystal structure and magnetic behavior. The polycrystalline samples have been studied by X-ray diffraction, neutron powder diffraction, VSM-magnetometry, electron microscopy, and scanning probe microscopy techniques. It has been found that Ca/Ti and Sr/Ti substitutions suppress the cycloidal antiferromagnetic structure specific to the parent compound, thus stabilizing a weak ferromagnetic and ferroelectric state. The Ba/Ti-doped solid solutions retain the magnetic behavior characteristic of the pure BiFeO<sub>3</sub>. The composition-driven changes in the magnetic properties of the Bi<sub>1-x</sub>AE<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites correlate with the structural evolution, confirming the existence of tight coupling between the type of magnetic ordering and electric polarization / magnitude of oxygen octahedra tilting in these materials. The magnetostructural correlations reflect the pattern of chemical substitution-induced changes in the polarization- and octahedra rotation-related components of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction. The investigation sheds light on the conditions favoring the coexistence of spontaneous magnetization and polarization in BiFeO<sub>3</sub>-based multiferroics.

**This work was supported by the RSF (project 18-19-00307). K.V.A. acknowledges  
Fundação para a Ciência e a Tecnologia (project IF/00819/2014/CP1223/CT0011).**

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛОКАЛЬНЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ

Политова Е.Д.<sup>1</sup>, Калева Г.М.<sup>1</sup>, Мосунов А.В.<sup>1</sup>, Садовская Н.В.<sup>1</sup>,  
Киселев Д.А.<sup>2,3</sup>, Ильина Т.С.<sup>2</sup>, Кислюк А.М.<sup>2</sup>, Panda P.K.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>АО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова», ул. Воронцово поле, д.10, Москва, 105064, Россия,

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, Москва, 119049, Россия

<sup>3</sup>Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Московская обл., Фрязино, пл. Введенского 1, 141120, Россия

<sup>4</sup>Национальная аэрокосмическая лаборатория, Бангалор, 560017 Индия  
E-mail: [politova@nifhi.ru](mailto:politova@nifhi.ru)

### Введение

Перовскиты на основе ниобата калия-натрия  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  (KNN) рассматриваются среди наиболее перспективных бессвинцовых материалов для замены пьезоэлектрических материалов, содержащих токсичный оксид свинца [1-4]. Для разработки новых эффективных материалов для различных приложений для достижения необходимых свойств используют донорные и/или акцепторные катионные замещения. В данной работе изучено влияние катионных замещений в А- и В-позициях решетки перовскита на параметры структуры, микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамик в системе  $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (KNN-BCN) с  $x = 0 - 0.1$ , модифицированных легкоплавкой добавкой LiF.

### Экспериментальная часть

Керамические образцы KNN-BCN с  $x = 0 - 0.1$ , а также – с добавкой 5 вес. % LiF получали методом твердофазного синтеза двукратным обжигом при температурах  $T_1 = 1100$  К (6 ч) и  $T_2 = 1300 - 1370$  К (1 - 4 ч). В качестве исходных реагентов использовали карбонаты  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  (“ч.д.а.”), оксиды  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{CuO}$  (“ос.ч.”) и LiF (“ч.”).

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение). Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL YSM-7401F). Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 300 – 1000 К и частот 100 Гц – 1 МГц. Доменную структуру, процессы макрополяризации и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса полированных образцов керамик исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) с помощью сканирующего зондового микроскопа MFP-3D SA (Asylum Research, США).

### Результаты и обсуждение

Согласно данным РФА, однофазные образцы KNN-BCN с  $x = 0 - 0.1$  и с добавкой LiF со структурой перовскита были получены в результате синтеза при температуре  $T_1 = 1100$  К и при спекании керамик при  $T_2 = 1440 - 1470$  К (рис. 1). Наблюдали смещение дифракционных пиков в область меньших углов с увеличением значения  $x$ , что свидетельствует об увеличении параметров ромбической решетки в соответствии с катионными замещениями. Микроструктура образцов характеризуется зернами размером ~ 1 - 5 мкм с прямоугольной огранкой. При увеличении значения  $x$  наблюдается небольшое увеличение среднего размера зерен керамик.

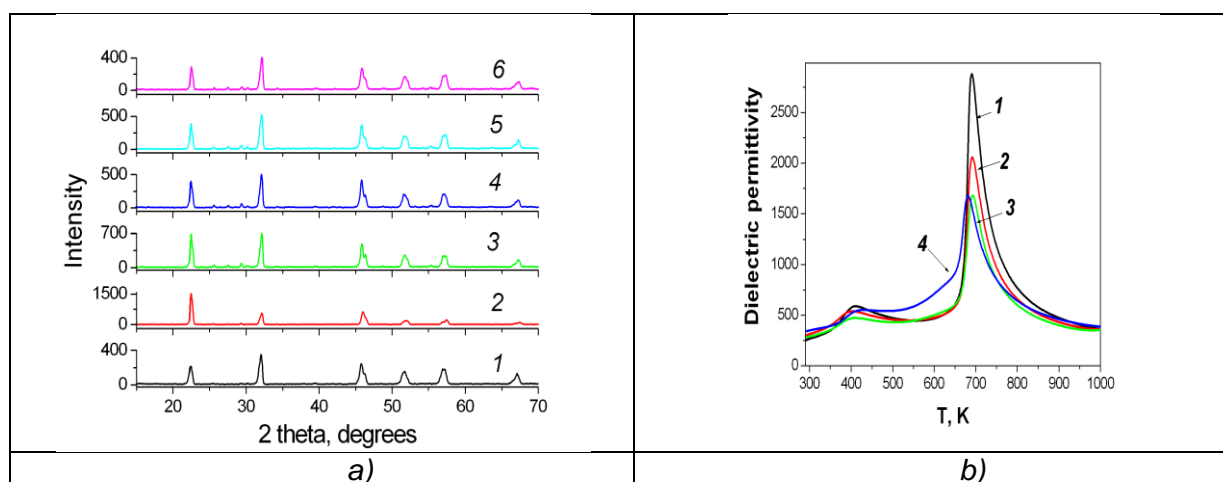
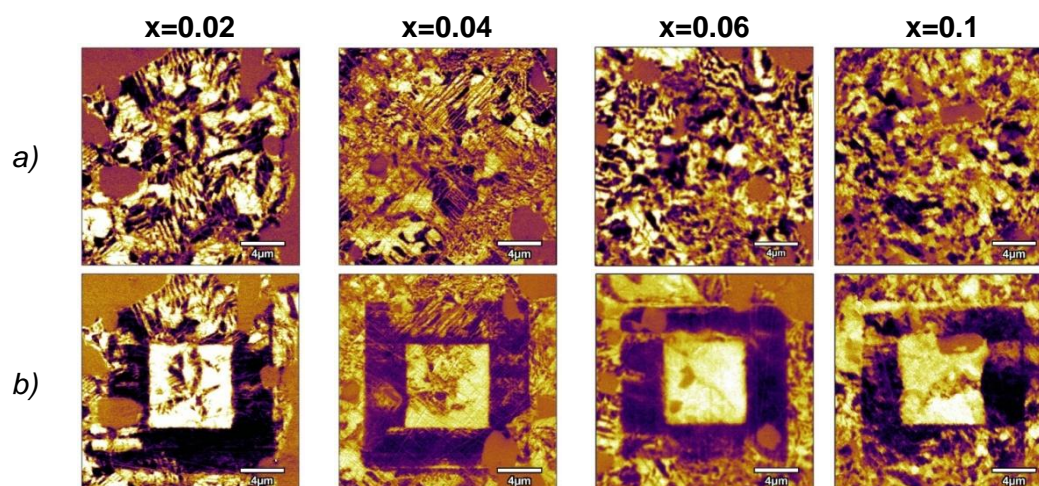


Рисунок 1 - а) Дифрактограммы образцов керамик KNN-BCN, модифицированных LiF с  $x=0.02$  (1,2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6).

б) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  керамик KNN-BCN с  $x=0.02$  (1), 0.04 (2), 0.06 (3), 0.10 (4), полученных при  $T_2=1420$  К (5 ч). Кривые измерены на частотах  $f=100$  Гц, 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц

В результате измерений диэлектрических характеристик, выявлены характерные для систем на основе KNN СЭ фазовые переходы, проявляющиеся как пики диэлектрической проницаемости вблизи  $\sim 400$  К и при  $T_m \sim 700$  К (Рис. 1б). Значение  $T_m$  слегка понижается при увеличении значения  $x$ , а значение диэлектрической проницаемости, измеренной при комнатной температуре  $\epsilon_{rt}$  ( $f=1$  кГц), повышается.

Методом СМП получены изображения доменной структуры для всех исследуемых образцов керамики KNN- $x$ BCN, причем с увеличением концентрации BCN форма доменов меняется от полосовой к неправильной (рис. 2а). Индуцированная доменная структура (box-in-box) была создана путем сканирования области  $15 \times 15$  мкм<sup>2</sup> напряжением  $-30$  В и области  $7.5 \times 7.5$  мкм<sup>2</sup> напряжением  $+30$  В. Все измеренные образцы демонстрируют выраженный контраст после поляризации (рис. 2б). Образованные домены стабильны во времени. Также для образцов KNN-BCN получены локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, что подтверждает переключение сегнетоэлектрической поляризации на наномасштабе (рис. 2с). Несовпадение эффективных значений  $d_{33}$ , измеренных при положительных и отрицательных значениях прилагаемого постоянного напряжения, указывает на присутствие локальных смещающих полей, стабилизирующих энергетически выгодную ориентацию поляризации вдоль направления этих полей, что приводит в итоге к асимметрии эффекта переключения доменных границ в допированных оксидах.





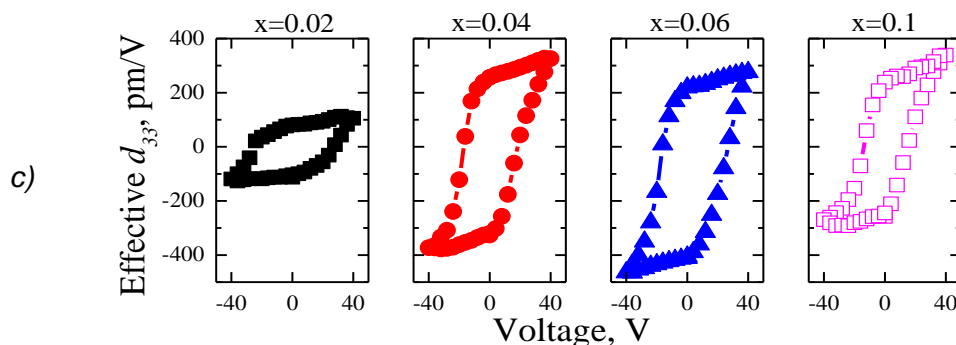


Рисунок 2 - а) СМП изображения исходной доменной структуры и б) после поляризации постоянным напряжением; с) локальные петли пьезогистерезиса образцов KNN-BCN

Результаты СМП измерений согласуются с результатами диэлектрических измерений. Эффективные значения пьезоэлектрических коэффициентов  $d_{33}$  хорошо коррелируют со значениями  $\varepsilon_{it}$ . Высокие значения эффективных пьезоэлектрических коэффициентов  $d_{33}$ , измеренные методом СМП, подтверждают перспективы создания новых высокоэффективных бессвинцовых пьезоматериалов на основе составов KNN.

#### Заключение

Высокие значения эффективных пьезоэлектрических коэффициентов  $d_{33} > 200$  pm/V, измеренные методом СМП, подтверждают перспективы создания новых высоко-эффективных пьезоматериалов на основе составов KNN.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проекты 16-53-48009 и 18-03-00372) и Минобрнауки РФ (госзадание №11.9706.2017/7.8).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. K. Panda and B. Sahoo. *Ferroelectrics*, (2015) 474, 128-143.
2. J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer et al. *J. Euro. Ceram. Soc.* (2015). 35 1659-1681.
3. J.G. Wu, D.Q. Xiao, J.G. Zhu. *Chem. Rev.* (2015) 115, 2559-2595.
4. E.D. Politova, N.V. Golubko, G.M. Kaleva, et al. *J. Adv. Dielect.* (2018) 8, 1850004.

## **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА МАГНОНИКИ НА ОСНОВЕ УПРАВЛЯЕМЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ СТРУКТУР**

**Садовников А.В., Грачев А.А., Бегинин Е.Н., Никитов С.А.**

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия, SadovnikovAV@gmail.com*

Развитие идей магноники, направленных на исследование процессов переноса магнитного момента или спина электрона вместо переноса заряда, открывает новые возможности для применения спиновых волн в построении элементной базы приборов обработки, передачи и хранения информации в микроволновом и терагерцевом диапазонах радиоволн на новых физических принципах [1]. Использование латерально магнитных микроструктур представляется важным для разработки элементов межсоединений в планарных топологиях магнонных сетей [2,3]. Использование пьезоэлектрических [1,3] и сегнетоэлектрических[2] слоёв позволяет существенно расширить функциональность латеральных микроструктур за счет дополнительной возможности двойного управления их характеристиками.

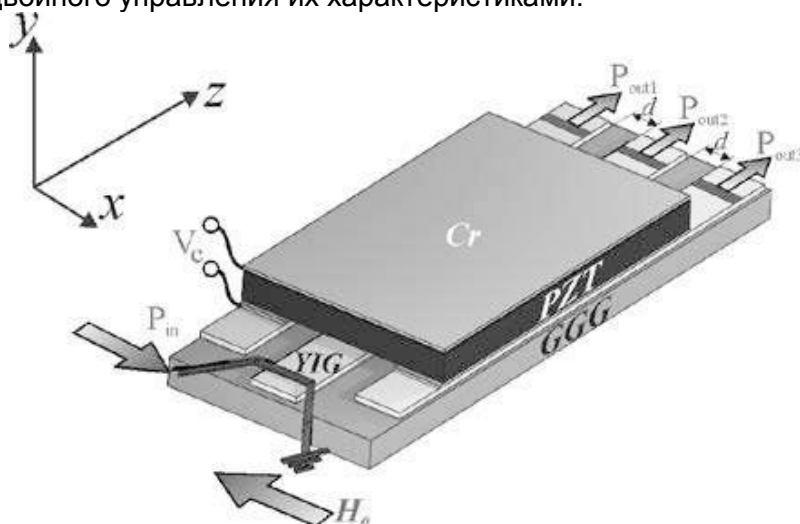


Рисунок 1 - Схема рассматриваемой структуры.

В данной работе с помощью численного моделирования, основанного на методе конечных элементов, и с помощью микромагнитного моделирования исследована динамика спиновых волн, распространяющихся в системе латеральных микроволноводов с пьезоэлектрическим слоем. На рис. 1 схематически показана рассматриваемая структура, состоящая из трёх латеральных микроволноводов, полученных с помощью метода лазерной резки из плёнки ЖИГ, толщиной 10 мкм, находящейся на подложке из галлий-гадолиниевого граната. На данной латеральной системе будет расположен пьезоэлектрический слой цирконата-титаната свинца с расположенными на нем электродами из меди толщиной 50 нм на нижней стороне и толщиной 1 мкм на верхней поверхности пьезоэлектрического слоя для создания эффективной локальной деформации каждого из латеральных ЖИГ микроволноводов.

Эффект управления спиновыми волнами возможен и в случае изменения величины диэлектрической проницаемости пьезоэлектрического слоя.

**Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-29-27026, 18-37-20005.**

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A.V. Sadovnikov et.al, Phys. Rev. Lett. 120, 257203 (2018)
- [2] A.V. Sadovnikov et.al, Physical Review Applied, 7, 014013 (2017)
- [3] A.V. Sadovnikov et.al, IEEE Transactions on Magnetics, 53, 1-4 (2017).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭМИССИИ ЛОКАЛИЗОВАННОГО ЗАРЯДА В  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ – ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

**Одринский А.П.**

*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Республика Беларусь,  
E-mail: a.odrinsky@gmail.com*

Использование сегнетоэлектрических материалов в технике [1] требует наработки методов изучения их дефектно - примесной подсистемы, способной к локализации заряда. Исследования сегнетоэлектриков-полупроводников  $TiGaSe_2$  [2],  $TlInS_2$  [3-6] методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (PICTS) показали возможности и перспективы изучения процессов термоэмиссии с центров локализации заряда (ЦЛЗ) в сегнетоэлектриках. В области температуры сегнетофазы  $TlInS_2$  эти процессы хорошо сопоставимы с зависимостью от температуры поляризационных характеристик кристалла [4], пиротока [5], скорости распространения ультразвука [6], а также термостимулированной проводимостью [7]. В сегнетофазе  $TlInS_2$  обнаружено и подавление термоэмиссии на низкотемпературном краю регистрации [3]. В дальнейшем обнаружена корреляция этого явления с фотовольтаической добавкой реакции кристалла на свет и уточнен механизм подавления термоэмиссии как предположительно связанный с некомпенсированным внутренним полем кристалла [8]. Действительно, пространственное перераспределение фотоинжектированных носителей способно модифицировать регистрацию вклада термоэмиссии в релаксацию фотоотклика. Температура фазового перехода из соразмерной в несоразмерную сегнетофазу  $TlInS_2$  составляет 201 K, а из несоразмерной сегнето- в парафазу 216 K [9]. В  $TiGaSe_2$  эти переходы расположены при 107 K и 120 K [10], что позволяет наблюдать процессы термоэмиссии в широком диапазоне температур парафазы, в том числе в электрически «возмущенном» кристалле, как следом, оставленным перестройкой доменной структуры. Результаты таких исследований изложены далее.

**Условия эксперимента.** Условия измерений и образцы не отличались от описанных ранее [3]. Предварительную поляризацию кристалла проводили в сегнетофазе при  $T = 78$  K в течение 10 минут, в темноте, полем напряженности  $E_p = 200$  В/см. Данные регистрировали в процессе нагрева со скоростью  $\sim 2$  K/мин в диапазоне 78–330 K, выбрав полярность внешнего поля  $E_i = 20$  В/см, совпадающей с  $E_p$  ( $E_p \cdot E_i > 0$ ) либо не совпадающей ( $E_p \cdot E_i < 0$ ). Процессы термоэмиссии исследовали методом PICTS. Вариации высоты пика в наборе PICTS-спектров отслеживали, строя диаграммы  $[W_i/P_i, e_{ii}]$  [3], где  $W_i$ ,  $P_i$  и  $e_{ii}$  – характеристический коэффициент, высота пика и характеристическая скорость термоэмиссии  $i$ -го спектра.

**Результаты и обсуждение.** Изменения с температурой фотоотклика  $TiGaSe_2$  показаны на рис. 1. В невозмущенном состоянии (кривая 1) в области  $T = 78$ -300 K диапазон изменения величины фотоотклика -  $\Delta_0$  составляет  $\sim 60$ , а с предварительной поляризацией в случае  $E_p \cdot E_i < 0$  (кривая 2)  $\Delta_0$  увеличивается до двух порядков с уменьшением величины фотоотклика. Последующая регистрация с изменением полярности  $E_i$ ,  $E_p \cdot E_i > 0$  (кривая 3), при увеличении фотоотклика, демонстрирует  $\Delta_0 \sim 45$ , сравнимый с невозмущенным кристаллом. При идентичном фотовозбуждении логично полагать и идентичность изменений фотопроводимости кристалла. Тогда различие положений кривых 2 и 3 подтверждает формирование в кристалле неоднородности потенциального рельефа (НПР). Неоднородности объясняют и увеличение фотоотклика для кривой 3 относительно кривой 1 как вклад фотовольтаической составляющей в регистрируемый сигнал. В последующих циклах (кривые 4, 5 и 6) величина  $\Delta_0$  уменьшалась (кривые 5 и 6), что объяснимо формированием дополнительных электретных состояний заметно увеличивающих и

характеристическое время нарастания и спада фотоотклика. Таким образом, НПР кристалла, сформированные перестройкой доменной структуры, сохраняются и в парафазе, где они сопоставимы исключительно вариациям заполнения ЦЛЗ.

На рис. 2 представлены диаграммы  $[W/P_i, e_{ti}]$ , полученные для термоэмиссии в области  $\Delta T_0 = 150-190$  К и  $205-260$  К (ЦЛЗ А3 и А4 [2]). Кривая 1 невозмущенного кристалла имеет характерную линейную зависимость. Для поляризованного кристалла (кривая 3) наблюдается подавление термоэмиссии при малых значениях  $e_{ti}$ , заметное и для ЦЛЗ А3, и для А4, что согласуется с исследованиями  $TiInS_2$  [3, 9]. Действительно, используя идентичные методики эксперимента, мы в парафазе получили состояние  $TiGaSe_2$ , воспроизводящее эффект подавления термоэмиссии, аналогичный наблюдавшемуся в сегнетофазе  $TiInS_2$ .

Подчеркнем, что эффект целенаправленно воспроизведен предварительной поляризацией  $TiGaSe_2$  в сегнетофазе. Вместе с тем на  $TiGaSe_2$  подавление термоэмиссии на низкотемпературном крае  $\Delta T_0$  сопровождается ее увеличением на высокотемпературном крае, что не наблюдалось на  $TiInS_2$ . Эти эффекты модификации отчетливо выражены на кривой 3 ( $E_p \cdot E_i > 0$ ), соответствующей вкладу фотовольтаической добавки в регистрируемый сигнал (см. рис. 1), тогда как кривые 2 и 4 близки к линейной зависимости. Последующие циклы регистрации без предварительной поляризации образца (кривые 5, 6) вели к сверхлинейной зависимости.

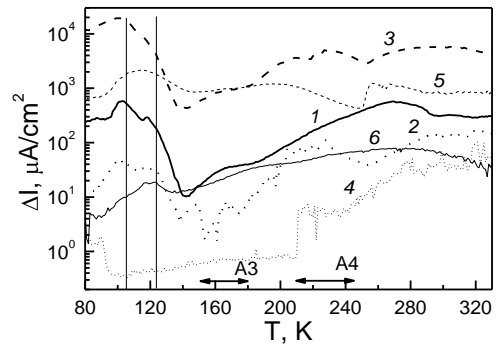


Рисунок 1 — Зависимость от температуры фотоотклика  $TiGaSe_2$ . Кривые нумерованы в соответствии с последовательностью циклов регистрации данных: 1, 5 и 6 соответствуют циклам без предварительной поляризации кристалла; 2, 4 -  $E_p \cdot E_i < 0$ ; 3, 5 -  $E_p \cdot E_i > 0$ . Вертикали отмечают температуру фазовых переходов. Отмечены также области  $\Delta T_0$  – регистрации термоэмиссии А3 и А4 [2]

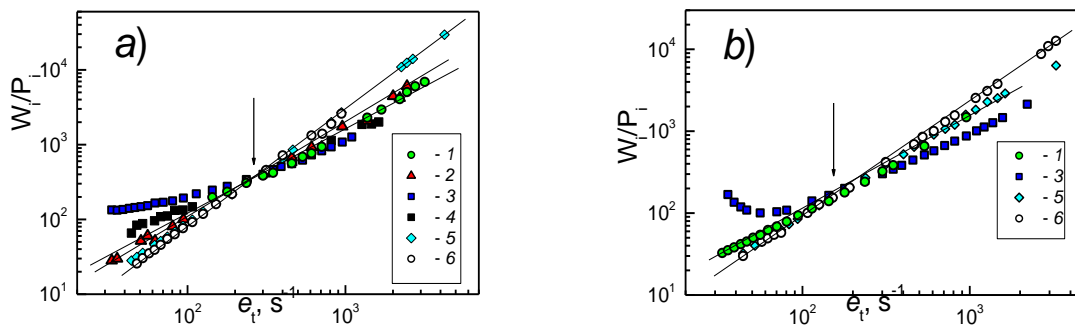


Рисунок 2 — Диаграмма  $[W/P_i, e_{ti}]$  для регистрации термоэмиссии с ЦЛЗ А3 (a) и А4 (b). Нумерация кривых в соответствии с рис. 1. Вертикальная стрелка отмечает точку  $e_{t0}$ .

На рис. 2 также заметна точка пересечения кривых или выделенное значения  $e_{t0} = 264$  с<sup>-1</sup>,  $194$  с<sup>-1</sup> для А3 и А4, соответственно. НПР ведут к разделению фотоинжектированных носителей на «коллективных (макроскопических) потенциальных барьерах» [11], и релаксация включает диффузию неравновесных носителей. Изменение с температурой диффузионного тока, определяющегося эффективной высотой барьера  $V$ ,

$$I_d \sim \exp(eV/kT) \quad (1)$$

вяло зависит от температуры относительно термоэмиссии с ее изменением  $e_i$  на 3-4 порядка в области  $\Delta T_0$ . Полагая, что в точке  $e_{i0}$  достигается значение характеристического времени диффузии, ур. (1) дает оценку эффективной высоты барьера (экранированного фотоинжектированными носителями) - 42 мВ. Формирование барьера наиболее вероятно в приконтактной области пространственного заряда, что согласуется и с графиками рис. 1.

Таким образом, в PICTS-исследовании  $TiGaSe_2$  с НПР получил объяснение эффект подавления термоэмиссии [3]. Показано, что перестройка доменной структуры сегнетоэлектрика ведет к НПР, обусловленной неоднородностью заполнения ЦЛЗ, способной сохраняться и в парафазе кристалла, и ответственной за эффект подавления термоэмиссии [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Scott J.F. Prospects for ferroelectrics: 2012–2022. // *Materials Science*, 2013, Vol. 2013. 187313, P. 1-24.
2. А.П.Одринский, Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия сегнетоэлектрика - полупроводника  $TiGaSe_2$ . // *ФТТ*, 2014, т.56, №2, с.331-336.
3. Одринский А.П., Мамедов Т.Г, Seyidov M.H.Yu, Алиева В.Б. Фотоэлектрическая активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника  $TiInS_2:La$  // *ФТТ*, 2014. т. 56. № 8. С. 1554-1158.
4. Seyidov M.H.Yu., Suleymanov R.A., Mikailzade F.A., Kargin E., and A. Odrinsky. Characterization of Deep Level Defects and Thermally Stimulated Depolarization Phenomena in La - doped  $TiInS_2$  Layered Semiconductor // *J. Appl. Phys*, 2015, Vol. 117. 224104 P. 1-11.
5. M.H.Yu.Seyidov, Одринский А.П., R. A. Suleymanov, E. Acar, Т.Г Мамедов, В.Б.Алиева. Пирозэлектрические свойства и дефекты структуры слоистого кристалла  $TiInS_2$ , легированного лантаном.//*ФТТ*, 2014, т. 56. с. 1964-1169.
6. M.H. Seyitsoy, R.A. Suleymanov, A.P Odrinsky, C. Kirbaş. Effect of deep native defects on ultrasound propagation in  $TiInS_2$  layered crystal // *Physica B*, 2016497, p 86-92.
7. Ozdemir S., Bucurgat M. Characteristics of traps in  $TiInS_2$  single crystals. // *Current Applied Physics*, 2013, Vol. 13. P. 1948-1952.
8. Одринский А.П., Seyidov M.H.Yu, Suleymanov R.A., Мамедов Т.Г., Алиева В.Б. Фотовольтаические токи и активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника  $TiInS_2:La$  //*ФТТ*, 2016, т. 58. № 4. С. 696-701.
9. С.Б. Вахрушев, В.В. Жданов, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунев, К.Р. Аллахвердиев, Р.А. Алиев, Р.М. Сардарлы. Несоизмеримый фазовый переход в кристалле  $TiInS_2$ . // *Письма в ЖЭТФ*, 1984, т. 39, №6, с. 245-247.
10. Вахрушев С.Б., Квятковский Б.Е., Окунев Н.М., Аллахвердиев К.Р. // *Препринт ФТИ им. А.Ф.Иоффе № 886 Л.* 1984.
11. М.К.Шейкман, А.Я.Шик. Долговременная релаксация и остаточная проводимость в полупроводниках. // *ФТП*, 1976, т. 10, № 2, с. 209-233.

## **КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BiFeO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

**<sup>1</sup>Силибин М.В., <sup>2</sup>Желудкевич Д.В., <sup>2</sup>Латушко С.И., <sup>1,2</sup>Карпинский Д.В.**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,

124498 пл. Шокина д.1, г. Зеленоград, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,  
г. Минск, Беларусь

### **1. Введение**

Материалы на основе феррита висмута привлекают большое внимание исследователей из-за его большого разнообразия структурных и магнитных фазовых переходов. Однофазные соединения на основе  $\text{BiFeO}_3$  характеризуются незначительной величиной магнитоэлектрического взаимодействия и остаточной намагниченностью по сравнению с соответствующими композитными материалами [1]. В то же время использование химического замещения может существенно улучшить функциональные свойства таких составов, в частности с использованием замещения редкоземельными элементами можно существенно улучшить пьезоэлектрические свойства составов [2], при этом происходит существенная модификация кристаллической структуры составов. Замещение ионов висмута редкоземельными элементами, имеющими ионный радиус схожий с ионным радиусом ионов висмута, значительно усиливает поляризацию [3], химическое замещение ионов железа ионами других переходных металлов приводит к существенной модификации магнитно-активной подрешетки (например, частичное замещение ионов железа ионами Mn приводит к увеличению остаточной намагниченности [4]). В зависимости от схемы химического замещения существует возможность контролируемо изменять транспортные, сегнетоэлектрические, диэлектрические и магнитные свойства таких соединений.

### **2. Экспериментальная часть**

Керамические составы системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  получены методом двухступенчатого твердофазного синтеза из исходных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и карбоната бария  $\text{BaCO}_3$ . Предварительный синтез проводился при температуре  $900^\circ\text{C}$ , после измельчения образцы синтезировались при температурах  $900 - 980^\circ\text{C}$  (температура синтеза постепенно увеличивалась с увеличением концентрации ионов заместителей). Рентгеноструктурный анализ проводился с использованием дифрактометра Bruker D 8 Advance с Cu-K $\alpha$ -излучением. Измерения методом электронной микроскопии проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа FEI PHILIPS CM 300. Измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке Mettler-Toledo в среде аргона.

### **3. Результаты и обсуждение**

Рентгеноструктурные данные свидетельствуют об однофазной ромбоэдрической структуре составов с  $x < 0.2$  (Рис. 1). Химическое замещение ионами Ba и Ti приводит к постепенному увеличению параметров элементарной ячейки, что согласуется с большими ионными радиусами замещающих ионов по сравнению с радиусами ионов Bi и Fe (Рис. 1). Химическое замещение приводит к уменьшению ромбоэдрических искажений, которые в частности характеризуются рефлексом  $(113)_R$ , что обусловлено поворотом кислородных октаэдров в плоскости  $ab$  ромбоэдрической решетки, интенсивность данного рефлекса постепенно уменьшается с концентрацией  $x$  и почти пропадает для состава  $x = 0.2$ . Расщепление рефлексов  $(202)_R$  и  $(006)_R$ , связанное с

тетрагональным типом искажения элементарной ячейки, сохраняется для составов вдоль межфазной границы (рис. 1, вставка), в то же время расщепление быстро уменьшается с ростом ионов заместителей. Рентгенограммы составов с  $x \geq 0.25$  могут быть успешно описаны с использованием псевдокубической структуры, в то время как дифракционные пики связанные с ромбоэдрическим искажением -  $(202)_R$  и  $(006)_R$  ( $2\theta = 39.1^\circ$ ) и  $(024)_R$  и  $(200)_R$  ( $2\theta = 45.5^\circ$ ) достаточно широкие, что может указывать на присутствие небольшой части ромбоэдрической фазы.

Результаты, полученные методом сканирующей электронной микроскопии,

показали, что увеличение концентрации ионов-заместителей приводит к стабилизации псевдокубической фазы, что сопровождается уменьшением среднего размера кристаллитов (рис. 2). Изображения СЭМ, полученные для составов с однофазной ромбоэдрической структурой, характеризуются кристаллитами прямоугольной формы с четкими гранями, в то время как кристаллиты составов с псевдокубической структурой, характеризуются округлой формой, что отчетливо наблюдается на снимках СЭМ (рис. 2).

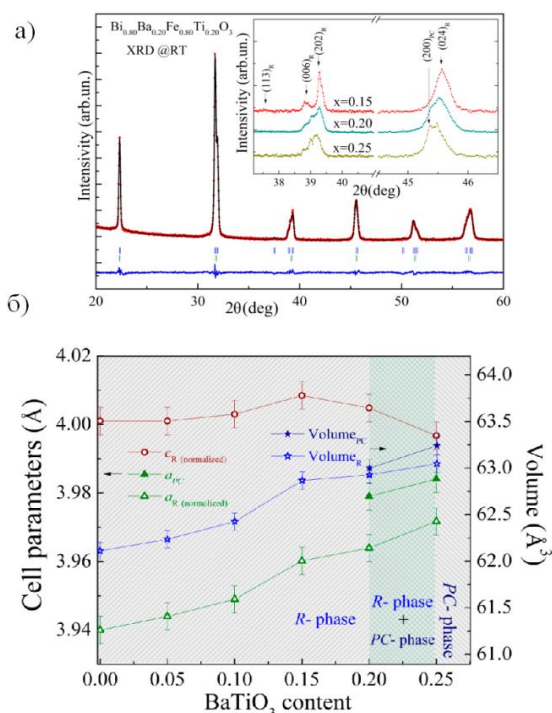


Рисунок 1 - Дифрактограмма состава  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ , полученная при комнатной температуре. На вставке показано изменение дифракционных пиков по концентрации, характерных для ромбоэдрических искажений; (б) эволюция параметров примитивной ячейки и объема, рассчитанные для ромбоэдрической и псевдокубической фаз.

интенсивность и площадь на кривой охлаждения. Аномалия ДСК согласуется с наличием фазового перехода первого рода в кубическую структурную фазу.

Измерения, проведенные для других составов в области фазовой границы не выявили заметную аномалию в измеренном диапазоне температур (25 - 850°C). Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии полностью согласуются с дифракционными данными, которые свидетельствуют о структурном фазовом переходе в составе с  $x = 0.15$  при температуре около 650 °C. Химическое замещение приводит к снижению температуры фазового перехода в кубическую структурную фазу, что подтверждается дифракционными измерениями. При комнатной температуре составы с 20% и 25% содержания ионов-заместителей характеризуются смесью ромбоэдрической и псевдокубической фаз и однофазной псевдокубической структурой соответственно.

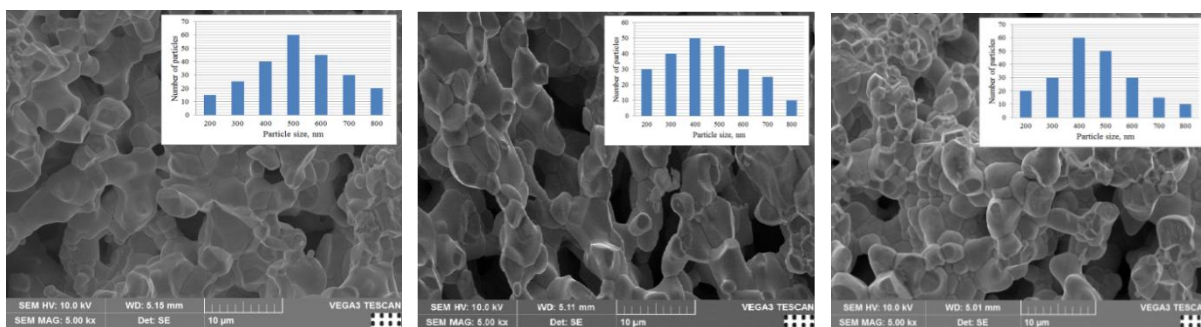


Рисунок 2 - СЭМ изображения составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Va}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.15, 0.2, 0.25$ ). На вставках показано распределение размеров кристаллитов.

Структурное превращение этих составов в кубическую фазу четко определяется данными дифракции, однако данный фазовый переход не обнаруживается на основании результатов ДСК, несмотря на различную скорость сканирования и массы образцов, использованных в экспериментах, что, скорее всего, вызвано небольшой величиной энтальпии, связанной с данным переходом. На основании данных дифракции и результатов измерений ДСК можно сделать вывод о незначительном значении теплового потока, связанного с усилением ромбоэдрической фазы при повышенных температурах.

#### 4. Заключение

В данной работе рассмотрено изменение кристаллической структуры составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Va}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , в зависимости от концентрации ионов заместителей в области морфотропной фазовой границы между ромбоэдрической и псевдокубической фазами. Увеличение концентрации ионов заместителей вызывает уменьшение искажений элементарной ячейки, а также расширение решетки, что приводит к формированию однофазной псевдокубической структуры в диапазоне концентраций  $x = 0.2 - 0.25$ , а также приводит к изменению морфологии кристаллитов составов. Повышение температуры приводит к стабилизации однофазной кубической структуры в составах, имеющих доминирующую псевдокубическую фазу при комнатной температуре. Составы, имеющие доминирующую ромбоэдрическую фазу при комнатной температуре, характеризуются неожиданным усилением ромбоэдрических искажений при повышенных температурах, дальнейшее повышение температуры приводит к фазовому превращению в однофазную кубическую структуру.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-19-00307).**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. F. Wang et al., Phys. 58, 321 (2009).
2. D. V. Karpinsky et al., J. Am. Ceram. Soc. 97, 2631 (2014).
3. D. Kan et al., Adv. Funct. Mater. 20, 1108 (2010).
4. D. V. Karpinsky et al., J. Phys. Chem. Solids 126, 164 (2019).



**ARTIFICIAL MULTIFERROICS NANOSTRUCTURES BASED ON FERRITES /  $\text{BaTiO}_3$   
LOW DIMENSIONAL EPITAXIAL STRUCTURES**

**A. Barbier<sup>1,\*</sup>, P.-L. Nguyen<sup>1</sup>, B. Sarpi<sup>2</sup>, F. Petronio<sup>1,2</sup>, M. Rioult<sup>1,2</sup>, T. Aghavnian<sup>1,2</sup>,  
J.-B. Moussy<sup>1</sup>, D. Stanescu<sup>1</sup>, H. Magnan<sup>1</sup>, C. Mocuta<sup>2</sup>, A. Vlad<sup>2</sup>, A. Resta<sup>2</sup>, P. Ohresser<sup>2</sup>,  
F. Maccherozzi<sup>4</sup>, C. Rountree<sup>1</sup>, N. Jedrecy<sup>3</sup>, R. Belkhou<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Service de Physique de l'Etat Condensé, SPEC, CEA, CNRS, UMR 3680, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France. (\*) [antoine.barbier@cea.fr](mailto:antoine.barbier@cea.fr);*

<sup>2</sup> *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette, France ;*

<sup>3</sup> *INSP, UPMC-Sorbonne Universités, 75252 Paris Cedex 05, France ;*

<sup>4</sup> *Diamond Light Source, Oxforshire, United Kingdom.*

Multiferroic materials are of high technological interest because they are expected to lead to important applications and useful devices in important fields including spintronics, sensors, multiple state memory cells, energy harvesting etc. Intrinsic single phase multiferroic materials are seldom and new routes have to be explored. Associating, at the nanoscale, ferromagnetic and ferroelectric materials is a challenging route to obtain magneto-electric multiferroics [1]. We explored a number of possibilities resulting from the combination of single crystalline atomic oxygen assisted molecular beam epitaxy (AO-MBE) grown thin films including prototypical ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  layers deposited on conductive substrates, typically Nb doped  $\text{SrTiO}_3(001)$ . We considered ferromagnetic elements doping [2], laminar  $\text{M-Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) systems [3] and more recently embedded nanostructures realized by combined AO-MBE and laser lithography processes. These compounds/materials have reasonable electric polarization and are environment friendly. All systems were found with reasonable electric polarization [4]. The in-depth understanding of the nature of the couplings is challenging. To tackle these issue simultaneous structural, ferroelectric and magnetic measurements were necessary. We combined laboratory tools with state of the art synchrotron radiation, well suited techniques [5], including X-ray diffraction, magnetic dichroism, and spectromicroscopy to describe the artificial multiferroic structures.

REFERENCES

[1] Antoine Barbier, "Single and Heterostructure Multiferroic Thin Films" in *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*, (Elsevier), pp 487- 514 (2018).

[2] A. Barbier et al., *J. Appl. Phys.* (2012) 112, 114116 ; *Phys. Rev. B* (2015) 91, 035417

[3] N. Jedrecy et al., *Phys. Rev. B* (2013) 88, 121409(R) ; T. Aghavnian et al., *J. Elec. Spec. Rel. Phenom.* (2015) 202, 16 ; N. Jedrecy et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2018), 10, 28003

[4] Antoine Barbier, Cristian Mocuta, Rachid Belkhou, "Selected Synchrotron Radiation Techniques" in *Encyclopedia of Nanotechnology* (Ed. B. Brusham, Springer) (2015)

[5] D. Stanescu et al., *ACS Appl. Nano Mater.* (2019) *in press*.

**ВЛИЯНИЕ СГЛАЖИВАЮЩЕГО СЛОЯ  $\text{TiO}_2$  НА ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСНЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУР  $\text{Co/TiO}_2/\text{ЦТС}$**

**Серокурова А.И., Шарко С.А., Новицкий Н.Н., Поддубная Н.Н., Букжелёва Т.А.**  
*ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск,  
Беларусь [sharko@physics.by](mailto:sharko@physics.by)*

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект [1-3] в искусственно созданных материалах с чередующимися ферромагнитными (ФМ) и сегнетоэлектрическими (СЭ) слоями – мультиферроиков – представляет большой интерес. Это связано с тем, что при комнатной температуре МЭ эффект в них значительно больше, чем в природных материалах [2, 3]. На основе данных материалов могут быть созданы устройства взаимного преобразования магнитной и электрической энергии. Использование МЭ эффекта, например, в датчиках магнитных полей, позволяет обойтись без дополнительных источников энергии, что делает их более выгодными, по сравнению с аналогичными устройствами, но без МЭ эффекта.

Существует проблема получения термостабильных слоистых МЭ структур традиционными методами, связанная с большой шероховатостью поверхности керамических материалов. Это препятствует формированию прямого контакта металл/подложка и тем самым эффективной передаче МЭ взаимодействия через интерфейс. Для её решения требуется создание гладких поверхностей СЭ подложек, что достигается применением метода ионно-лучевого сглаживания.

В данной работе создавались слоистые структуры ФМ металл кобальт на СЭ подложке. Подложки сегнетоэлектрика на основе цирконата – титаната свинца (ЦТС) состава  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_3$  синтезировались в виде таблеток диаметром 9 мм и толщиной 400 мкм. Для синтеза использовался стандартный метод твердофазных реакций [4]. Слой кобальта наносился методом ионно-лучевого распыления - осаждения.

Керамическую подложку перед напылением на неё ФМ слоя кобальта подвергали сглаживанию методом ионно-лучевого распыления, которое осуществлялось в два этапа. На первом этапе на поверхность подложки ЦТС в течение 30, 45 и 60 минут напылялся слой диоксида титана  $\text{TiO}_2$  посредством распыления титановой мишени ионами кислорода с энергиями 1,2-1,4 кэВ. На втором этапе производилось распыление поверхности ионами кислорода энергиями 0,4 кэВ в течение 30 минут. Затем на сглаженную поверхность наносили слой кобальта методом ионно-лучевого распыления кобальтовой мишени ионами аргона с энергией 1,4 кэВ.

Толщина сглаживающего слоя составляет около половины значения среднеквадратической шероховатости обрабатываемой поверхности. Нанесение сглаживающего слоя обеспечивает уменьшение высоты неровностей рельефа поверхности благодаря преимущественному заполнению впадин рельефа осаждаемым материалом по сравнению с плоскими участками. В частности, это происходит за счет сползания материала с вершин выступов во впадины, когда выступы практически не растут, а впадины заполняются. Это позволяет провести выравнивание исходной поверхности перед процессом ионного распыления.

В отличие от сильно развитого рельефа поверхности керамических материалов на основе ЦТС, поверхность титана является достаточно гладкой, что позволяет при распылении соответствующей мишени ионами кислорода избежать локального перепыления материала по её поверхности и практически весь распыляемый материал направить на подложку ЦТС с обрабатываемой поверхностью. Это приводит к более быстрому нанесению сглаживающего слоя.

Дальнейшее распыление сглаживаемой поверхности ионами кислорода с энергией 0,4 кэВ будет приводить к удалению выступов без распыления исходных впадин, которые экранируются осажденным слоем. Вследствие угловой анизотропии коэффициента распыления, выступающие части кристаллитов распыляются интенсивнее плоских участков поверхности.

С другой стороны, коэффициент распыления для  $TiO_2$  при энергии ионов 0,4 кэВ существенно превышает соответствующий коэффициент для ЦТС. Это позволяет значительно ускорить процесс сглаживания поверхности посредством её распыления при наличии на ней сглаживающего слоя.

Длительность цикла осаждения - распыления наноразмерного слоя не превышает нескольких десятков минут, а всего процесса ионно-лучевого сглаживания до достижения поверхностью субнаноразмерного уровня гладкости – 100 минут. При заданных значениях энергий ионов кислорода распыление исходной поверхности без нанесения сглаживающего слоя может продолжаться часами.

На рисунке 1 показан внешний вид подложки ЦТС с напылённым на ней слоем кобальта толщиной 0,5 мкм после операции сглаживания поверхности ЦТС в течение 9 часов без использования сглаживающего слоя (слева), и после 30-минутного напыления сглаживающего слоя диоксида титана  $TiO_2$  на поверхность подложки ЦТС с последующим её распылением в течение 30 минут (справа). Структура  $Co/TiO_2/ЦТС$  имеет блестящую поверхность, что свидетельствует о хорошем её качестве, которое достигается благодаря использованию слоя  $TiO_2$  при существенно меньших временных затратах на операции напыления – распыления. Поверхность не имеет каких-либо признаков деградации в виде вспучивания в отдельных местах слоя металла или его отслоения. При увеличении времени напыления сглаживающего слоя до 45 минут (при одновременном сохранении времени распыления) на поверхности наблюдаются большие по площади отслоившиеся участки (до 50% всей поверхности).



Рисунок 1 - Внешний вид образца  $Co$  (0,5 мкм) /ЦТС (400 мкм) после операции сглаживания без использования (слева), и после использования сглаживающего слоя диоксида титана  $TiO_2$  (справа)

После обработки поверхности подложки ЦТС путём напыления сглаживающего слоя  $TiO_2$  в течение 60 мин и следующего за тем распыления поверхности в течение 30 мин качество поверхности заметно не улучшается (рис. 2). Поверхность имеет металлический блеск, однако большое количество вспучиваний и мелких отслоений, наряду с отрывом слоя металла на протяжённых участках поверхности подложки, свидетельствует о том, что толстый сглаживающий слой сам подвергается деградации на некачественной поверхности керамической подложки ЦТС, делаясь несплошным.



Рисунок 2 - Внешний вид образца  $Co$  (0,5 мкм) /ЦТС (400 мкм) после сглаживания поверхности подложки ЦТС путём напыления сглаживающего слоя  $TiO_2$  в течение 60 мин и распыления поверхности в течение 30 мин

На рис. 3а представлена полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению  $\alpha$  [4] для структуры  $Co/ЦТС/Co$ , полученной в результате сглаживания поверхности

ЦТС посредством распыления сглаживающего слоя ЦТС в течение 3 часов. Использование диоксида титана  $TiO_2$  вместо ЦТС и его распыление в течение 30 минут приводит к двукратному увеличению МЭ коэффициента по напряжению (рис. 3 б).

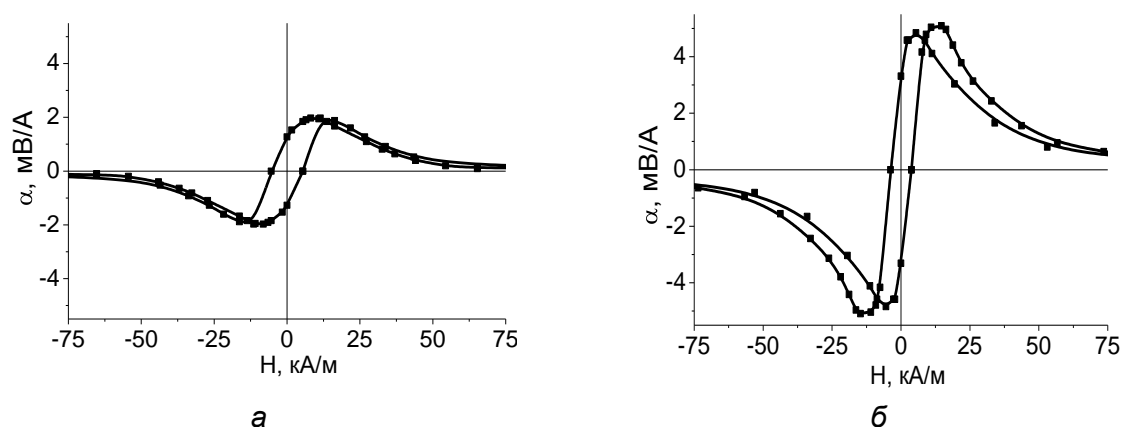


Рисунок 3 - Кривая МЭ гистерезиса образца слоистой структуры  $Co$  (0,5 мкм) /ЦТС (400 мкм) / $Co$  (0,5 мкм) (а) и с напылённым подслоем  $TiO_2$  (0,2 мкм) (б)

Т.о. в данной работе продемонстрирована возможность получения гетероструктур ферромагнетик / сегнетоэлектрик со значительно меньшим временем ионно-лучевого сглаживания поверхности СЭ подложки, что достигается заменой сглаживающего слоя ЦТС на  $TiO_2$ . При этом происходит улучшение качества интерфейса ферромагнетик / сегнетоэлектрик и, как следствие, увеличение МЭ коэффициента по напряжению.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин, УФН, 182, 5, 593 (2012).
- [2] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, Sh. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, J.Appl.Phys., 103, 031101 (2008).
- [3] M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys, 38, R1-R30 (2005).
- [4] V.M. Petrov, G. Srinivasan, V.M. Laletin, M.I. Bichurin, D.S. Tuskov, N.N. Poddubnaya, Phys. Rev. B. 75, 174422 (2007).

## **УПРУГО-СВЯЗАННОЕ СОСТОЯНИЕ В СЛОИСТЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ Co/ЦТС**

**Шарко С.А., Новицкий Н.Н., Серокурова А.И., Поддубная Н.Н., Букжелёва Т.А.**  
*ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,  
Минск, Беларусь [sharko@physics.by](mailto:sharko@physics.by)*

Мультиферроики [1] на основе слоистых композиционных материалов ферромагнетик/сегнетоэлектрик являются объектом повышенного внимания. Существующие в них ферромагнитное (ФМ) и сегнетоэлектрическое (СЭ) упорядочения обуславливают магнитоэлектрическое (МЭ) взаимодействие, которое значительно сильнее, чем в объемных композитах [2, 3]. Это позволяет создавать устройства взаимного преобразования магнитной и электрической энергии (например, датчики магнитных и электрических полей), не требующие для своей работы дополнительных источников питания.

Области электрического и магнитного упорядочения в слоистых структурах пространственно разнесены, и их непосредственное взаимодействие реализуется лишь на границе металл /керамическая подложка, поэтому МЭ между ферромагнитным (ФМ) и сегнетоэлектрическим (СЭ) слоями является неоднородным по толщине, убывая вглубь от границы раздела.

В слоистых структурах ферромагнетик /сегнетоэлектрик, получаемых методом ионно-лучевого распыления - осаждения (ИЛРО) [4, 5], благодаря сильной адгезии слоя ФМ металла к СЭ подложке, существуют интенсивные МЭ взаимодействия. Их сосредоточение в очень узкой области порядка 0,005-0,01 толщины СЭ подложки по обе стороны от границы раздела позволяет использовать концепцию интерфейсного МЭЭ [4, 5]. При этом упругие деформации, возникающие между ФМ и СЭ компонентами, участвуют в передаче МЭ взаимодействий, вследствие чего в слоистой структуре реализуется упруго-связанное состояние.

В данной работе была определена глубина области МЭ взаимодействия в структурах, представляющих собой тонкий слой ФМ металла на СЭ подложке, сформированных методом ИЛРО.

Для синтеза СЭ керамики на основе цирконата – титаната свинца (ЦТС) использовалась стандартная твердофазная технология [6]. Образцы керамики ЦТС состава  $PbZr_{0,45}Ti_{0,55}O_3$  получали в виде таблеток диаметром 8 мм и толщиной 400 мкм. Поверхность образцов сглаживалась посредством механохимического полирования и последующей за тем ионно-лучевой планаризации. ФМ слой кобальта толщиной 1-3 мкм [5] наносился на сглаженную поверхность методом ИЛРО путём распыления кобальтовой мишени ионами аргона с энергиями 1,2-1,6 кэВ. МЭ измерения [6] проводились при комнатной температуре в переменных магнитных полях частотой 100 Гц и 1 кГц.

Использование методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением технологии фокусированных ионных пучков (ФИП) позволило установить глубину области упруго-связанного состояния двухслойной структуры ФМ металл / СЭ подложка и локализовать таким образом область наиболее интенсивного МЭ взаимодействия.

На поперечном резе участка поверхности структуры Co (2 мкм) / ЦТС (400 мкм) глубиной более 20 мкм, выполненном при помощи ФИП, отчетливо наблюдается трещина (рис. 1), которая тянется неровной темной полосой параллельно границе раздела на расстоянии около 10 мкм от неё.

Слой кобальта толщиной 1,5-2,5 мкм, осажденный посредством ионно-лучевого напыления на сглаженную подложку ЦТС, является сплошным и имеет металлический блеск, что свидетельствует о хорошем качестве всей двухслойной структуры. Наибольшая намагниченность насыщения [4] сплошного ФМ слоя приводит к появлению максимальных упругих напряжений, наводимых в подложке во внешнем магнитном поле, и, соответственно, к максимальным величинам МЭ отклика.

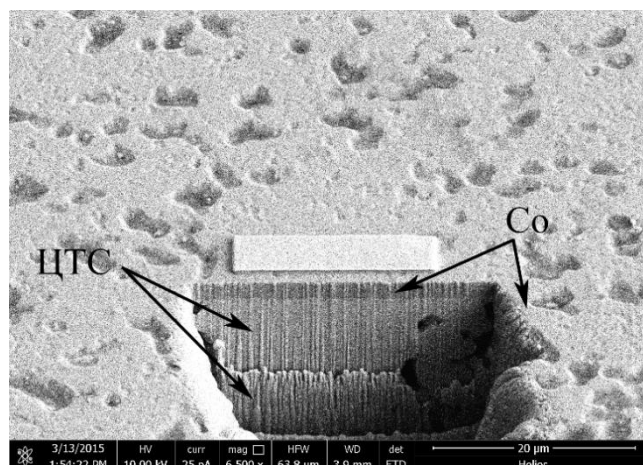


Рисунок 1 - Характерный вид образца Co (2 мкм) /ЦТС (400 мкм) в области поперечного сечения реза. Увеличение 6 500

Формирование поперечного реза с помощью фокусированных ионов приводит к образованию боковой грани и появлению дополнительной поверхностной энергии. Следствием этого является увеличение общей энергии упруго-связанной структуры. В тех местах поперечного сечения реза, где максимальные механические напряжения превышают предел прочности подложки, происходит ее разрушение. Это и обнаруживается в появлении характерной трещины в объеме подложки ЦТС.

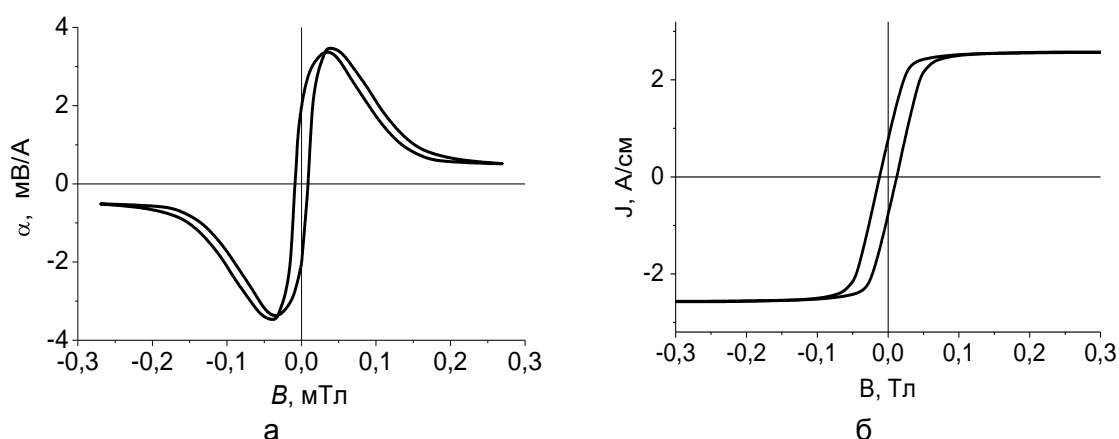


Рисунок 2 - Кривая МЭ (а) и магнитного (б) гистерезиса образца слоистой структуры Co (2,5 мкм) /ЦТС (400 мкм) /Co (2,5 мкм) с максимальным МЭЭ

Кривые МЭ отклика рассматриваемых структур ФМ металл / СЭ подложка являются узкими с полушириной до 0,01 мТл (рис. 2а). Им отвечают кривые перемангничивания (рис. 2б), которые из-за сильной механической связи между компонентами за счёт упругих деформаций также являются узкими. Это означает, что перемангничивание ФМ слоя происходит в небольших магнитных полях, когда в нем отсутствуют структурные неоднородности и дефекты, способные оказать существенное влияние на магнитное состояние и процессы перемангничивания. Таким условиям удовлетворяет сплошной слой кобальта на гладкой поверхности СЭ подложки, образующий с ней упруго-связанную систему.

Значительная шероховатость естественной поверхности СЭ подложек, не подверженных операции ионно-лучевой обработки, является причиной несплошности слоя ФМ металла. Возникающие в таком слое области магнитной неоднородности в виде дефектов или разных областей намагничивания вызывают значительные затруднения процессам перемангничивания. В результате этого коэрцитивная сила несплошного слоя больше, чем сплошного.

Таким образом, область наибольшего МЭ взаимодействия толщиной около 10 мкм сосредоточена вблизи интерфейса ФМ слой /СЭ подложка. Максимальная

величина МЭЭ в слоистых структурах Co /ЦТС /Co достигается при толщинах слоя кобальта 2...2,5 мкм и составляет 4 мВ/А (рис. 3) в магнитном поле 0,02...0,04 мТл. Наличие максимума МЭ отклика в зависимости от толщины слоя кобальта свидетельствует в пользу концепции интерфейсного МЭЭ.

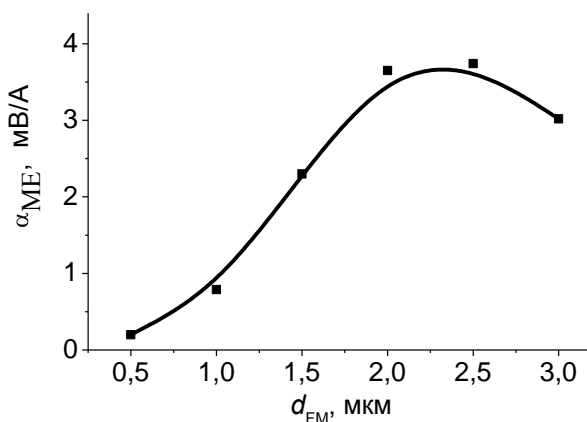


Рисунок 3 - Зависимость низкочастотного МЭ коэффициента по напряжению  $\alpha$  от толщины магнитного слоя  $d_{FM}$  в структурах Co ( $d_{FM}$ ) /ЦТС (400 мкм)/Co ( $d_{FM}$ )

Полученные результаты позволяют проводить оптимизацию структур по толщине слоёв ФМ металла и СЭ подложки при разработке чувствительных МЭ элементов приборов и устройств, работающих в интервале комнатных температур и бытовых частот. Это даёт возможность в перспективе расширить пределы применимости МЭЭ на полупроводниковые материалы АЗВ5 и А2В6 и создания на их основе устройств формирования и обработки сигналов на единой подложке.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Г. Белоус, О.И. Вьюнов, Укр. Хим. Журн., 78, 7, 3 (2012).
- [2] А.П. Пятаков, А.К. Звездин, УФН, 182, 5, 593 (2012).
- [3] Л.Ю. Фетисов, Ю.К. Фетисов, Н.С. Перов, Д.В. Чашин, ЖТФ, 81, 4, 56 (2011).
- [4] А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, В.А. Кецко, С.А. Шарко, Н.Н. Поддубная, В.М. Лалетин, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, М.Н. Смирнова, Л.Ю. Фетисов, А.О. Титова, Неорганические материалы. 52, 10, 1141 (2016).
- [5] А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.А. Шарко, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, А. Sazanovich, V. Dyakonov, H. Szymczak, В.А. Кецко Неорганические материалы 50, 3, 303 (2014).
- [6] В.М. Лалетин, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, Н.Н. Поддубная, ПЖТФ, 40, 21, 71 (2014).

## **МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ Co/TiO<sub>2</sub>/PZT**

**Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Серокурова А.И., Букжелёва Т.А.**

*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по*

*материаловедению, Минск*

*E-mail: [serokurova@ifftp.bas-net.by](mailto:serokurova@ifftp.bas-net.by)*

Многослойные структуры, состоящие из ферромагнитных и пьезоэлектрических слоев, относящиеся к классу мультиферроиков, являются перспективными материалами для их использования в качестве сенсоров в энергонезависимых датчиках магнитных полей. В таких структурах магнитоэлектрический эффект существенно выше [1], чем в однофазных материалах [2]. Это позволит в перспективе расширить границы применимости магнитоэлектрического эффекта при комнатных температурах на коммерчески доступные материалы микроэлектроники и интегрировать полученные гибридные структуры в устройства формирования-обработки сигнала на единой подложке.

Для формирования магнитоэлектрического эффекта в гетероструктурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик большое значение имеет состояние межфазной границы между слоями ферромагнитного металла и керамики сегнетоэлектрика. Наличие полостей, обусловленных неплотным прилеганием кристаллитов керамического материала друг к другу и несовершенным вследствие этого сопряжением межзеренных границ, значительно затрудняет передачу механических взаимодействий [3]. Применение метода ионно-лучевого распыления - осаждения позволяет исключить указанные недостатки. Метод получения исследуемых структур основан на сглаживании рельефа исходной поверхности керамики PZT до субмикронного уровня гладкости за счет осаждения - распыления на поверхность TiO<sub>2</sub> с использованием ионно-лучевого метода распыления мишени Ti, как материала наиболее близкого по составу с подложкой. Сглаживающий слой TiO<sub>2</sub> наносился толщиной до 0,2 мкм и распылялся пучком ионов кислорода на в два раза большую толщину (для захвата выступов PZT) и повторно наносился. Затем на сглаженную поверхность с помощью ионов аргона наносили пленку Co чистотой 99,98%. Нанесение сглаживающего слоя TiO<sub>2</sub> позволяет исключить образование обычно наблюдаемых областей вспучивания и отслоения пленки и обеспечить надежность межфазной границы.

На рис. 1 показан внешний вид подложки PZT/Co без планаризирующего слоя TiO<sub>2</sub> (рис. 1а) и после напыления планаризирующего слоя TiO<sub>2</sub> (рис. 1б).

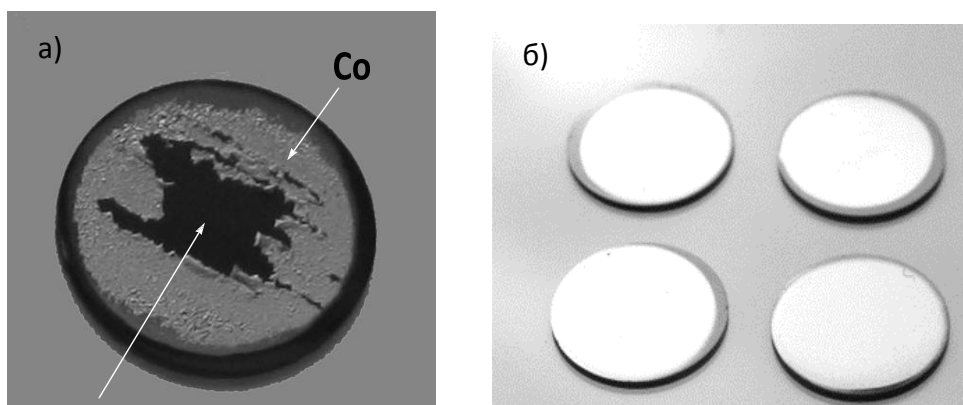


Рисунок 1 - Внешний вид подложки PZT/Co без слоя TiO<sub>2</sub> (а) и с TiO<sub>2</sub> (б)



Структурные несовершенства пленки кобальта на полированных керамических подложках, сохраняющиеся в пленках Co, обусловлены наличием выступов и впадин микрометрового масштаба, сопоставимого с толщиной металлической пленки. Как видно из рис. 1, поверхность Co/TiO<sub>2</sub>/PZT не имеет каких-либо признаков деградации в виде вспучивания в отдельных местах слоя металла или его отслоения.

Уменьшение высоты неровностей рельефа поверхности обеспечивается за счёт распыления Ti, благодаря преимущественному заполнению впадин рельефа осаждаемым материалом по сравнению с плоскими участками. Дальнейшее распыление сглаженной поверхности ионами O<sub>2</sub> будет приводить к удалению выступов без распыления исходных впадин, которые экранируются осажденным слоем. Это подтверждают результаты АСМ исследований. На рисунке 2 показана поверхность PZT без сглаживающего слоя TiO<sub>2</sub> (рис. 2а) и со сглаживающим слоем TiO<sub>2</sub> (рис. 2б). Как видно из рисунка, применение планаризирующего слоя TiO<sub>2</sub> позволяет сгладить рельеф за счет преимущественного удаления выступов (рис. 2б). Предложенный метод позволяет провести выравнивание исходной поверхности перед процессом ионного распыления.

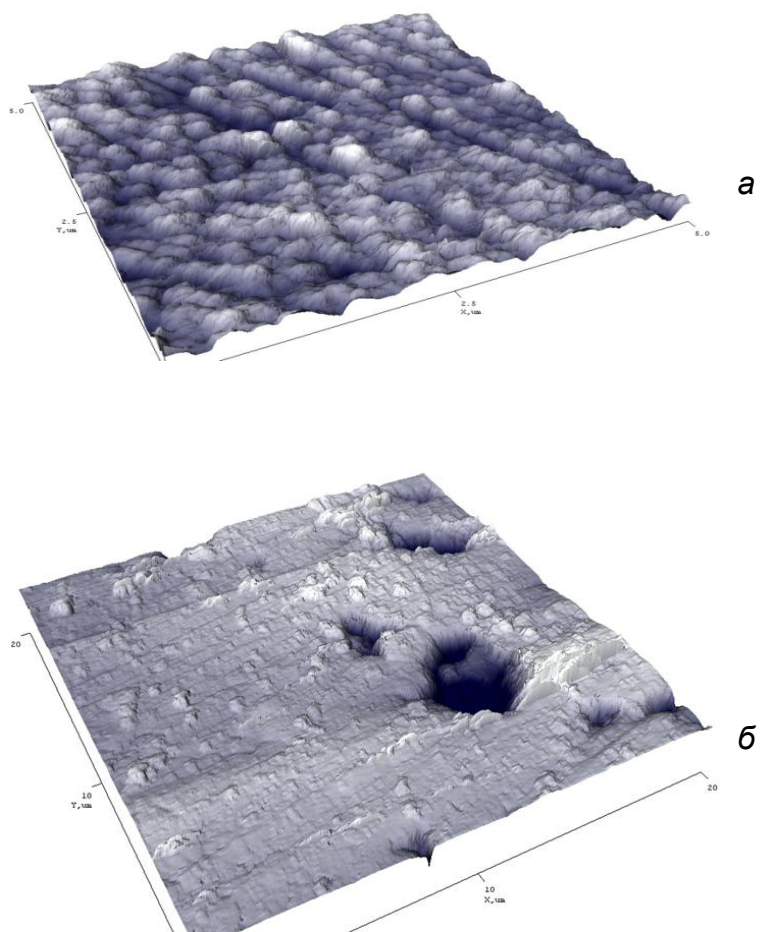


Рисунок 2 - Изображение поверхности слоя Co на поверхности PZT без слоя TiO<sub>2</sub> (а) и со слоем TiO<sub>2</sub> (б), полученное методом атомно-силовой микроскопии

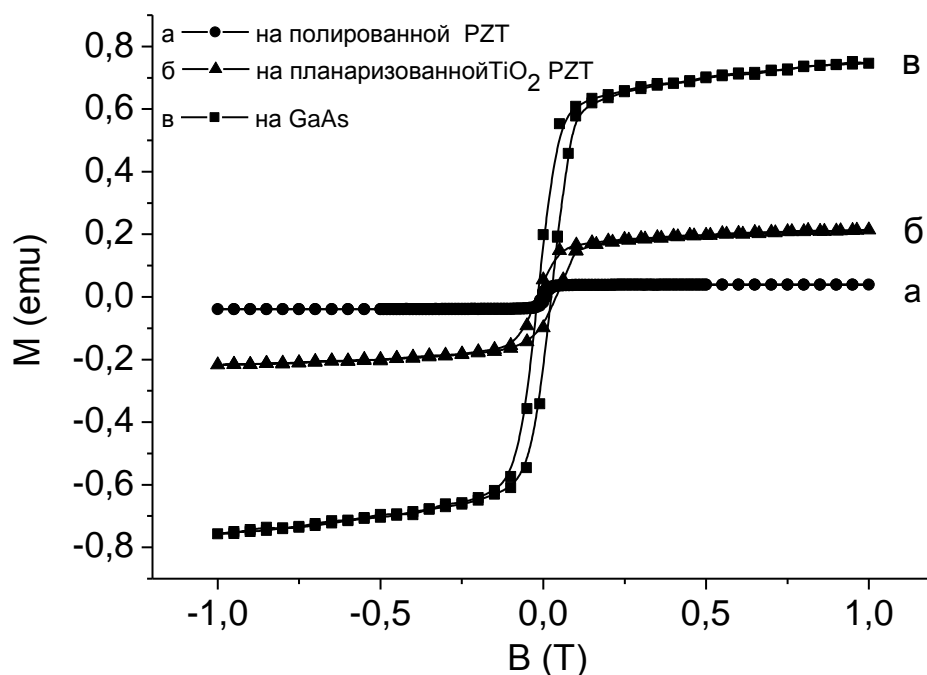


Рисунок 3 - Кривые намагничивания пленок Co на подложках полированной керамики PZT (а), керамики PZT, планаризованной слоем  $TiO_2$  (б) и GaAs (в) при комнатной температуре

Магнитные свойства ФМ пленок, особенно намагниченность насыщения, зависят от типа подложки и главным образом от состояния ее поверхности – шероховатости. Пленка на шероховатой поверхности механически полированной керамической подложки с беспорядочно ориентированными кристаллическими зернами, пустотами и выступами не является сплошной. Намагниченность насыщения такой пленки уменьшается из-за наличия магнитных полей рассеяния между магнитно-однородными частями пленки (рис. 3а). Планаризованная слоем  $TiO_2$  керамическая поверхность обладает более совершенной структурой, и поэтому магнитные свойства пленок на таких подложках оказываются лучше (рис. 3б). Наибольшая величина намагниченности была достигнута на коммерческих подложках GaAs (рис. 3в), характеризующихся наименьшей шероховатостью из типоряда исследованных структур.

В докладе приведены исследования магнитоэлектрических свойств и показано, что двукратное осаждение - распыление на поверхность керамики PZT субмикронного слоя  $TiO_2$  позволяет улучшить качество поверхности подложки и обеспечить стабильные магнитоэлектрические характеристики на уровне  $1...10$  мВ/см $\times$ Э за счет сглаживания рельефа поверхности подложки без ухудшения адгезионных свойств магнитного слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, Sh. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, J. Appl. Phys., 103, 031101 (2008).
- [2] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng et al., Science. 299, 1719 (2003).
- [3] A.I. Stognij, N. N. Novitskii, S. A. Sharko et.al., Inorganic Materials, 48, No.8, 832, (2012).

## NONLINEAR MAGNETOELECTRIC EFFECTS IN FERRITES

Zavislyak I.V.\*, Popov M.A.\*, Qu H.\*\*, Liu Y.\*\*, Srinivasan G.\*\*

\* Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine, zav@univ.kiev.ua

\*\* Oakland University, Rochester, MI, USA, srinivas@oakland.edu

There have been considerable activities in recent years on current/electric field control of magnetic parameters in magnetic films and composite structures [1-4]. Electric field E-control of magnetization through magnetoelectric (ME) interactions in a single-phase multiferroic is in general rather weak even at low temperatures [1]. On the contrary, in composites comprising magnetostrictive and piezoelectric phases a strong strain-mediated ME coupling could be realized at room temperature [2, 3]. The second type of cross-coupling pattern between magnetic and electric parameters in solid-state materials is associated with conduction electron transport and is based on the transfer of mass, electric charge, spin-mechanical moment and spin magnetic moment with the electron current [4, 5]. Well known examples for electron transport effects are giant magnetoresistance and spin torque transfer (STT) [6]. Current-induced STT has been successfully utilized for domain wall movement, magnetization reorientation and microwave generation. Yet, magnetization control by spin-polarized current typically requires a very large current density up to  $\approx 10^7$  A/cm<sup>2</sup> [7].

Here we present the experimental evidences for nonlinear current-driving room-temperature magnetoelectric effect in ferrimagnetic materials with centrosymmetric crystal lattice, which include M- and Y-type hexaferrites and spinel nickel ferrite. The common property of all those chemical compounds is the presence of spinel units in their crystal structures. The spinel (MeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, where Me is a divalent ion) is a close-packed structure with  $m\bar{3}$  cubic lattice symmetry, in which the positions of the layers of four oxygen atoms repeat every three vertical layers with three metal atoms sandwiched between each layer. The hexagonal ferrites have closely related complex crystal structures [8]. In the case of M-type, they comprise combination of two S blocks (each consist of two spinel units and has the unit formula Me<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>8</sub>) and two R blocks with unit formula (Ba, Sr)Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. M-type hexaferrites belong to  $6/mmm'$  magnetic point group. The molecular unit of Y-type ferrite contains one S and one T block (with the chemical formula (Ba, Sr)<sub>2</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>14</sub>). The primitive cell of Y-type ferrite consists of three ST units and is a member of the space group  $R\bar{3}m$ .

The experimental observation of nonlinear ME effect was conducted in the following way. The single-crystal samples of the proper ferrite were cut in the form of parallelepipeds. Samples were cut in such way that either hexagonal axis (for hexaferrites) or  $\langle 111 \rangle$  axis (for nickel ferrite) was perpendicular to the developed plane. Two thin platinum strips were deposited through a mask on one of the surfaces of the samples by magnetron sputtering with a titanium sublayer and used as contact pads (see Fig.1 b). In the case of M-type hexaferrite the sample was soldered to the foiled dielectric substrate with a gap in metallization in the region of hexaferrite location. During the measurements, this cell was attached to the open end of a millimeter-range rectangular metallic waveguide. The external magnetic field  $H_0$  was applied perpendicularly to the sample plane. For the Y-type hexaferrite and nickel ferrite the platelet was placed underneath a microstrip transmission line, made from 0.01 inch thick RT/Duroid 5880 laminate with 17  $\mu$  m copper cladding. In this case the static field was applied in the sample's plane. The line has a curved shape in order to provide the orthogonality between DC and RF magnetic field in the sample's position – a requirement for the effective excitation of magnetostatic oscillations (MSO).

In both cases, when a voltage was applied between left and right electrodes, the electric current passed in the ferrite sample's plane, resulting in nonlinear ME effect. For the hexaferrites this current was perpendicular to the hexagonal axis, for the nickel ferrite it was in the (111) crystallographic plane.

The experimental results on ME effect are presented below. The current induced changes of magnetic parameters of the samples were detected by the radiospectroscopic method from the shift of MSO frequency. The examples of transmission or reflection

characteristics variation with current are shown on the Fig. 1 - 3 a). The dependencies of MSO frequency shift vs. applied electric power are given on Fig. 1- 3 b). One can see that the tuning currents are rather small. The associated current densities did not exceed  $5 \text{ A/cm}^2$  which was six orders of magnitude smaller than typical values for STT effect.

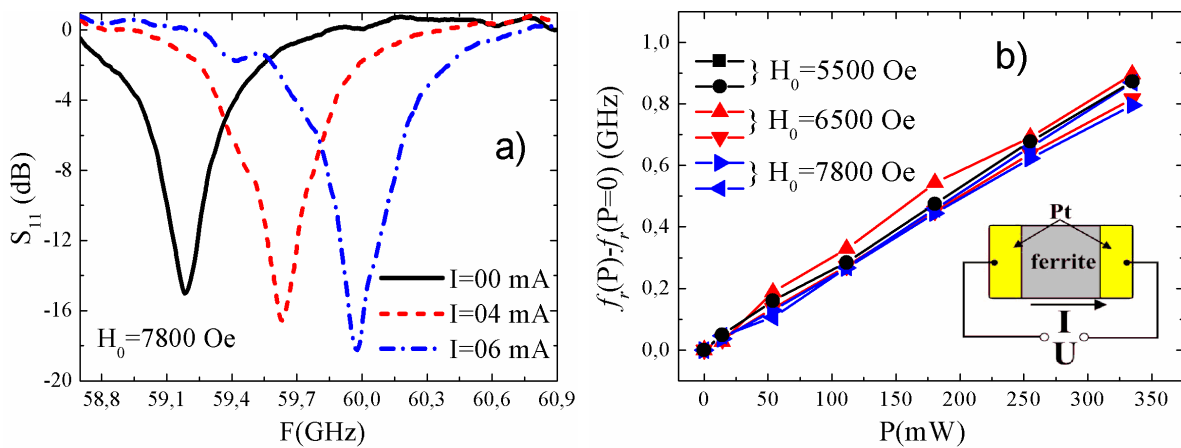


Figure 1 - Current-induced MSO frequency tuning in the M-type strontium hexaferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) sample in the waveguide cell: (a) typical modification of absorption curve with applied current; (b) resonance frequency shift as a function supplied electric power

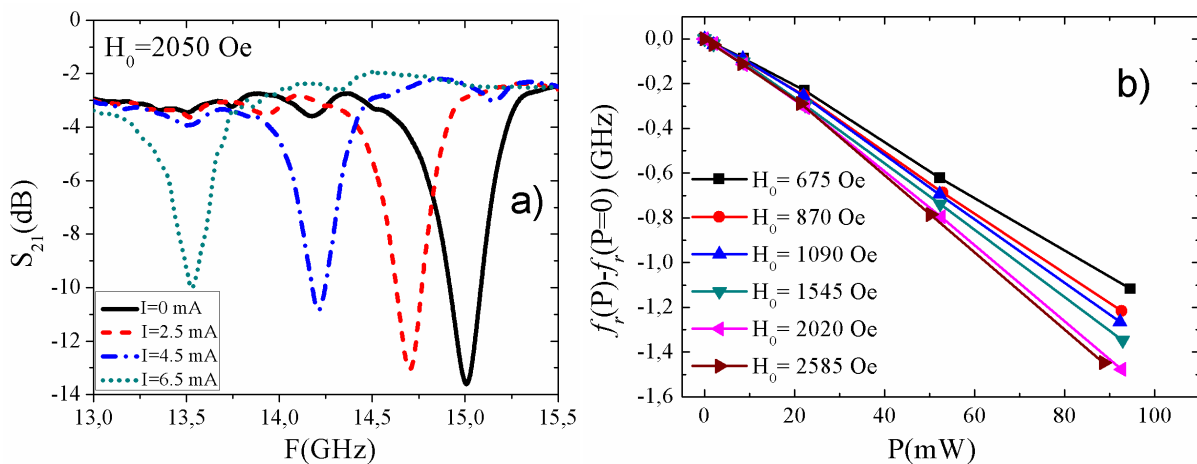


Figure 2 - Same as on Fig. 1 but for Y-type  $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  in the microstrip measurement cell

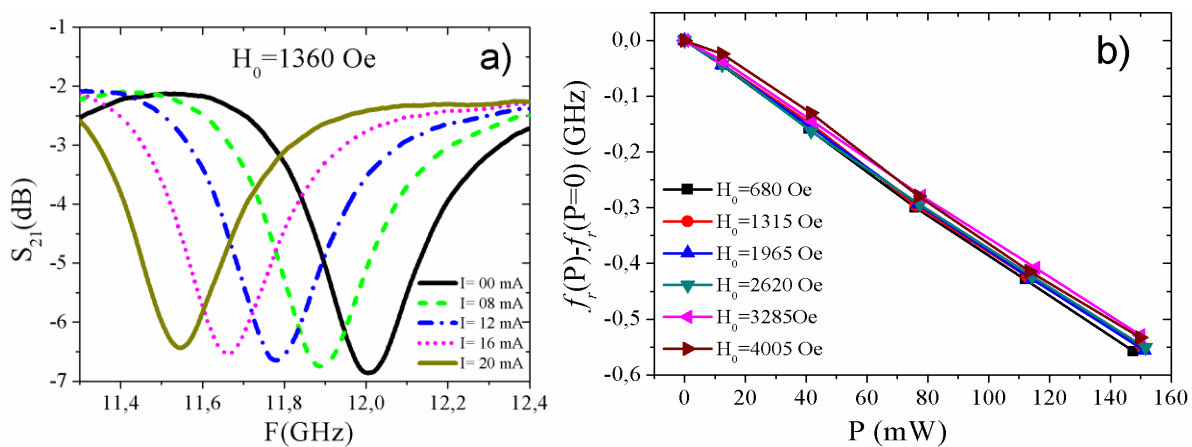


Figure 3 - Same as on Fig. 1 but for nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) in the microstrip measurement cell

In the case of collinear arrangement of sublattices magnetizations of the abovementioned ferrites their symmetry group contains spatial inversion element and thus the first-order linear ME effect is forbidden for them as well as some of nonlinear ME effects, such as  $EHH$ -type [9]. But other higher order ME effects, for example direct and converse  $HEE$  (also called magnetobielectric), are still allowed by the symmetry.

For describing the effect of the electric field on the magnetic parameters phenomenologically, one should supplement the expression for the free energy of ferrite with a “magnetoelectric” term quadratic in  $E$  in the form  $-W_{MBE} = \gamma_{ijk} B_i E_j E_k + \delta_{ijkl} \alpha_i \alpha_j E_k E_l$ , where  $B_i = H_i + 4\pi M_i$  and  $\alpha_i$  are the directional cosines of magnetization. The properties of the tensors appearing in this expression are determined by the crystallographic symmetry of the ferromagnet. Our theoretical estimation (see [10] for the details) shows, that for the case when the external magnetic field coincides in direction with the crystallographic symmetry axis and the static electric field is applied perpendicularly to it, the changes in the magnetization and uniaxial anisotropy constant of M-type hexaferrite are given by

$$\Delta M = -\partial W_{MBE} / \partial H_z = \gamma_{311} (\rho / V) P, \quad \Delta K_U \approx (\delta_{1133} - 1/2(\delta_{1111} + \delta_{2211})) (\rho / V) P$$

in terms of the experimentally measured quantity - supplied electric power  $P = UI = \rho J^2 V$ . In the case of in-plane magnetized Y-type hexaferrite, we could define only ME variation of some specific magnetic parameters combination, namely

$$\Delta 4\pi M + H_a = 4\pi\gamma_{333} + 4\delta_{3333} - 2(\delta_{3311} + \delta_{3322}) / M_0 (\rho / V) P.$$

Using the expressions for the MSO frequencies as a function of  $H_0$ ,  $4\pi M$  and  $H_a$  [10] we were able to evaluate the values of modified magnetic parameters from experimental data. In the cases of hexaferrites, the extracted  $\Delta 4\pi M$  and  $\Delta K_U$  and  $\Delta 4\pi M + H_a$  varied almost linearly with applied power, in correspondence to the theoretical predictions.

In summary, we have demonstrated the room-temperature nonlinear ME effects in ferrite materials with spinel unit blocks. It manifests itself as a modification of materials magnetic parameters (magnetization and anisotropy constant) under the application of in-plane DC current. The values of modified parameters were extracted from experimental radiospectroscopy data in centimeter and millimeter wavebands and were found linearly proportional to the applied electric power, in accordance with theoretical considerations.

The efficiency of electric frequency control amounted for  $+(395 \pm 20)$  mW/GHz for M-type hexaferrite,  $-(72 \pm 10)$  mW/GHz for Y-type hexaferrite and  $-(275 \pm 10)$  mW/GHz for nickel ferrite tuning, which is a significant improvement in comparison to the  $\approx 8000$  mW/GHz for the out-of plane-current configuration investigated before [11] and  $\approx 750$  mW/GHz for the commercially available traditional H-field tunable YIG based filters [12].

**The work at Oakland University was supported by a grant from the National Science Foundation (#1923732).**

#### REFERENCES

1. N. A. Spaldin, S. W. Cheong, R. Ramesh, Phys. Today 63, 38 (2010).
2. C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong et al., J. Appl. Phys. 103, 031101 (2008).
3. J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.W. Nan, Adv. Mater. 23, 1062 (2011).
4. J. C. Slonczewski, JMMM 159, L1 (1996).
5. A. Brataas, A. D. Kent, and H. Ohno, Nat. Materials 11, 372 (2012).
6. D. C. Ralph, M.D. Stiles, JMMM 320, 1190 (2008).
7. G. E. Rowlands, T. Rahman, J. A. Katine et al., Appl. Phys. Lett. 98, 102509 (2011).
8. R. C. Pullar, Prog. Mater. Sci. 57, 1191 (2012).
9. J.-P. Rivera, Eur. Phys. J. B 71, 299 (2009).
10. M. A. Popov, I. V. Zavislyak, Technical Physics, 63, 1171 (2018).
11. I. V. Zavislyak, M. A. Popov, G. Srinivasan, Physical Review B, 94, 224419 (2016).
12. <https://www.microlambdawireless.com/components/band-pass-filters/>.

**СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПЕРОВСКИТНОЙ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$ ,  
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

<sup>1</sup>Олехнович Н.М., <sup>1</sup>Радюш Ю.В., <sup>1</sup>Пушкарев А.В., <sup>2</sup>Раевский И.П., <sup>2</sup>Титов В.В.,

<sup>2</sup>Раевская С.И., <sup>2</sup>Малицкая М.А.

<sup>1</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь,

e-mail: olekhnov@physics.by

<sup>2</sup>НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

Мультиферроики представляют значительный интерес как перспективные многофункциональные материалы, так как они обладают одновременно двумя или более типами упорядочения. Для мультиферроиков, обладающих одновременно сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением, возникает возможность перекрестного контроля и управления их магнитными и электрическими свойствами. Однако число известных к настоящему времени мультиферроиков ограничено. Среди перовскитов особое место занимает феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), который относится к высокотемпературным мультиферроикам [1]. Данный перовскит, в силу особенностей антиферромагнитного упорядочения спинов, обладает слабым ферромагнетизмом и, следовательно, слабым магнитоэлектрическим эффектом, что ограничивает практическое его использование. С целью преодоления такого ограничения активно исследуются твердые растворы (ТР) на основе BFO. Однако получение ТР со структурой перовскита при атмосферном давлении путем замены атомов железа на другие атомы соответствующей валентности ограничена. Известно, что при синтезе в условиях высоких давлений и температур ряд соединений ( $\text{BiMO}_3$ ) ( $M$ -3d-элементы и элементы III группы) кристаллизуется в структуре перовскита [2]. С использованием высокого давления получен непрерывный ряд ТР в системах  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BiMnO}_3$  [3],  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BiScO}_3$  [4],  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BiCrO}_3$  [5, 6]. В последние годы активно исследуются соединения типа  $\text{PbFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$  ( $B$  - Nb, Ta, Sb) и твердые растворы на их основе, получаемые в том числе и при высоком давлении.

Целью данной работы явился синтез при высоком давлении ТР  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  со структурой перовскита во всей области составов и исследование их структурных характеристик и диэлектрических свойств. Соединение  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  (PFS) в структуре перовскита с различной степенью упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$  синтезируется только при высоком давлении [7]. Синтез ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  проводился в два этапа с использованием оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и соединения  $\text{FeSbO}_4$ . На первом этапе спрессованные из порошка предварительно подготовленной шихты таблетки нагревались в закрытом корундовом тигле до температуры 1000-1100 К в течение от 10 мин. до 1 часа. После этого они извлекались из печи и быстро охлаждались на воздухе до комнатной температуры. Затем проводился помол таблеток. Получаемый порошок выступал как шихта для второго этапа синтеза при высоком давлении (6 ГПа) и температуре 1300-1500 К. Продукт синтеза при нормальном давлении, как показал рентгенофазовый анализ, в области составов с  $x > x_1$  ( $x_1 \leq 0.1$ ) представляет собой смесь фаз, основными из которых являются фазы со структурой пирохлора и перовскита. При синтезе при высоком давлении получены ТР со структурой перовскита во всей области составов. Рентгенофазовый анализ показал, что в области составов  $0 \leq x < x_{01}$  ( $x_{01}$  лежит в области 0.35) ТР имеют ромбоэдрическую структуру (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), как  $\text{BiFeO}_3$ . На основе анализа полуширин линий рентгеновского дифракционного спектра сделано заключение, что кристаллическая решетка ТР в области составов  $0.8 > x > x_{01}$  при комнатной температуре является тетрагонально искаженной. Так как степень искажения мала, то определялся средний параметр элементарной ячейки в приближении кубической симметрии. Установлен характер изменения параметров элементарной ячейки ромбоэдрической и кубической кристаллических решеток для ТР в зависимости от доли содержания PFS в системе (рис.1).

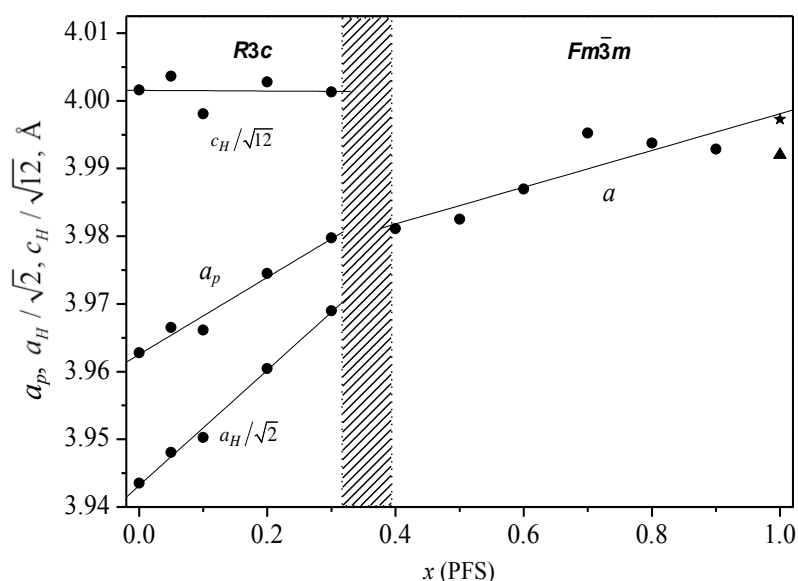


Рисунок 1 - Зависимость параметров элементарной ячейки ТР  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$  от  $x$ :  $a_H$ ,  $c_H$  - параметры ромбоэдрической решетки;  $a_p$  - параметр приведенной ячейки (символы “треугольник” и “звездочка” - значения  $a$  для PFS соответственно для упорядоченного и разупорядоченного состояний катионов в  $B$ -подрешетке; заштрихованная область - область концентрационного фазового перехода)

Как видно из рис.1, параметр  $a_H$  ромбоэдрической фазы существенно возрастает с увеличением  $x$ , а параметр  $c_H$  остаётся практически неизменным. Параметр приведённой ячейки  $a_p = ((a_H^2 c_H \sin 120^\circ) / 6)^{1/3}$  линейно увеличивается с увеличением содержания PFS в системе. Найденное из аппроксимированной линейной зависимости значение параметра элементарной ячейки для соединения PFS соответствует экспериментальному значению, относящемуся к кристаллической решётке с неупорядоченным распределением катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$  в  $B$ -подрешётке. Анализ рентгенодифракционных спектров показал, что угол поворота кислородных октаэдров для ТР с ромбоэдрической решеткой линейно уменьшается с увеличением содержания PFS так, что при  $x=0.30$  он примерно в три раза меньше, чем для феррита висмута.

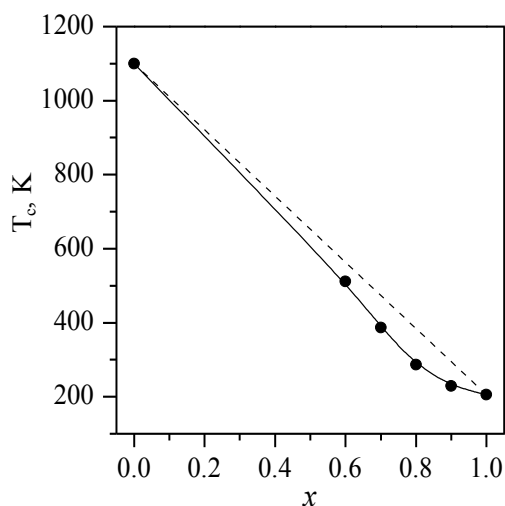


Рисунок 2 - Концентрационная зависимость температуры Кюри ( $T_c$ ) для ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$ .

Установлен характер зависимости диэлектрических свойств ТР  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  разного состава от температуры на различных частотах измерительного поля ( $10^2$ - $10^6$  Гц). Показано, что по мере увеличения содержания  $\text{BiFeO}_3$  в системе ТР температура  $T_c$  максимума диэлектрической проницаемости повышается, а размытие этого максимума и зависимость  $T_c$  от частоты увеличиваются. Зависимость  $T_c(x)$  для составов, близких к  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ , отклоняется от линейной (рис. 2). При этом значения  $T_c(x)$  меньше определяемых прямой линией, соединяющей значения  $T_c$  крайних компонент твердого раствора. Подобный характер изменения

диэлектрических свойств наблюдался и в других твердых растворах, один из компонентов которых является тройным перовскитом с высокой степенью композиционного упорядочения В-катионов:  $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  [8],  $\text{PbYb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  [9],  $\text{PbLu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  [10],  $\text{PbM}^{2+}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$  ( $\text{M}^{2+}$ -Mg, Co, Ni) [11, 12]. В отличие от твердых растворов [8-12], для которых зависимость  $T_c(x)$  имеет минимум в области концентраций, соответствующих переходу от составов с упорядоченным состоянием к составом с неупорядоченным состоянием, в системе  $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$  на  $T_c(x)$  наблюдается лишь перегиб. По-видимому, различие в поведении  $T_c(x)$  связано с тем, что степень упорядочения для данной системы, как и для  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$  [7], оказывает малое влияние на значения  $T_c$ .

**Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № Т18Р-048) и РФФИ (грант № 18-52-00029\_Бел\_а).**

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. Nature. 442, 759 (2006).
- [2] A. A. Belik. J. Solid Stat. Chem. 195, 32 (2012).
- [3] M. Azuma, H. Kanda, A.A. Belik, Y. Shimakawa, M. J. Takano. Magn. Magn. Mater. 310, 1177 (2007).
- [4] A. N. Salak, D. D. Khalyavin, A. V. Pushkarev, Yu. V. Radyush, N. M. Olekhovich, A. D. Shilin, V. V. Rubanik. J. Solid State Chem. 247, 90 (2017).
- [5] А. В. Пушкарев, Ю. В. Радюш, Н. М. Олехнович, И. П. Раевский, С. П. Кубрин, С. И. Раевская, В. В. Титов. Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2018): сб. докладов VIII Международной научной конференции, 24–28 сентября 2018 г., Минск. Ковчег, 2018. Т. 2. С. 85-87.
- [6] S. I. Raevskaya, S. P. Kubrin, A. V. Pushkarev, N. M. Olekhovich, Y. V. Radyush, V. V. Titov, H. Chen, C.-C. Chou, M. A. Malitskaya, I. P. Raevski, V. V. Stashenko, D. A. Sarychev. Springer Proc. Phys. 207, 195 (2018).
- [7] I. P. Raevski, A. V. Pushkarev, S. I. Raevskaya, N. M. Olekhovich, Yu. V. Radyush, S. P. Kubrin, H. Chen, C.-C. Chou, D. A. Sarychev, V. V. Titov, M. A. Malitskaya. Ferroelectrics. 501, 154 (2016).
- [8] A.A. Bokov, I.P. Raevski, V.Yu Shonov. Inorg. Mater. 26, 2033 (1990).
- [9] S.B. Park, W.K. Choo, Jpn J Appl Phys. 39, 5560 (2000).
- [10] M. Antonova, L. Shebanovs, M. Livinsh, J.Y. Yamashita, A. Sternberg, I. Shorubalko, A. Spule. J. Electroceram. 4, 179 (2000).
- [11] K.Uchino, S. Nomura. J. Phys. Soc. Jpn. 41, 542 (1976).
- [12] K.Uchino, S. Nomura. Jpn J Appl Phys, 18, 1493 (1979).



## МАГНИТОСТРИКЦИЯ ЧЕРЕЗ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО: НОВЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛНОЧНЫХ СТРУКТУР

Филиппов Д.А.<sup>1</sup>, Лалетин В.М.<sup>2</sup>, Поддубная Н.Н.<sup>2</sup>, Zhang Jitao<sup>3</sup>,  
Srinivasan Gopalan<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Новгородский государственный университет, В. Новгород, Россия,  
*Dmitry.Filippov@novsu.ru*

<sup>2</sup>Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

<sup>3</sup>Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, China

<sup>4</sup>Physics Department, Oakland University, Rochester, USA

### 1. Введение

Магнитоэлектрические характеристики магнетиков являются важнейшими параметрами, определяющими использование этих материалов в сформировавшемся в последнее время новом направлении развития электроники – стрейнтроники [1]. В композиционных мультиферроиках магнитоэлектрический (МЭ) эффект возникает в результате упругого взаимодействия между магнитоэлектрической и пьезоэлектрической подсистемами, поэтому величина эффекта напрямую зависит от магнитоэлектрических и пьезоэлектрических параметров подсистем. Это определяет характеристики устройств на основе МЭ эффекта. Величина пьезоэлектрического коэффициента  $d$  определяется достаточно точно, в то время как в определении коэффициента магнитоэлектрики  $\lambda$  существуют определенные трудности, обусловленные малостью эффекта в области слабых полей. Особенно эти трудности проявляются при измерении магнитоэлектрики тонких пленок, нанесенных на подложки, поскольку в эксперименте приходится измерять совместную деформацию пленки и подложки. В данной работе предложен новый способ определения магнитоэлектрических параметров, основанный на измерении магнитоэлектрического отклика композиционных структур.

### 2. Магнитоэлектричество и магнитоэлектрический эффект. Теория.

Механизмом возникновения МЭ эффекта в композиционных мультиферроиках является механическое взаимодействие между магнетиком и пьезоэлектриком: при изменении магнитного поля в магнетике возникают механические деформации, которые передаются через границу раздела в пьезоэлектрик, в результате чего происходит изменение поляризации, которое приводит к возникновению электрического напряжения между обкладками. Как правило, в магнетике возникают продольные деформации типа растяжения – сжатия, которые могут привести к возникновению в структуре как планарных, так и изгибных колебаний. Если композит представляет собой структуру трехслойную магнетик – пьезоэлектрик – магнетик, что имеет место при склеивании [2] или гальваническом осаждении [3], то, в силу симметрии, изгибные колебания возникать не будут, и МЭ эффект будет обусловлен только планарными колебаниями. В таких структурах, как показано теоретически и подтверждено экспериментально в целом ряде работ [4-6], в области низких частот величина МЭ коэффициента по напряжению (MEVC) в первом приближении определяется выражением:

$$\alpha_E = \frac{{}^p Y^p d_{31}^m q_{11}}{{}^p \varepsilon_3 \varepsilon_0} \cdot \frac{{}^m Y^m t}{{}^m Y^m t + {}^p Y^p t}, \quad (1)$$

где  ${}^p Y, {}^m Y$  – модули Юнга пьезоэлектрика и магнетика,  ${}^p t, {}^m t$  – их толщины,  ${}^p \varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость пьезоэлектрика,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная  ${}^p d_{31}, {}^m q_{11}$  – пьезоэлектрический и пьезомагнитный коэффициенты.

В выражении (1) пьезомагнитный коэффициент  ${}^m q_{11}$  определяется следующим образом:

$${}^m q_{11}(H_{bias}) = \left. \frac{\partial \lambda_1}{\partial H_1} \right|_{H=H_{bias}}, \quad (2)$$

где  $\lambda_1$  - продольная магнитострикция,  $H_{bias}$  - поле подмагничивания. Остальные члены, стоящие в выражении (1) для МЭ коэффициента по напряжению от поля подмагничивания практически не зависят. Таким образом, полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению  $\alpha_E(H_{bias})$  определяется зависимостью пьезомагнитного модуля  ${}^m q_{11}(H_{bias})$  от поля подмагничивания. Это позволяет по полевой зависимости MEVC  $\alpha_E(H_{bias})$  определить магнитострикционную кривую с помощью соотношения:

$$\lambda_1(H_{bias}) = \int_0^{H_{bias}} {}^m q_{11}(H) dH = \frac{1}{C} \int_0^{H_{bias}} \alpha_E(H) dH, \quad (3)$$

где введено обозначение  $C = \frac{{}^p Y^p d_{31}}{{}^p \epsilon_3 \epsilon_0} \cdot \frac{{}^m Y^m t}{{}^m Y^m t + {}^p Y^p t}$ .

Магнитострикция насыщения  $\lambda_s$ , согласно уравнению (3), определяется выражением:

$$\lambda_s = \frac{1}{C} \int_0^{\infty} \alpha_E(H) dH. \quad (4)$$

Тогда, с учетом этого, зависимость магнитострикции от поля подмагничивания будет определяться следующим образом:

$$\lambda_1(H_{bias}) / \lambda_s = \int_0^{H_{bias}} \alpha_E(H) dH / \int_0^{\infty} \alpha_E(H) dH. \quad (5)$$

Выражение (5) позволяет по полевой зависимости МЭ коэффициента композиционного мультиферроика определить магнитострикцию магнетика.

### 3. Эксперимент

МЭ эффект в структурах изучался методом измерения напряжения, возникающего на образцах, при помещении его в переменное магнитное поле напряженностью 1 Ое и поле подмагничивания, напряженность которого  $H$  изменялась в интервале 0 – 1600 Ое. Образцы представляли собой трехслойные структуры Ni-Q-Ni в форме параллелепипеда, полученные методом склеивания и методом электролитического осаждения. Длина образцов была равна 20 мм, ширина равна 4.5 мм, толщина пластинки кварца равна 0.5 мм.

Для клеевых структур толщина пластин никеля была равна  ${}^m t = 0.25$  мм, поэтому их можно рассматривать как объемные образцы. Толщина слоя никеля для структур, полученных гальваническим осаждением, была равна  ${}^m t = 10$  мкм, поэтому они представляли собой пленочные структуры. На рис. 1 представлены полевые зависимости MEVC для структур Ni-Q-Ni, полученных методом склеивания и методом электролитического осаждения, а на рис. 2 – полученные по выражению (5) соответствующие им кривые магнитострикции.

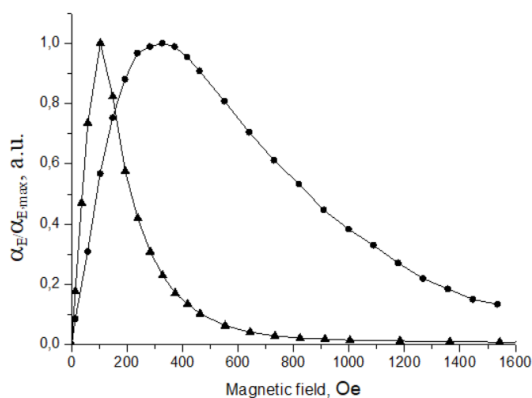


Рисунок 1 - Полевые зависимости MEVC.  
1 – клеевая структура,  
2 – гальваническое осаждение.

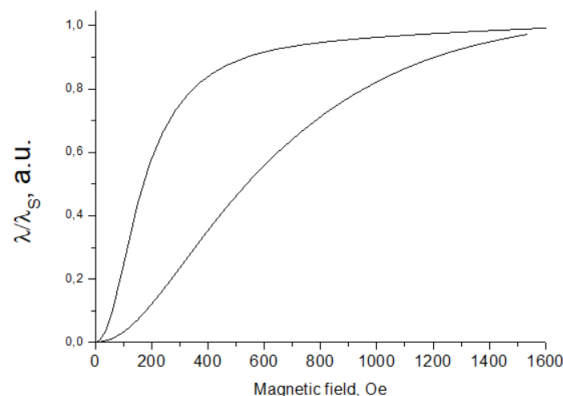


Рисунок 2 - Магнитострикция никеля.  
1 – клеевая структура (объемный образец),  
2 – гальваническое осаждение (пленка).

Как видно из рис. 2, зависимость магнитострикции для объемных образцов сильно отличается от магнитострикции пленочных структур. Для объемных образцов магнитострикция достигает насыщения при значении поля порядка 400 Oe, что полностью согласуется с экспериментальными результатами работы [7]. Для пленочных структур магнитострикция стремится к насыщению при значениях поля свыше 1500 Oe, что более, чем в три раза превышает значения для объемных образцов.

#### 4. Заключение

Таким образом, исследование полевой зависимости MEVC в композиционных мультиферроиках позволяет получить кривые магнитострикции магнетика и выявить особенности поведения магнитострикционных свойств ферромагнетика в пленочном исполнении.

**Работа выполнена при поддержке гранта совместного конкурса РФФИ – БРФФИ: Российский проект № 18-52-00021 и Белорусский проект № Ф18Р-300.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов // УФН. 2018. Т. 188. №12. С. 1288 - 1330.
2. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Gallegos J., Srinivasan R., Bokhan Yu.I., Laletin V.M. // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64. – P. 2144080
3. Д. А. Филиппов, Т.О. Фирсова В.М. Лалетин, Н.Н. Поддубная // ПЖТФ, 2017, т. 43, вып 6, с. 72-77 .
4. Филиппов Д.А // ФТТ. 2005. Т. 47. - №6 , С.1082-1084.
5. Бичурин М.И., Петров В.М., Аверкин С.В., Филиппов А.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. №10. С.1975-1980.
6. Filippov D.A., Laletin V.M., Galichyan T.A. // Applied Physics A, 2014, v. 115, p.1087-1091
7. Burdin D.A., Chashin D. V., Ekonomov N. A., Fetisov L. Y., Fetisov Y. K., Srinivasan G. Sreenivasulu G. // JMMM. – 2014. – V. 358 – 59. – P. 98-104.

**FERROMAGNETIC RESONANCE STUDIES OF MULTIFERROIC  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$   
EPITAXIAL LAYERS**

**A. Grochot,<sup>1</sup> V. Volobuev,<sup>1,2</sup> G. Springholz,<sup>2</sup> R. Jakiela,<sup>1</sup> W. Jantsch,<sup>2</sup>  
A. Ney<sup>2</sup> and H. Przybylińska<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotników 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland*

<sup>2</sup>*Institute of Semiconductor and Solid State Physics, Johannes Kepler University, Linz, Austria*

Among single phase multiferroics, materials that are simultaneously ferroelectric (FE) and ferromagnetic (FM) are very rare. This makes  $\text{GeMnTe}$ , a FE and FM semiconductor, particularly interesting. Ferromagnetism is induced by interaction of free holes with the magnetic moments of Mn ions, while the FE moment results from relative displacement of the cation and anion fcc sublattices along a  $\langle 111 \rangle$  body diagonal, accompanied by transition from cubic to rhombohedral structure. Coupling of the magnetic and electric order parameters leads to such effects as, reversal of ferroelectric polarization under applied magnetic fields [1,2], or the recently demonstrated electric-field-induced reversal of the magnetization direction [3].

In this presentation we will summarize the results of extensive studies of magneto-crystalline anisotropy in MBE grown  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  layers in a wide doping range, from  $x=0.03$  to 0.48. We will show that, in contrast to bulk crystals, where all  $\langle 111 \rangle$  directions are equally probable, in thin layers grown on (111)  $\text{BaF}_2$  substrates biaxial strain leads to preferential orientation of the FE distortion perpendicular to the layer surface [1]. The rhombohedral distortion, which is characteristic of the ferroelectric phase, decreases linearly with increasing Mn concentration but persists up to  $x=0.42$  (at 3 K), above which a change of sign is observed – from an elongated to oblate rhombohedron. In order to enable ferroelectric distortions along other body diagonal directions  $\text{InP}$ , which is almost lattice matched to  $\text{GeMnTe}$ , was chosen as an alternative substrate. The growth on both substrates was conducted simultaneously in the MBE chamber to ensure the same growth conditions, such as Mn and free carrier concentrations. We will show that for specific Mn compositions in layers grown on  $\text{InP}$  only FE distortion along one of the three oblique body diagonals is observed. We will demonstrate multiferroic behavior in the  $\text{GeMnTe}/\text{InP}$  layers by the observed complete switching of the spontaneous electric dipole moment from one oblique  $\langle 111 \rangle$  axis to another induced by an appropriate change of the direction of the applied magnetic field. Finally, we will show that magnetic-field-induced switching of FE domains can be suppressed by codoping or in the presence of exchange bias.

**Work supported by National Science Centre grant UMO-2014/15/B/ST3/03928.**

**REFERENCES**

- [1] H. Przybylińska *et al.*, Phys. Rev. Lett. 112, 047202 (2014).
- [2] J. Krempaský *et al.*, ncomms13071 (2016)
- [3] J. Krempaský *et al.*, Phys. Rev. X 8, 021067 (2018)

## STRAIN MEDIATED MAGNETO-ELECTRIC INTERACTIONS IN COAXIAL NANOFIBERS OF FERRITE AND FERROELECTRIC

Liu Y.,\* Harshfield M.,\* Popov M.A.,\*\* Zhang W.,\* Srinivasan G.\*

\* Oakland University, Rochester, MI, USA, [srinivas@oakland.edu](mailto:srinivas@oakland.edu)

\*\* Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine, [maxim\\_popov@mail.univ.kiev.ua](mailto:maxim_popov@mail.univ.kiev.ua)

Ferromagnetic-ferroelectric composites are of interests for studies on the nature of interactions between the two phases and for applications in useful technologies [1,2]. The interactions of primary importance are the ones aided by mechanical forces, i.e., magnetostriction in the ferromagnet in a magnetic field and piezoelectric deformation in the ferroelectric in an electric field. The magneto-electric (ME) effects have been studied in a variety of composites systems in recent years and reports included observation of a giant ME at low frequencies and at frequencies corresponding to resonance modes [1]. Devices such as sensors of magnetic fields, dual electric and magnetic field tunable microwave devices, and gyrators capable of current-to-voltage conversion have been demonstrated [1,2].

Since the strength of ME coupling depends critically on efficient transfer of strain generated by a magnetic- (or electric-) field in one phase to the other, one can accomplish a significant enhancement in the coupling strength in a nanocomposite in which the ratio of surface area-to-volume is orders of magnitude higher than in bulk or thick film composites [3]. Nano-composites studied to-date include nano-bilayers, core-shell particles, nanopillars in a host matrix and nano-fibers. Coaxial nanofibers are of particular interest since they are free of substrate clamping effects one encounters in bilayers or nanopillars on a substrate [3].

This work is on the synthesis of coaxial nanofibers of nickel ferrite (NFO)-barium titanate (BTO) and NFO-lead zirconate titanate (PZT) by electrospinning techniques, assembly of the fibers into superstructures in a magnetic field and measurements of strengths of ME interactions [4,5]. In electrospinning sol-gels of the ferrite and ferroelectrics were dispensed through a dual chamber needle. Electric field, 1.5 – 2 kV/cm, was applied between the needle and a collector made of a rotating aluminum drum. Fibers are formed when the electrostatic forces overcome the surface tension. The diameter and length of the fibers could be controlled by varying the viscosity of the sol, strength of the electric field and humidity in the spinning chamber. Core-shell fibers with an average diameter of 0.5-1.5 micron were prepared. Fibers were annealed at 700-900 C and characterized in terms of structure by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and scanning probe microscopy (SPM). Figure 1 shows SEM images of annealed NFO-BTO fibers and capacitance image at 14 GHz obtained with a scanning microwave microscope (SMM) that clearly shows uniform core and shell of a NFO-PZT fiber. Fibers free of impurities were evident from XRD data. Ferromagnetic parameters for the fibers compared favorably with parameters for bulk NFO, but the saturation polarization for BTO or PZT was one to two orders of magnitude smaller than for bulk samples. The fibers were assembled into discs and films in a uniform magnetic field or a field gradient. 2D and 3D arrays as in Fig.1 were obtained.

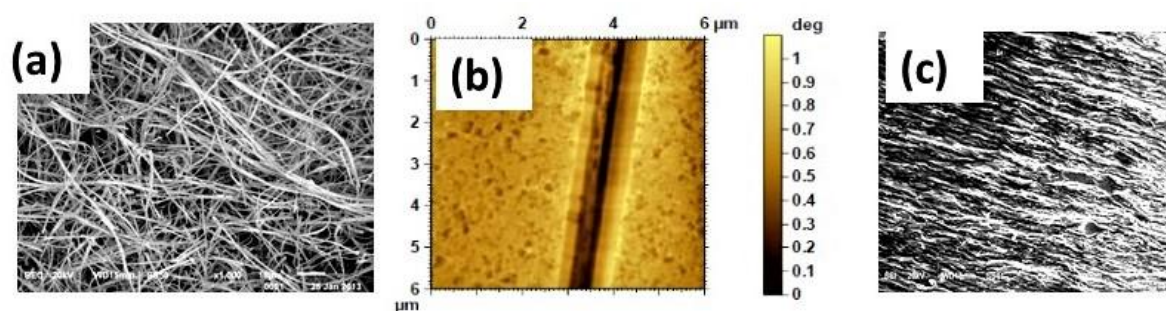


Figure 1 - (a) SEM image of a collection of BTO-NFO fibers. (b) Capacitance image at 14 GHz for a NFO-PZT fiber. (c) SEM image of PZT-NFO fibers assembled in a uniform magnetic field

Studies on ME coupling in the assembled films and discs pressed in a magnetic field were done by low-frequency ME voltage coefficients (MEVC) and magneto-dielectric effects (MDE) at low frequencies and at 16-36 GHz. Data on MEVC are essential for measuring the strength of direct-ME coupling, i.e., electrical response of the composite to an applied magnetic field. Figure 2 shows data on MEVC vs bias field  $H$  obtained by applying  $H$  and an ac magnetic field  $h$  at 30 Hz, both fields parallel to each other and parallel to the plane of a disk of fibers. The data in Fig2(a) for BTO-NFO show a large ME response at  $H = 0$  and is indicative of a built-in magnetic field likely due to anisotropy in the fibers. With increase in  $H$ , MEVC decreases to near-zero value. One also observes a hysteresis in the data. When  $H$  is reversed, MEVC also changes sign (a phase shift of 180 deg). A similar  $H$ -dependence of MEVC is seen in Fig.2(b) for a disk of PZT-NFO, but reversal of sign of MEVC is not measured for negative fields in this case. The maximum MEVC for PZT-NFO is a factor of six smaller than for BTO-NFO and could be attributed to smaller ferroelectric order parameter for fibers of PZT than for BTO.

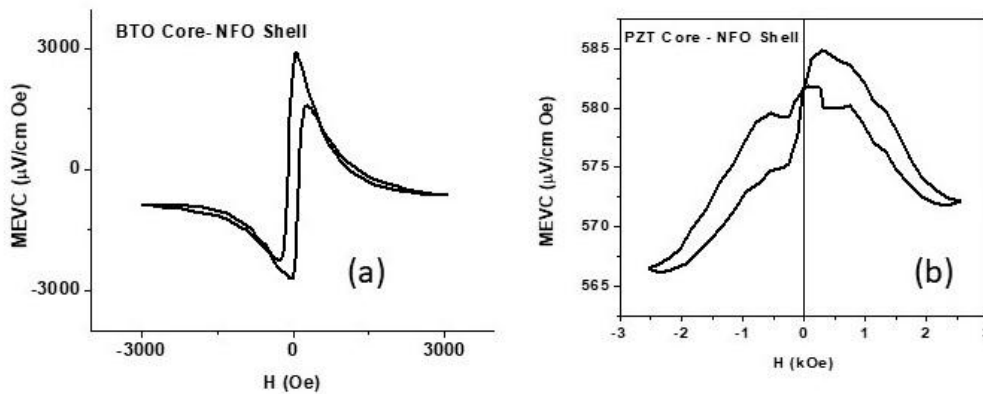


Figure 2 - MEVC measured at 30 Hz versus  $H$  for discs of fibers of (a) BTO-NFO and (b) PZT-NFO

The strengths of DME in the composites were also measured by the change in the dielectric permittivity in a static magnetic field  $H$ . Measurements at 16-38 GHz were done on rectangular samples placed in a wave guide and subjected to a field  $H$  parallel to its plane.

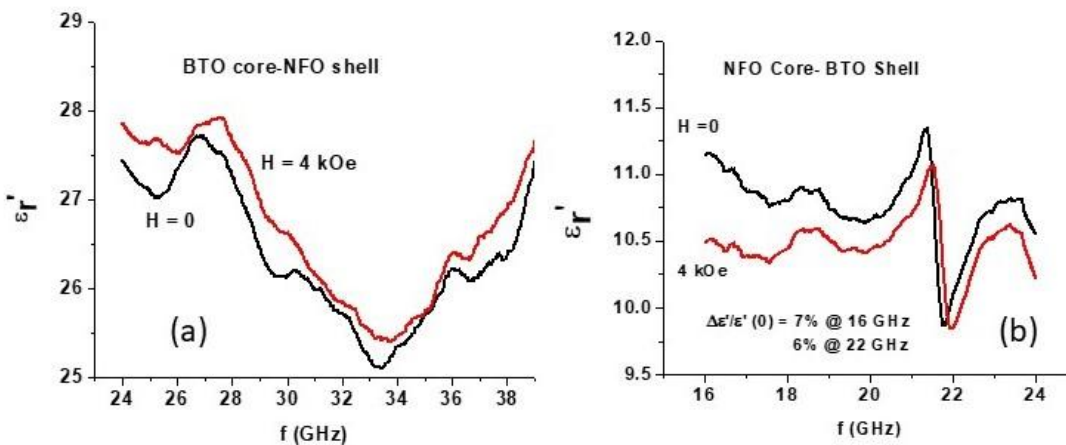


Figure 3 - Real part of the permittivity  $\epsilon_r'$  vs  $f$  for (a) rectangular plate of fibers of BTO core -NFO shell and (b) data under dielectric resonance in the platelet of fibers of NFO core and BTO shell. Data are for  $H=0$  and 4 kOe.

Figure 3 (a) shows data on  $\epsilon_r'$  vs  $f$  for a platelet of fibers of BTO core and NFO shell annealed at 900 C. For  $H = 0$ ,  $\epsilon_r'$  shows a complex dependence on  $f$  with the value ranging from 25 to 28. With the application of  $H = 4$  kOe, an increase in  $\epsilon_r'$  is evident in Fig.3(a). The fractional change in the permittivity  $\Delta \epsilon_r' / \epsilon_r' (0)$  varies from a minimum of 0.4% to 1.8%. Results of similar measurements on a disk of fibers with NFO core and BTO shell and with dimensions appropriate for dielectric resonance in the composite are shown in Fig.3(b). For this case a resonance in the profile of  $\epsilon_r'$  vs  $f$  is seen and a decrease in  $\epsilon_r'$  occurs with the

application for  $H = 4$  kOe. The cause of an increase in  $\varepsilon_r'$  with  $H$  for BTO-NFO and a decrease in  $\varepsilon_r'$  with  $H$  for NFO-BTO could be due to  $H$  induced tensile strain in one case and compressive strain in the other. The overall fractional change in  $\varepsilon_r'$  due to  $H$  in Fig.3(b) is as high as 7%. Similar MDE measurements were done on NFO-PZT fibers assembled in a magnetic field on a glass slide or platelets of fibers. Figure 4(a)  $\varepsilon_r'$  vs  $f$  for fibers of NFO core and PZT shell assembled in a  $H$  field on a glass slide. In this case application of a static field  $H$  resulted in an increase in  $\varepsilon_r'$  with a fractional change of 5% or more. Data for a platelet of fibers of PZT core and NFO shell in Fig.4(b) show an  $H$ -induced variation of 4 to 10% in the permittivity. In conclusion, studies on the nature of ME interactions in core-shell fibers of ferrite and ferroelectrics by low-frequency MEVC and high frequency MDE indicate strong interactions in the composite systems.

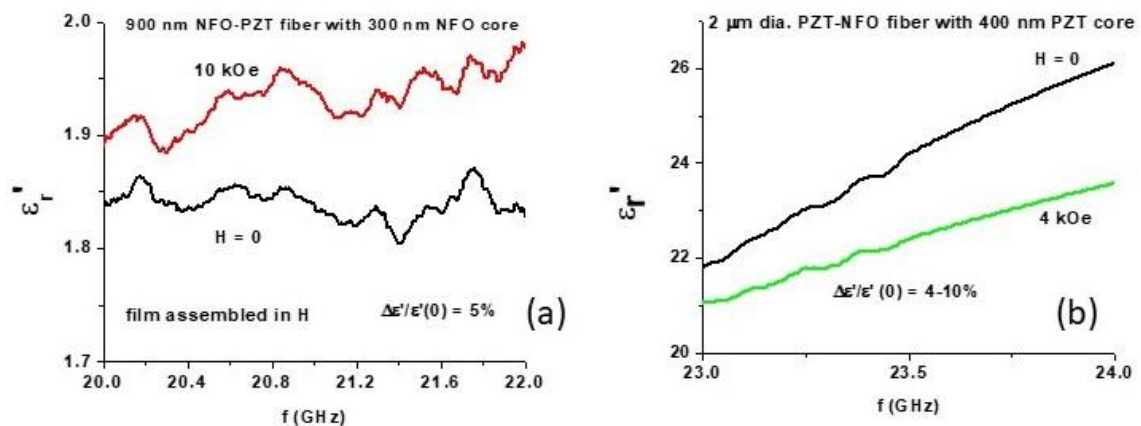


Figure 4 - Data as in Fig.3 for (a)  $H$ -assembled fibers of NFO core and PZT shell on a glass slide and (b) platelet of fibers of PZT core and NFO shell.

**The research at Oakland University was supported by a grant from the National Science Foundation (DMR- 1808892).**

#### REFERENCES

1. Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, J. Appl. Phys. 103, 031101 (2008).
2. "Composite Magnetoelctrics: Materials, Structures, and Applications," Eds: G. Srinivasan, S. Priya, and N. X. Sun, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, No.62, 2015.
3. D. Viehland, Jie Fang Li, Y. Yang, T. Costanzo, A. Yourdkhani, G. Caruntu, Peng Zhou, et.al., Journal of Applied Physics 124, no. 6 (2018): 061101.
4. G. Sreenivasulu, Maksym Popov, Ru Zhang, K. Sharma, C. Janes, A. Mukundan, and G. Srinivasan, Appl. Phys. Lett. 104, 052910 (2014).
5. G. Sreenivasulu, J. Zhang, Ru Zhang, M. Popov, V. Petrov, and G. Srinivasan, Materials 11, no. 1 (2017): 18.

## МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПОДЛОЖКИ

Никулин Ю.В.<sup>1,2</sup>, Высоцкий С.Л.<sup>1,2</sup>, Кожевников А.В.<sup>1</sup>, Хивинцев Ю.В.<sup>1,2</sup>,  
Сахаров В.К.<sup>1</sup>, Филимонов Ю.А.<sup>1,2</sup>, Стогний А.И.<sup>3</sup>, Никитов С.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Саратов, Россия,  
[yvnikulin@gmail.com](mailto:yvnikulin@gmail.com)

<sup>2</sup>Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

<sup>3</sup>ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

<sup>4</sup>ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

Одним из материалов, который широко используется при создании композитных мультиферроидных структур для устройств стрейнтроники [1], являются монокристаллические пленки железоиттриевого граната (ЖИГ) на подложках гадолиний галлиевого граната (ГГГ), выращенные методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) [2]. Наличие в ЖИГ магнитоупругих свойств с одной стороны, и рекордно низкие скорости релаксации намагниченности с другой, позволяют в композитных мультиферроидных структурах на основе ЖИГ управлять фазой, временем задержки, полосой фильтрации, а также бистабильностью спиновых волн [1,3]. Вместе с тем, необходимость использования технологии ЖФЭ существенно ограничивает перспективы интеграции структур ЖИГ/ГГГ с полупроводниковыми технологиями. В этой связи в последнее время существенно возрос интерес к альтернативным технологиям получения плёнок ЖИГ и, в частности, к методу ионно-лучевого испарения [4] не только на подложки ГГГ [5], но и на Si [6], GaN [7], GaAs [8]. В настоящей работе сообщается о результатах исследования магнитоупругих свойств пленок ЖИГ, полученных методом ионно-лучевого испарения на подложки Si и GaAs.

На рисунке 1 а, б приведены полученные с помощью электронного микроскопа профили исследованных структур ЖИГ/Si (а) и ЖИГ/GaAs (б), соответственно (при напылении на подложку Si предварительно напылялся буферный слой толщиной 0,15 мкм), и указаны толщины слоев. Определенные с помощью метода ферромагнитного резонанса (ФМР) величины намагниченности насыщения составили для ЖИГ/Si 1,49 кГс (для буферного слоя – 1,28 кГс), для ЖИГ/GaAs – 1,53 кГс.

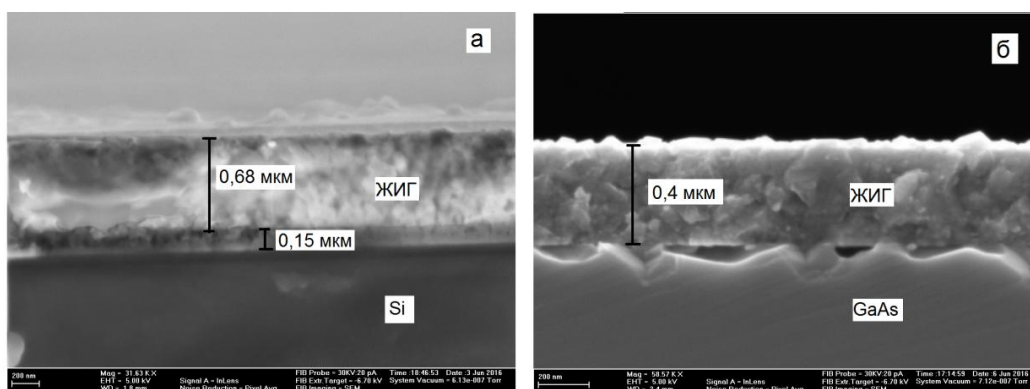


Рисунок 1 - Профили структур ЖИГ/Si (а) и ЖИГ/GaAs (б), полученные с помощью электронного микроскопа

Исследование магнитоупругих свойств проводилось с помощью метода широкополосного ФМР аналогично [9]. Образцы вырезались в виде прямоугольников 1 (см. вставку к рис. 1 а) размерами 4 мм x 10 мм и помещались на опоры 2 высотой 130 мкм, размещенных соосно с центральным проводником микрополосковой линии 3 по обе стороны от него на расстоянии 2,5 мм (см. вставку к рис. 1а). Постоянное магнитное поле  $H=1$  кЭ прикладывалось касательно к поверхности образцов. При этом в частотной зависимости потерь  $S_{21}(f)$  в микрополосковой линии наблюдалась область увеличения потерь (см. рис. 2 а), центральная частота которого  $f_p$



отождествлялась с частотой ФМР. При деформации растяжения образцов (с помощью приложения к центральной части образцов механического груза или с использованием микрометрической подачи, направление усилия показано стрелкой на вставке к рис. 2 а) частота  $f_p$  изменялась (см. рис. 2 б). Кроме того, дополнительная деформация образца обеспечивалась при подаче постоянного напряжения на пьезоэлектрический актюатор, который включался последовательно с прикладываемой нагрузкой.

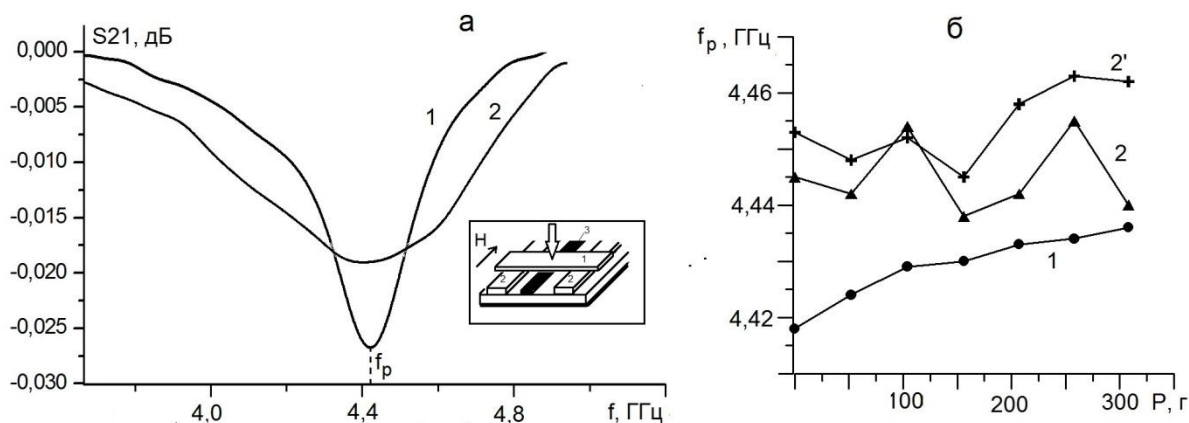


Рисунок 2 - Зависимости  $S_{21}(f)$  (а) и  $f_p(P)$  (б) для структур ЖИГ/Si (1) и ЖИГ/GaAs (2, 2'), соответственно.  $H=1$  кЭ.

Из рисунка 2 б видно, что для структуры ЖИГ/Si (1) зависимость  $f_p(P)$  имеет монотонный характер аналогично [10], тогда как в случае ЖИГ/GaAs эта зависимость демонстрирует скачкообразные изменения частоты ФМР при изменении степени деформации. Вероятными причинами этого являются неоднородность магнитных параметров пленки [8] и слабая адгезия пленки ЖИГ к подложке GaAs, о которой можно косвенно судить по виду профиля скола структуры (рис. 1б), демонстрирующему несплошной характер интерфейса – сравн. со структурой ЖИГ/Si – рис. 1 а). Слабая адгезия также подтверждается тем, что пленка ЖИГ могла быть легко механически удалена с подложки GaAs.

Для пленки ЖИГ/Si определение магнитоупругой постоянной полученных пленок ЖИГ проводилось аналогично [10], полученные результаты совпали с полученными в этой работе величинами для пленки ЖИГ/Si толщиной 1,1 мкм. Данный факт свидетельствует о том, что технология ионно-лучевого испарения обеспечивает повторяемость параметров напыляемых пленок.

Обсудим возможность применения пьезоэлектрического актюатора для электрической перестройки частоты  $f_p$ . В эксперименте использовался актюатор PSt 150/2x3/5 [11], длина которого зависит от величины приложенного постоянного напряжения  $U$  и при  $U=150$  В увеличивается на 5 мкм. На рисунке 3 представлены зависимости  $S_{21}(f)$  для структуры ЖИГ/Si при величине подаваемого на актюатор напряжения 0 В (кривые 1) и 150 В (кривые 2). Рис. 3 а отвечает случаю, когда деформация пленки обеспечивалась только актюатором, то есть стрела прогиба пленки составляла 5 мкм. Видно, что изменение частоты  $f_p$  при увеличении  $U$  от 0 до 150 В составляет 10 МГц. Однако, если образец предварительно уже деформирован (например, с помощью микрометрической подачи, дополненной актюатором), аналогичное изменение частоты составляет 25 МГц – см. рис. 3 б, отвечающий случаю величины «стартовой» стрелы прогиба 20 мкм. Таким образом, показана возможность увеличения чувствительности перестройки частоты  $f_p$  с помощью предварительной деформации пленки.

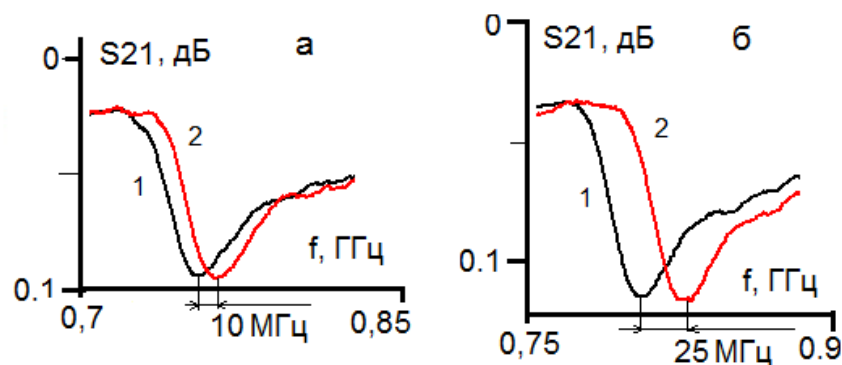


Рисунок 3 - Вид зависимостей  $S_{21}(f)$  для структуры ЖИГ/Si при величине подаваемого на актуатор напряжения 0 В (кривые 1) и 150 В (кривые 2) в отсутствие дополнительного изгибающего усилия (а) и при деформации, обеспечивающей стрелу прогиба 20 мкм (б),  $H=26$  Э.

**Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 16-29-14058 и 18-57-00008).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К. Успехи физ.наук. 2018. Т.188. С. 1288.
2. H.L. Glass. Journal of Crystal Growth 1976 33(1):183-184.
3. Balinskiy M., Chavez A.C., Barra A. Scientific Reports. V.8. P. 10867.
4. A.I.Stognij, V.V.Tokarev Yu.N.Mitin Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1992. Vol. 236. P. 331-334.
5. Хивинцев Ю.В., Сахаров В.К., Высоцкий С.Л., Филимонова Ю.А., Стогний А.И., Никитов С.А. ЖТФ. 2018. Т.88, вып. 7. С. 1060-1064
6. Stognij A.I., Lutsev L.V., Bursian V.E., Novitskii N.N J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 023905.
7. Stognij A., Lutsev L., Novitskii N.et al. J. of Phys. D: Applied Physics. 2015. V. 48. № 48. P. 485002-8.
8. L V Lutsev et al 2018 J. Phys. D: Appl. Phys. 51 355002
9. Bushnell S.E. et al. Rev. Sci. Instrum. 1992. V. 63(3). P. 2021
10. С.Л. Высоцкий и др. Труды XXIII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 11-14 марта 2019 г., Нижний Новгород, Т. 1, С. 158-159.
11. Piezomechanik GmbH, Munich 2006 Low Voltage Co-Fired Multilayer Stacks, Rings and Chips for Actuation Model Pst 150/2x3/5, low temperature.

**УПРАВЛЕНИЕ ФАЗОЙ И ИНТЕРФЕРЕНЦИЕЙ СПИНОВЫХ ВОЛН,  
РАСПРОСТРАНЯЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ПЛЕНОЧНЫХ  
ФЕРРИТОВЫХ ЖИГ ВОЛНОВОДОВ**

**А. А. Грачев<sup>1</sup>, А. В. Кожевников<sup>2</sup>, А. В. Садовников<sup>1</sup>, Г.М. Дудко<sup>2</sup>, Ю.В. Никулин<sup>1,2</sup>,  
Ю.В. Хивинцев<sup>1,2</sup>, В.К. Сахаров<sup>2</sup>, Ю. А. Филимонов<sup>1,2</sup>, А.Г. Хитун<sup>3</sup>**

*1 Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012*

*2 Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, ул. Зеленая, 38,  
Саратов, 410019.*

*3 Department of Electrical and Computer Engineering, University of California-Riverside,  
USA 92521, Riverside, California*

*\*kzhavl(at)gmail.com*

Изучение мультиферроидных материалов и структур обусловлено возможностью создания энергоэффективных устройств обработки информации на принципах стрейнтроники [1]. Такие устройства также могут быть реализованы на основе гибридных мультиферроидных структур, в которых сочетаются магнитострикционные ферри- и ферромагнитные пленки и управляющие их магнитным состоянием через магнитострикцию пленки пьезоэлектриков. При этом составные структуры обладают некоторым преимуществом, вытекающим из сочетания в таких структурах наилучших параметров ферримагнетиков и пьезоэлектриков. Также следует отметить, что энергозатраты на смену основного магнитного состояния оказываются весьма низкими по сравнению с переключением за счет изменяющего магнитное поле электрического тока [2,3], что открывает широкие возможности использования мультиферроидных структур для создания энергонезависимой памяти, спиновых транзисторов, спиновой логики [4], датчиков магнитных полей [5] и управляемых СВЧ устройств [6]. Так, например, при использовании пьезоэлектрика типа ЦТС размерами  $4 \times 4 \times 0.5$  мм<sup>3</sup>, с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon \sim 1200$ , на одно переключение при поданном напряжении  $\sim 500$  В потребуется энергия  $e \sim 10^4$  Дж. Целью данной работы было исследование управления фазой и интерференцией спиновых волн, распространяющихся в мультиферроидной структуре, состоящей из пересекающихся пленочных ферритовых ЖИГ волноводов, контактирующих с пьезоэлектрическими пластинами цирконата-титаната свинца.

На рисунке (а) приведены схематическое изображение и фотография исследуемой мультиферроидной структуры. Ферритовые волноводы 2 были выполнены из пленки ЖИГ методом лазерной абляции. Использовалась пленка ЖИГ толщиной 5 мкм, выращенная на подложке из гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) 1 толщиной 500 мкм методом ЖФЭ. Ширина волноводов составляла 500 мкм, а длина была равна 10 мм. Для пьезоэлектрической структуры использовалась пластина ЦТС 3 с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon \sim 1400$ , и размерами  $4 \times 4 \times 0.5$  мм<sup>3</sup>. На пластину с обеих сторон методом магнетронного распыления наносилась металлическая пленка хрома толщиной  $\sim 50 \dots 100$  нм. Далее на одной стороне методом лазерной абляции формировались два Т-образных электрода 5 друг напротив друга, форма которых была предварительно оптимизирована по максимуму деформации с помощью компьютерного моделирования методом конечных элементов. Металл на другой стороне служил общим электродом. ЦТС-структура размещалась на поверхности образца с ферритовыми волноводами 2 в месте пересечения волноводов и фиксировалась с помощью клеевого геля на основе этилцианакрилата так, что Т-образные электроды оказывались напротив портов 2 и 3 (см. рисунок (а)). Предварительно на ГГГ подложку 1 в местах предположительного размещения углов ЦТС наносились четыре контактные площадки 6 для обеспечения электрического контакта с Т-образными электродами 5 и проверки их целостности. При этом предполагалось, что дополнительные магнитные поля, возникающие из-за деформации ферритовой пленки волноводов пьезоэлектриком, будут направлены

вдоль направления поля внешнего намагничивания  $H$ . Порты 1, 2 и 3 представляли из себя коаксиальные переходы с проволочными антеннами 7 диаметром  $\sim 30$  мкм.

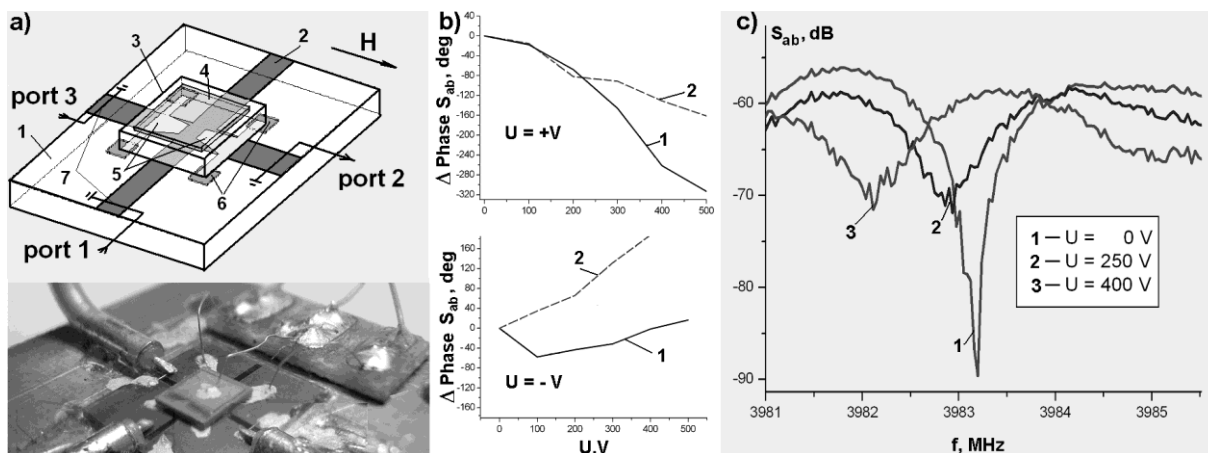


Рисунок - а) Схематическое изображение исследуемой структуры и общий вид макета:

- 1- ГГГ подложка; 2- ЖИГ волноводы; 3- ЦТС подложка; 4- общий верхний электрод;
- 5- нижние Т-образные электроды; 7- проволочные антенны преобразователей.

б) зависимости сдвига фазы СВ на выходном порте 1 от величины напряжения на Т-образных электродах:

- 1- при прохождении СВ от порта 2 к порту 1; 2- при прохождении СВ от порта 3 к порту 1.
- Верхний график – при положительном напряжении на Т-образных электродах;
- нижний график – при отрицательном напряжении.

с) Смещение минимума интерференции двух сигналов с портов 2 и 3 на порте 1 в зависимости от напряжения на Т-образных электродах.

СВЧ сигнал частотой  $f = 3970$  МГц и мощностью  $P = -28$  дБм подавался на один из портов 2 или 3. На выходном порте 1 фиксировались амплитуда и фаза сигнала. Постоянное магнитное поле  $H = 760$  Э было приложено вдоль волновода, соединяющего порты 2 и 3.

При этом в плечах портов 2 и 3 формировались условия для распространения обратных объемных СВ, а в плече порта 1 — для поверхностных СВ. На рисунке (б) представлены зависимости сдвига фазы выходного сигнала относительно входного в зависимости от величины приложенного к Т-образным электродам напряжения, при положительной полярности приложенного напряжения — верхний рисунок, при отрицательной — нижний. Кривые с цифрой 1 — при прохождении сигнала из порта 2 в порт 1; с цифрой 2 - при прохождении сигнала из порта 3 в порт 1. Из поведения зависимостей видно, что при смене полярности напряжения меняется на обратный и характер изменения фазы выходного сигнала, так как меняется характер деформации, вызываемый ЦТС в пленке ЖИГ, соответствующий сжатию или растяжению. Данные деформации, в свою очередь, вызывают локальное увеличение или уменьшение внутреннего магнитного поля в пленке ЖИГ, что и вызывает сдвиг фазы проходящей по деформированному участку СВ. Поведение кривой 1 на нижнем рисунке б) может указывать на частичную деполяризацию пьезоэлектрика, вызванную подачей перед этим слишком большого положительного напряжения в предыдущем измерении.

В следующем эксперименте СВЧ сигнал подавался одновременно на порты 2 и 3. Амплитуды и фазы входных сигналов подбирались так, чтобы на выходе на порте 1 наблюдался минимум интерференции двух сигналов (см. рис. (с)). При подаче напряжения на Т-образные электроды наблюдался сдвиг частоты интерференционной картины: на частоте, где при нулевом напряжении между электродами наблюдался минимум интерференции, при напряжении  $U = 400$  V наблюдался практически ее максимум.

Таким образом, показана возможность электрического управления характером интерференции спиновых волн в мультиферроидных крестовидных структурах, образованных системой ортогональных волноводов из пленок ЖИГ, контактирующих с

пластинами пьезоэлектрика. Показано, что подача управляющего напряжения 400 В меняет характер интерференции с деструктивного на конструктивный, что проявляется в изменении амплитуды выходного сигнала на величину  $\approx 30$  дБ.

**Работа поддержана РФФ (проект №17-19-01673).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов. Стрейнтроника — новое направление микро-, наноэлектроники и науки о материалах.//УФН, Т.188, 2018.
2. B. Behin-Aein, S. Salahuddin, S. Datta. Switching Energy of Ferromagnetic Logic Bits // IEEE Trans. On nanotechnology, V.8, No.4, P.505-514, 2009.
3. K. Roy, S. Bandyopadhyay, J. Atulasimha. Energy dissipation and switching delay in stress-induced switching of multiferroic nanomagnets in the presence of thermal fluctuations // Journ. App, Phys., V.112, 023914, 2012; doi: 10.1063/1.4737792.
4. P. A. Dowben, C. Binek, K. L. Wang, W.-N. Mei, J.P. Bird, U. Singsetti, X. Hong, K. L. Wang, D. Nikonov. Towards a Strong Spin–Orbit Coupling Magnetoelectric Transistor.// IEEE Journal on Exploratory Solid-State Computational Devices and Circuits, V. 4, №. 1, 1, 2018; DOI: 10.1109/JXCDC.2018.2809640.
5. J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, D. Viehland Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature // Appl. Phys. Lett. 88, 062510 (2006); doi: 10.1063/1.2172706.
6. M. Balinskiy, A.C. Chavez, A. Barra, H. Chiang, G.P. Carman, A. Khitun. Magnetoelectric Spin Wave modulator based on synthetic multiferroic structure.// Scientific Reports, V.8, 10867, 2018; doi:10.1038/s41598-018-28878-w.

## ВОЗБУЖДЕНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТОКОМ

**Бурдин Д.А., Савельев Д.В., Экономов Н.А., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К.**  
*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия,  
phantastic@mail.ru*

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект в композитных структурах ферромагнетик-пьезоэлектрик (ФМ-ПЭ) проявляется в изменении поляризации ПЭ слоя под действием магнитного поля [1]. Эффект возникает благодаря комбинации магнитострикции ФМ слоя и пьезоэлектричества в ПЭ слое из-за механической связи между слоями. В устройствах на основе композитных МЭ структур возбуждающее магнитное поле создаётся, как правило, с помощью электромагнитных катушек, что существенно затрудняет миниатюризацию и применение планарных технологий. Prieto [2] предложил датчик магнитного поля на основе слоистой структуры Metglas-PZT, возбуждаемый электрическим током, протекающим через ФМ слой. Однако в его работе основные характеристики МЭ эффекта при таком способе возбуждения практически не описаны.

В данной работе впервые детально исследован МЭ эффект в планарной структуре Metglas-PZT при возбуждении структуры переменным током, протекающим непосредственно через ФМ слой.

Исследованная двухслойная структура схематически показана на рис. 1. Структура содержала ПЭ слой из цирконата-титаната свинца (PZT) размерами 5 мм x 33 мм и толщиной 0.3 мм с Ag-электродами на поверхностях. Поверхности ПЭ слоя покрыты слоем изолирующего фотоотверждаемого компаунда. ФМ слой из аморфного сплава Metglas 26053A имел размеры 2 мм x 33 мм и толщину 20 мкм. Слои соединены между собой с помощью цианокрилатного клея. Структура жёстко закреплена в центре и помещена в постоянное магнитное поле  $H = 0-100$  Э, параллельное её длинной стороне. К концам ФМ полоски припаяны тонкие проводники, подключенные к выходу генератора Agilent 33210a. Частоту возбуждающего тока изменяли в диапазоне  $f = 0 - 60$  кГц, максимальная амплитуда тока достигала  $I = 140$  мА. Электрическое напряжение  $u$ , генерируемое PZT слоем структуры, регистрировали с помощью низкочастотного анализатора спектра SR770.

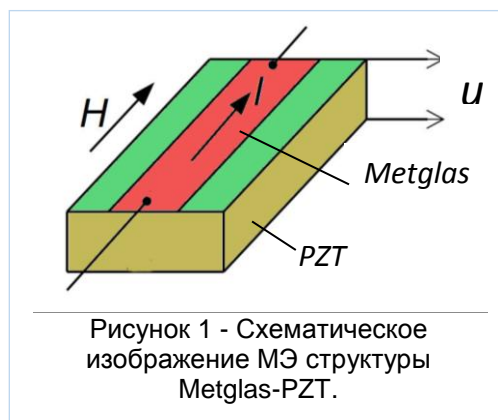


Рисунок 1 - Схематическое изображение МЭ структуры Metglas-PZT.

Измерения амплитудно-частотной характеристики показали резонансное увеличение генерируемого напряжения в добротность  $Q \approx 100$  раз при частоте возбуждающего тока  $f_0 = 46$  кГц, совпадающей с частотой продольных акустических колебаний структуры.

Возбуждение структуры в нерезонансном режиме проводили при частоте тока  $f = 10$  кГц и постоянном поле смещения  $H = 2$  Э. Наблюдали генерацию большого числа гармоник (рис.2), вызванную нелинейностью зависимости магнитострикции  $\lambda$  слоя Metglas от магнитного поля  $H$  [3].

Возбуждение структуры в резонансном режиме проводили при частоте возбуждающего тока, равной частоте акустических колебаний структуры  $f_1 = f_0 = 46$  кГц и при частоте возбуждающего тока, равной половине резонансной частоты  $f_2 = f_0/2 = 23$  кГц. В первом случае регистрировали амплитуду первой гармоники  $u_1$ , а во втором случае - амплитуду второй гармоники  $u_2$ . На рис.3 приведены полевые зависимости амплитуд гармоник от постоянного магнитного поля  $H$ . Видно, что с увеличением  $H$  напряжение  $u_1$  растёт от нуля, достигает максимального значения  $\sim 10$  мВ при поле  $H_m = 1.3$  Э, а затем монотонно падает до нуля при поле  $\sim 30$  Э. Амплитуда второй гармоники  $u_2$  монотонно уменьшается от  $\sim 30$  мВ при  $H = 0$  практически до нуля при  $H = 20$  Э. Полевая

зависимость  $u_1(H)$  объясняется полевой зависимостью пьезомагнитного коэффициента  $\lambda^{(1)}(H) = \partial\lambda / \partial H$ , где  $\lambda(H)$  - полевая зависимость магнитострикции ФМ слоя. Полевая зависимость амплитуды второй гармоники  $u_2(H) \sim 1/H$  кардинально отличается от

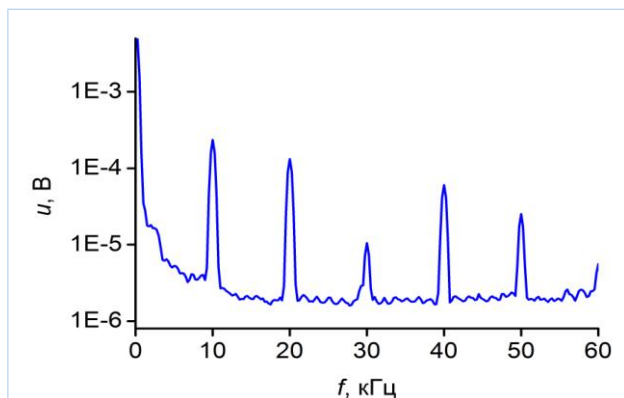


Рисунок 2 - Спектр частот МЭ напряжения, генерируемого структурой при нерезонансном возбуждении током

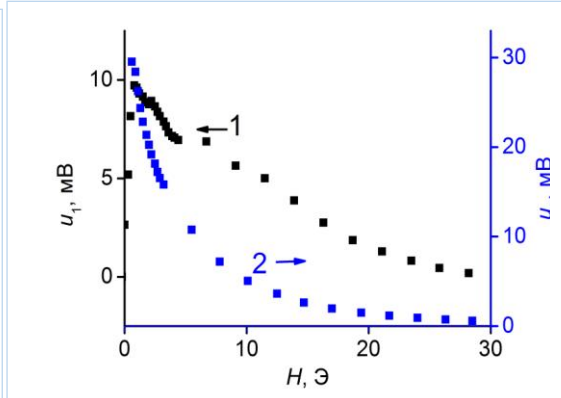


Рисунок 3 - Зависимость амплитуд  $u_1$  и  $u_2$  гармоник МЭ напряжения от поля  $H$  при резонансном возбуждении структуры.

полевой зависимости амплитуды второй гармоники  $u_2(H) \sim \partial^2\lambda / \partial H^2$  в случае возбуждения МЭ эффекта полем электромагнитной катушки, совпадающим по направлению с  $H$  [3]. Максимальные коэффициенты чувствительности для первых двух гармоник составляют  $\alpha_1 = u_1 / I = 0.07$  В/А при  $H=1.3$  Э и  $\alpha_2 = u_2 / I = 0.23$  В/А при  $H=0$ .

Возбуждение МЭ эффекта током, протекающим непосредственно через ФМ слой структуры, имеет следующие отличительные особенности:

- ток  $I(f)$  создает внутри ФМ слоя возбуждающее магнитное поле  $h(f)$ , которое направлено перпендикулярно  $H$  и оси структуры, т.е. имеет место «поперечный» МЭ эффект;
- поскольку поле  $h$  создается сразу внутри ФМ слоя, то отсутствует влияние эффектов «размагничивания», приводящих к уменьшению эффективного возбуждающего поля;
- переменное поле  $h(f)$  вызывает вращение намагниченности в доменах ФМ слоя, однако реализации монодоменного перемагничивания препятствует неоднородность поля возбуждающего тока.

Таким образом, впервые исследован поперечный МЭ эффект в структуре пьезоэлектрик-ферромагнетик, возбуждаемый электрическим током, протекающим непосредственно через ФМ слой структуры. Показано, что ток эффективно возбуждает как линейный, так и нелинейный (генерация гармоник напряжения) МЭ эффекты. Полевая характеристика нелинейного МЭ эффекта существенно отличаются от аналогичной характеристики нелинейного МЭ эффекта, возбуждаемого продольным внешним магнитным полем.

**Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, проект МК-2639.2018.2.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C.W. Nan., M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan. J. Appl. Phys. 103, 031101 (2010).
2. J.L. Prieto, C. Aroca, E. Lopez et al. JMMM, 215-216, 756 (2000).
3. D.A. Burdin, D.V. Chashin, N.A. Ekonomov et al, J. Magn. Mag. Mater., 358-359, 98 (2014).

**MULTIFERROIC CERAMICS BASED ON BARIUM TITANATE AND BARIUM FERRITE**

**Malyshkina<sup>1</sup> O.V., Shishkov<sup>1</sup> Gr.S., Ivanova<sup>1</sup> A.I., Malyshkin<sup>1</sup> Y.A., Alexina<sup>2</sup> Yu.A.**

<sup>1</sup>*Tver state University, Tver, Russia, Olga.Malyshkina@mail.ru*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

Samples of ceramics based on barium ferrite (BaFe) and barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) were obtained and studied. The synthesis of the initial BaFe and BaTiO<sub>3</sub> ceramics was carried out according to standard technologies. BaFe – BaTiO<sub>3</sub> samples were sintered at T = 1100 °C. The initial components were taken in the following volume percent ratio: BaFe – 20, BaTiO<sub>3</sub> – 80. Pure barium titanate sintered at the same temperature was obtained as a control sample.

At the first stage of research, elemental composition was controlled. The element composition was studied by the methods of SEM (JEOL 6510LV in secondary electron mode with an accelerating voltage of 15 kV, and energy-dispersive microanalysis (Oxford INCA Energy 350Oxford Instruments). In the experiment, we acquire spectra from the sample surface at the certain points, the total for the rectangular region and the grid. Table 1 presents the measured molar concentration of the BaTiO<sub>3</sub> elements (measurement of the spectrum was carried over the whole area and independent point marked in Figure 1a) together with chemical formula data and the average value calculated from the experimental data. As can be seen, the Ba/Ti ratio corresponds to the chemical formula, but there is an 8% excess of oxygen atoms.

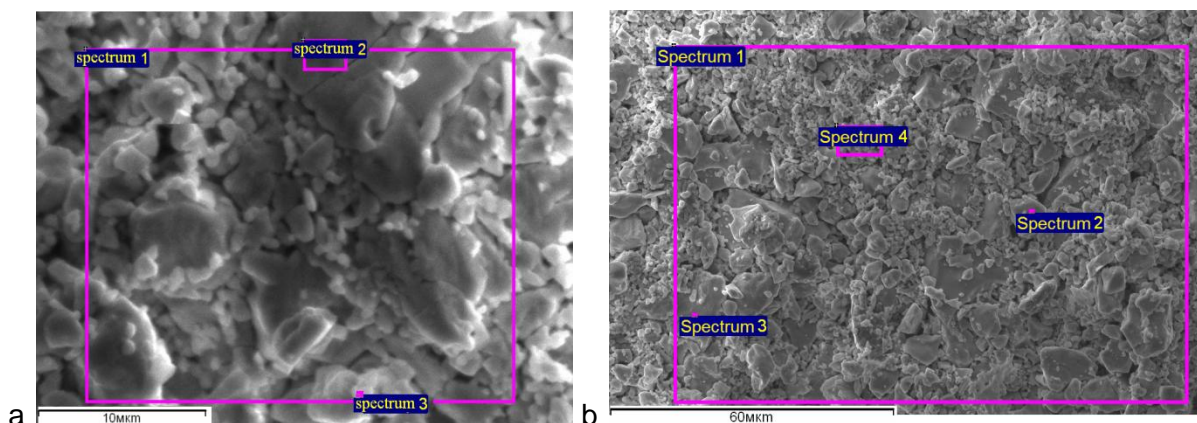


Figure 1 - Selected tested areas of the samples BaTiO<sub>3</sub> (a) and BaFe (b)

Table 1 - Element composition of BaTiO<sub>3</sub> ceramic (mol %)

	Ba	Ti	O
spectrum 1	18.35	18.84	62.81
spectrum 2	17.17	17.39	65.44
spectrum 3	16.78	16.02	67.20
average	17.4 ± 1.5	17.4 ± 1.5	65 ± 2
chemical formula	20	20	60

An analysis of the elemental composition of BaFe – BaTiO<sub>3</sub> ceramic samples showed (the results are presented in Table 2, the spectra were taken from the region and points shown in Fig. 1b) that BaFe included in the resulting ceramic nonuniformly. It is observed in small grains, while large grains consist of pure barium titanate. As can be seen from Table 2, the introduction of barium ferrite into the barium titanate ceramic changed the Ba/Ti ratio.

To clarify the occurrence of elements, a statistical analysis of the elemental composition taken at 60 points along the grid was carried out. The areas of pure barium titanate (without iron atoms) and BaFe – BaTiO<sub>3</sub> composite (i.e., containing iron atoms) were



analyzed separately. For the first case, the diagram of Ba/Ti occurrence was constructed, for the second one, the diagram of Ba/Fe (Fig. 2). For the Ba/Ti diagram, linear approximation and smoothing were performed (Fig. 2a, curve 1). This diagram shows that in areas, which do not contain barium ferrite (Fig. 2a), an increase in Ba atoms on average by 9% is observed (curve 1 corresponds to the equation  $y = 1.093x$ , curve 2 corresponds to  $y = x$ ).

An analysis of the elemental composition of the areas containing BaFe – BaTiO<sub>3</sub> was carried out taking into account this result (i.e. the number of atoms corresponding to the content of titanium atoms was subtracted from the total number of barium atoms at each point). The Ba/Fe entry diagram is shown in figure 2b. Since BaFe can exist in different ratios of Ba/Fe [1], this diagram also shows curves corresponding to BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (curve 1), BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (curve 2), Ba<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (curve 3) and Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (curve 4). As you can see, in its pure form, these compounds, if present, are in separate points. Basically there is a combination of them. The presence of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> compound in the samples obtained in the work is indicated by the magnetic hysteresis loops observed in them (Fig. 3a), since, according to [1], only this compound has magnetic properties. Magnetic properties were measured on a LaskeShote model 7404 magnetometer in fields up to 16 kOe at room temperature.

Table 2 - Element composition of 20% FeBa – 80% BaTiO<sub>3</sub> ceramic (mol %)

	Fe	Ba	Ti	O
spectrum all area 1	6.89	16.19	13.31	63.61
spectrum 2	–	33.75	32.22	34.03
spectrum 3	–	14.76	13.50	71.74
spectrum 4	9.33	14.14	11.46	65.06

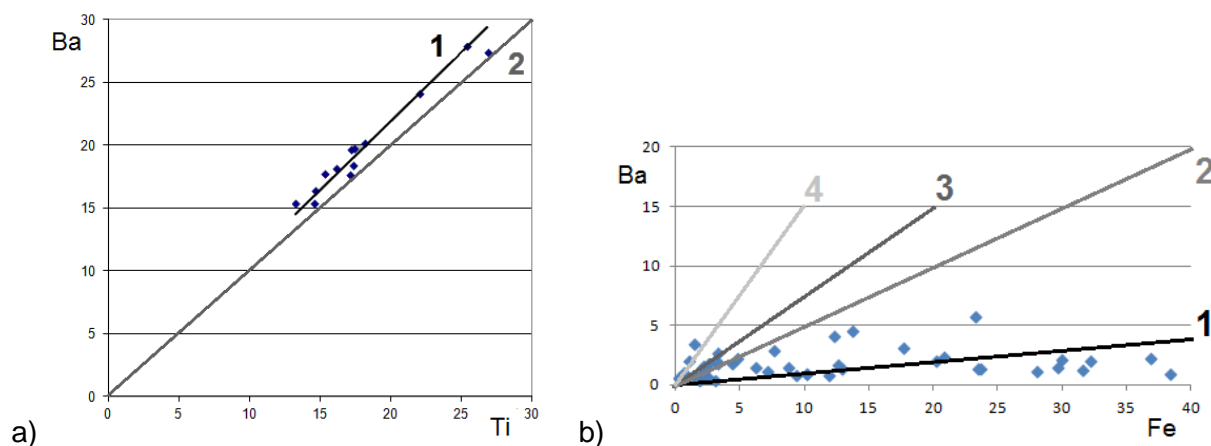


Figure 2 - The ratio of Ba/Ti in areas of pure BaTiO<sub>3</sub> (a) and Ba/Fe in barium ferrite (b), which is part of the sample FeBa – BaTiO<sub>3</sub> ceramic

To check the presence of ferroelectric properties, the temperature dependences of the dielectric constant (Fig. 3b) and pyroelectric response (Fig. 4) were studied. The pyroelectric response was measured by a dynamic method using a rectangular heat flux modulation, the source of which was an IR laser, at a modulation frequency of 10 Hz on the sides corresponding to the positive and negative end of the polarization vector. Before measurements, the samples were poled in an electric field of 1 kV/mm.

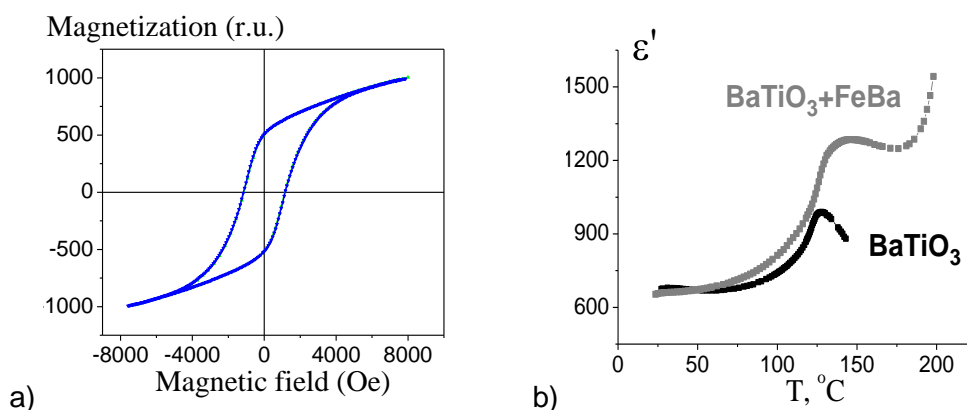


Figure 3 - The magnetic hysteresis loop for FeBa – BaTiO<sub>3</sub> (a) and the temperature dependences of the dielectric constant for FeBa – BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> (b) ceramics

The presence of a maximum in the temperature dependence of the dielectric constant (Fig. 3b) and of the pyroelectric response in polarized samples (Fig. 4) confirms the presence of the ferroelectric properties. The absence of a difference in the magnitude of the pyrocurrent observed for different sides of the sample indicates that it has a uniform polarization.

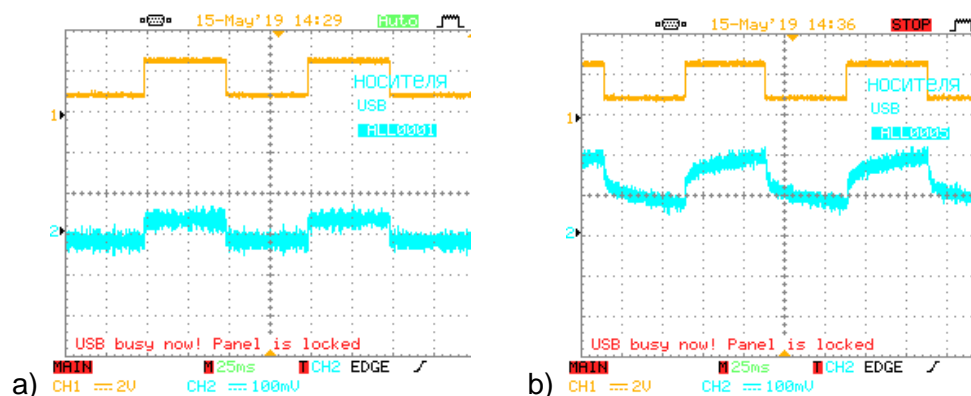


Figure 4 - Pyroelectric response of BaTiO<sub>3</sub> (a) and FeBa-BaTiO<sub>3</sub> (b) ceramic samples. At the top there is a reference signal (it shows how the heat flux modulation is carried out), below it is the pyroelectric response.

Thus, it was shown that the ceramics based on barium ferrite and barium titanate obtained in this work has magnetic and ferroelectric properties. The addition of 20 percent by volume of barium ferrite to barium titanate ceramics does not change the value of the dielectric constant of the samples in the ferroelectric phase, but leads to its strong growth at a phase transition temperature and above (Fig. 3b). The pyroelectric response in a sample with barium titanate with 20% barium ferrite is larger than in pure barium titanate.

**The work was done on the equipment of the center for collective use of the Tver State University with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. 3.8032.2017 / BP.**

#### REFERENCES

1. Slocceari G. Phase equilibrium in the subsystem BaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – BaO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. V56 №9. P.489-490.

## **МАТЕРИАЛЫ И ПЛНОЧНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ДЛЯ УСТРОЙСТВ СПИНТРОНИКИ И МАГНИТОПЛАЗМОНИКИ**

**Кецко В.А., Смирнова М.Н., Копьева М.А.**

*\*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия, ketsko@igic.ras.ru*

В докладе обсуждаются проблемы создания материалов и пленочных гетероструктур для формирования методами микроэлектроники приборных структур спинтроники и магнитоплазмоники [1].

Первоначально рассматривается современное состояние работ по получению гомогенных магнитных полупроводниковых материалов с температурой магнитного разупорядочения выше комнатной. Подчеркивается, что до последнего времени развитие работ в этой области знаний сдерживалось отсутствием гомогенных магнитных полупроводников, сохраняющих спиновую ориентацию носителей заряда выше комнатных температур и совместимых в пленочном виде с известными коммерческими полупроводниками (Si, GaN и др.). Подавляющее большинство ранее известных материалов характеризовалось либо отсутствием магнитного упорядочения при температурах, выше комнатных, либо представляли собой гетерофазные структуры. И только в последнее время, путем изоструктурного растворения в магнитной шпинели  $MgFe_2O_4$  диэлектрической шпинели  $MgGa_2O_4$ , получены искомые гомогенные магнитные полупроводники с температурой Кюри, превышающей комнатную.

Обсуждается метод получения порошкообразных материалов на основе ферритов для последующего создания бездефектных пленочных структур на коммерческих подложках для устройств магнитоэлектроники.

Для синтеза порошкообразных образцов, обладающих заданными характеристиками, применялся метод сжигания геля – оптимальный способ получения поликристаллических сложных оксидов металлов в виде наноразмерного порошка.

Представлен новый метод синтеза пленок ферритов на полупроводниковых подложках без упругих напряжений и нежелательных взаимодействий компонентов на межфазной границе. Метод синтеза порошкообразных ферритов основан на сжигании геля, характеризующегося фазовой гомогенностью и размерной унимодальностью, позволяющий использовать материал в качестве мишени для синтеза пленок.

В докладе анализируются проблемы, которые возникают при получении пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  с функциональными характеристиками, сопоставимыми с объемными аналогами, на коммерческих подложках Si и GaN. Показано, что определяющим в получении пленочных гетероструктур является состояние межфазной границы. Показано также, что в гетероструктурах для целей спинтроники задача достижения высокой степени спиновой поляризации носителей, инжектируемых в полупроводник через межфазную границу с высокой эффективностью при комнатной температуре, относится к особо актуальным.

Вторая часть доклада связана с проблемами создания материалов и двухслойных наноструктур металл (Au, Ag, Pt) - ферромагнетик для устройств магнитоплазмоники. Обсуждаются проблемы, которые необходимо решить в области материаловедения при создании указанных гетероструктур для последующего конструирования электронных устройств с новыми функциональными характеристиками.

**Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-08-00643 и 18-29-11026**

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. // Успехи химии. 2012. № 5. 458–475.

**CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF  
LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> MAGNETOELECTRICS**

**Urusova N.V.<sup>1,2</sup>, Kalinkin M.O.<sup>1</sup>, Kellerman D.G.<sup>1,2</sup>, Kulesh N.A.<sup>2</sup>, Volegov A.S.<sup>2,3</sup>,  
Pirogov A.N.<sup>2,3</sup>, Semkin M.A.<sup>2,3\*</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Natural Sciences of the Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

<sup>3</sup>*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia*

\*e-mail: m.a.semkin@urfu.ru

An investigation of multiferroic materials that simultaneously exhibit multiple ferroic order parameters [1] actively researched in the past decade. A magnetoelectric (ME) materials, where such coexisting order parameters couple ferroelectricity with magnetization, have also experienced a revival of interest due to the scientific challenges to unravel the coupling mechanism [2], as well as for their potential applications [3]. In LiMPO<sub>4</sub> the ME effect appear in their low-temperature antiferromagnetic (AFM) phases [4] with high liner magnetoelectric effect  $\alpha \leq 2.0$  pS/m [5]. To explain the magnetoelectric effect in these materials, a model of spin-orbit interaction [4] or a model based on the Dzyaloshinsky-Moriya interaction [4], which causes a deviation of magnetic moments from the easy magnetization axis, is usually used. Except LiNiPO<sub>4</sub>, in other LiMPO<sub>4</sub> there is a spontaneous transition from a commensurate (C) AFM phase to a paramagnetic state. The polarization arises at the temperature that is equal to the Neel point ( $T_N$ ) [6]. This fact indicates a strong interaction between magnetic and ferroelectric degrees of freedom. In LiNiPO<sub>4</sub> a polarization exists only in the temperature interval, where the C magnetic phase takes place [7]. Further heating of the sample induces magnetic phase transition to an incommensurate (IC) structure at  $T_{C-IC} = 20.8$  K and then to the paramagnetic state at  $T_N = 21.8$  K. The C AFM structure of the orthophosphates LiMPO<sub>4</sub> ( $M = \text{Ni, Co, Fe, Mn}$ ) is described by the propagation vector  $k = 0$ . For example, in the case of the commensurate structure of LiNiPO<sub>4</sub> magnetic moments of Ni ions, located at positions  $(0.25+x, 0.25, -z)$  and  $(0.25-x, -0.25, 0.5-z)$ , are oriented along the  $c$ -axis and antiparallel to each other as well as to the moments at sites  $(-0.25-x, -0.25, z)$ , and  $(-0.25+x, -0.25, 0.5+z)$ ; where  $x = 0.026$ ,  $z = 0.018$  [4]. The C structures of other orthophosphates differ from this structure for mutual orientations of moments or their directions relatively the crystallography axes. For instance, the spins are oriented along the  $a$ -axis in LiMnPO<sub>4</sub>, and along the  $b$ -axis in LiCoPO<sub>4</sub> [8, 9].

In our work we present the results of structure and magnetic measurements of LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> where  $x = (0, 0.1, \dots, 0.5)$ , and their analysis depend on concentration ( $x$ ). The LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> magnetoelectrics have been synthesized by a glycerol-nitrate method. X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out at room temperature using Shimadzu diffractometer (X-ray source Cu K $\alpha$   $\lambda = 1.5418$  Å). Structural parameters were refined by Rietveld method using Fullprof program. The chemical composition (Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>) was studied using a full reflection Nanohunter X-ray fluorescence spectrometer. Magnetic measurements were performed with Magnetic Property Measurement System (MPMS XL-7) in the temperature range (2–300) K, under the applied magnetic field of 500 Oe, in the zero field cold (ZFC) mode. The (2–25) K and (25–300) K intervals were investigated with the step 0.02 K and 1 K, respectively.

All the LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> samples crystallize in the single phase. All observed reflections on the XRD-patterns of LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> correspond to the  $Pnma$  space group. The structural parameters have been refined; the lattice constants and global agreement factor presented in Table 1. The unit cell parameters ( $a, b, c$ ) increase linear from 10.0335(6), 5.8581(3), 4.6785(3) Å up to 10.1504(5), 5.8911(2), 4.6899(2) Å, with increasing the content ( $x$ ) from 0 up to 0.5. The X-ray fluorescence analysis was performed to confirm the Ni/Co ratio for all samples; the data are presented in Table 1.

We studied magnetic properties of the lithium-nickel/cobalt orthophosphates LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> where  $x = (0, 0.1, \dots, 0.5)$  polycrystals over wide temperature region. For all samples the magnetic phase transitions from the C AFM phase to the IC AFM state and to

the paramagnetic state are observed. The phase transition temperatures were determined from the temperature dependence of the first derivative of the magnetization ( $M$ ). For example, on the temperature dependence of the derivative of the magnetic susceptibility of the  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$  polycrystalline are observed two kinks associated with the first-order spontaneous phase transition from the C AFM phase to the IC AFM ( $T_{C-IC} = 19.81$  K), then the second-order phase transition takes place from the long-range IC structure to short-range IC structure at  $T_N = 20.47$  K (Neel temperature) The  $T_{max}$  (the phase transition in the paramagnetic state) was determined by equating the derivative  $M$  to zero and equal to 21.94 K. The temperatures of magnetic phase transitions in  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  multiferroics are presented in Table 1.  $T_{max}$  is the temperature, at which the magnetization is maximum. The  $T_{C-IC}$ ,  $T_N$  and  $T_{max}$  temperatures decrease with increasing the cobalt concentration and vice versa the value of the magnetization maximum increases. Such the behavior of the magnetic phase transitions is explained by a magnetic orderings competition: in the compounds with  $x = 0$  and 1 the spins are oriented along the  $c$ - and  $b$ -axis, respectively. The partial doping of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  by cobalt ions leads to a narrowing of the temperature interval where the IC phase is established. The difference between temperatures  $T_N$  and  $T_{max}$  originates probably due to a disappearance of both long-range magnetic order in the  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  above  $T_N$  and the short-range magnetic order above  $T_{max}$ .

Table 1 - Unit cell parameters of crystal structure of the  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ , refined chemical composition ( $x$ ) and their temperature of magnetic phase transition.

$x$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$T_{C-IC}$ (K)	$T_N$ (K)	$T_{max}$ (K)	$M_{max}$ (emu/g)
0	10.0335(6)	5.8581(3)	4.6785(3)	20.86(2)	21.81(2)	24.29(3)	0.04193
0.09	10.0513(6)	5.8646(3)	4.6811(3)	19.81(2)	20.47(2)	21.94(3)	0.04918
0.19	10.0697(6)	5.8722(4)	4.6839(3)	18.63(2)	19.10(3)	19.89(4)	0.06383
0.29	10.0836(6)	5.8782(3)	4.6859(3)	17.29(2)	17.58(3)	18.34(3)	0.07273
0.38	10.1027(7)	5.8857(4)	4.6880(4)	15.75(3)	15.95(2)	16.79(3)	0.08191
0.48	10.1175(4)	5.8911(2)	4.6899(2)	14.28(2)	14.50(3)	16.05(4)	0.09407

**This work was supported in part by MES of RF (contract No. 3.6121.2017/8.9), Act 211 Government of RF (contract No. 02.A03.21.0006), and supported in part by FASO of Russia (theme “Flux” No. AAA-A18-118020190112-8).**

#### REFERENCES

1. A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, UFN 182 (2012) 593 (In Russian).
2. S.W. Cheong, M. Mostovoy, Nature Materials 6 (2007) 13.
3. M. Bibes, A. Barthelemy, Nature Materials 7 (2008) 425.
4. R. Toft-Petersen et al., Phys. Rev. B 84 (2011) 054408.
5. J.-P. Rivera, Ferroelec. 161 (1994) 147.
6. D. Vaknin et al., Phys. Rev. Lett. 92(20) (2004) 207201.
7. I. Kornev et al., Phys. Rev. B. 62(18) (2000) 12247.
8. D. Vaknin et al., Phys. Rev. B. 60(2) (1999) 1100.
9. R. Toft-Petersen, et al., Phys. Rev. B. 85 (2012) 224415.

## **МАКРО- И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ LEAD-FREE МАТЕРИАЛОВ**

**Афанасьев М.С.<sup>1</sup>, Гольдман Е.И.<sup>1</sup>, Киселев Д.А.<sup>1,2,\*</sup>,**

**Левашов С.А.<sup>1</sup>, Сивов А.А.<sup>1</sup>, Чучева Г.В.<sup>1</sup>, I.K. Vdikin<sup>3</sup>, P. Gautam<sup>4</sup>, B. Singh<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, 119049 Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Mechanical Engineering Department (TEMA-NRD) and Aveiro Institute of Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

<sup>4</sup>*Department of Physics Kirori Mal College, University of Delhi, Delhi 110007, India*

\* *dm.kiselev@gmail.com*

Гетероструктуры, где в качестве диэлектрика используется тонкая сегнетоэлектрическая пленка, представляют особый интерес для создания на их основе нового поколения элементной базы современной электроники, в частности, энергонезависимых перепрограммируемых запоминающих устройств и перестраиваемых конденсаторных элементов с высокой емкостью [1]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования гетероструктур, где в качестве диэлектрика используются тонкие lead-free сегнетоэлектрические пленки [2-4]. Одним из перспективных направлений применения сегнетоэлектрических тонких пленок в микро- и наноэлектронике являются энергонезависимые элементы памяти, в которых обеспечивается эффект переключения поляризации.

В работе приводятся результаты исследований диэлектрических и локальных пьезоэлектрических свойств гетероструктур на основе lead-free тонких пленок: i)  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  (BST 80/20), ii)  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  (BLT-xNb,  $x=0.025, 0.050, 0.075, 0.1$ ).

Изучение электрофизических свойств полученных гетероструктур проведено на измерительном автоматизированном стенде [5] с использованием прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A, портативного компьютера с доработанным программным обеспечением и специальной камеры, снабженной нагревательным столиком с термостабилизацией. Эффективная диэлектрическая проницаемость структуры определялась на основе измерений, проведенных по методике, изложенной в работе [6]. Визуализация поверхности, доменной структуры, процессы локального переключения поляризации и распределения поверхностного потенциала исследуемых пленок выполнены на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D™ Stand Alone (Asylum Research, США) и нанолaborатории NtegraPrima (НТ-МДТ, Россия) в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и зонда Кельвина.

### **Исследования пленок BST 80/20**

Пленки BST 80/20 толщиной 300 нм синтезировались методом высокочастотного реактивного распыления керамической мишени в атмосфере кислорода на i) Si подложку с кристаллографической ориентацией [100] (МПД-структура), и ii) металлизированную подложку – (111)Pt/(100)Si (МДМ-структура). Верхний электрод из никеля наносился на сегнетоэлектрическую пленку электронно-лучевым методом через теневую маску на установке A700QE/DI12000 (Германия). Площадь электродов составляла  $2.7 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>, толщина 100 нм. Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) образцов измерялись при комнатной температуре следующим образом: на образец ступенчато подавалось напряжение смещения от -10 В до +10 В и обратно (для МДМ-структуры), и от -20 В до +20 В и обратно (для МДП-структуры) с шагом 0.1 В и скоростью считывания данных 3 значения в секунду, амплитуда измерительного сигнала составляла 25 мВ, частота 100 кГц [7].

График ВФХ МДП-структуры (рис. 1а, кривая 1) имеет хорошо выраженную петлю гистерезиса, направленную против часовой стрелки, т.е. левый фронт петли соответствует напряжению смещения прямого хода, а правый фронт – обратного. Ширина петли составляет 8 В. Петля имеет несимметричный вид, левый и правый фронты петли параллельны и достаточно круты, центр петли смещен в область положительных напряжений. Ёмкость МДП-структуры изменяется от 5.6 пФ до 65 пФ.

График ВФХ МДМ-структуры (рис.1 а, кривая 2) имеет симметричный вид относительно оси абсцисс отдаленно напоминающий отрицательную квадратичную функцию. В области отрицательных напряжений присутствует слабовыраженная петля гистерезиса. Измеренная ёмкость МДМ-структуры варьируется от 350 пФ, при достижении напряжений смещения -10 В и +10 В до максимального значения 580 пФ при 0 В. Коэффициент управляемости для МДМ структуры составил 1.65.

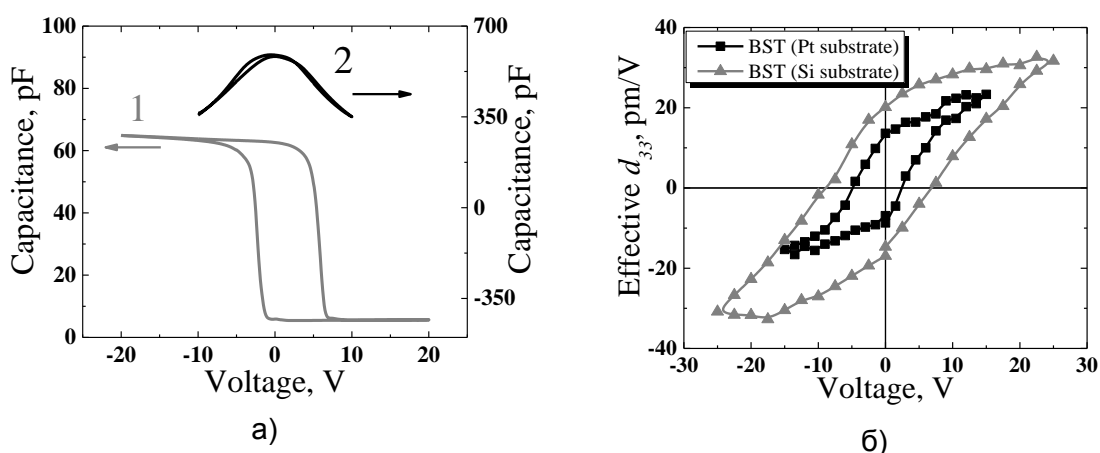


Рисунок 1 - Вольт-фарадные характеристики гетероструктур Ni/BST/SiO<sub>x</sub>/(100)Si (кривая 1) и Ni/BST/(111)Pt/(100)Si (кривая 2) (а), и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленок BST 80/20 (б)

В режиме спектроскопии переключения поляризации методом СМП получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленок BST, синтезированных на различные материалы подложек (рис. 1б). Для исследуемых пленок наблюдается небольшое смещение петель по оси напряжения в сторону отрицательных значений, что является эффектом наличия внутреннего поля в исследуемых тонкопленочных образцах. Для петли гистерезиса структуры BST/Pt свойственны небольшие значения коэрцитивного напряжения (~ 2.8 В) и эффективного пьезокоэффициента  $d_{33}=13.6$  пм/В.

#### Исследования пленок BLT-xNb, x=0.025, 0.050, 0.075, 0.1

Пленки BLT-xNb (x=0.025, 0.050, 0.075, 0.1) толщиной 240 нм получены химическим осаждением из раствора на подложки Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) методом центрифугирования [8].

На рисунке 2а представлены ВФХ пленок BLT-xNb с различным содержанием Nb. Кривые, образованные прямым и обратным направлением электрического поля, имеют вид колокола с вершинами при  $V_g \approx 2.6$  В и  $V_g \approx -2.6$  В – соответственно и осью симметрии, параллельной оси ординат и проходящей через 0 В. Пленка BLT-xNb с x=0.025 обладает максимальным коэффициентом управляемости 1.72. Для концентрации Nb x=0.1 коэффициента управляемости составляет 1.2.

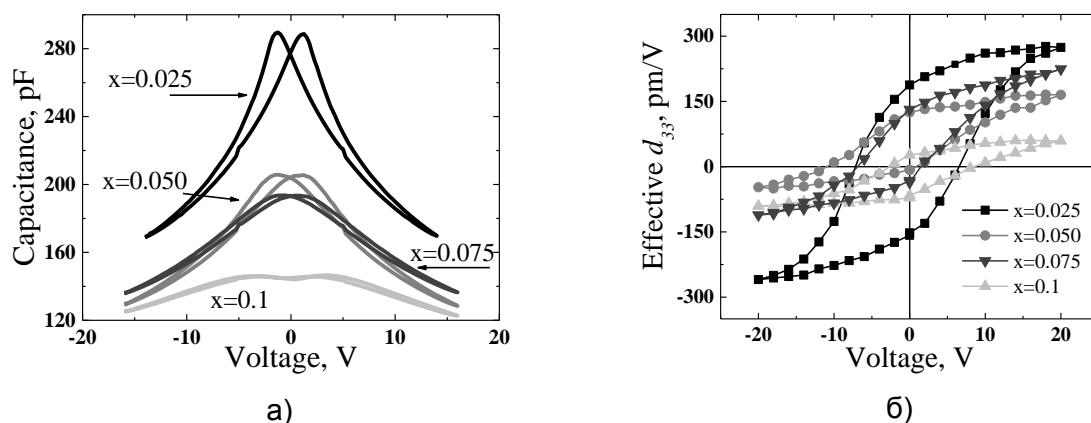


Рисунок 2 - Вольт-фарадные характеристики (а) и остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленок BLT-xNb в зависимости от концентрации Nb

Остаточные петли пьезогистерезиса (рис. 2б) также демонстрируют тенденцию уменьшения значений эффективного пьезоэлектрического коэффициента в зависимости от концентрации Nb в пленках  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{(3-x)}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ . Уменьшение емкости (при прочих равных параметрах: толщина пленки и площадь верхнего электрода), а также эффективного пьезокоэффициента можно связать с увеличением беспорядка и дефектов при повышении концентрации Nb в тонких пленках BLT.

Проведенные исследования показали, что полученные структуры позволяют создавать перепрограммируемые запоминающие устройства и перестраиваемые конденсаторные элементы на их основе.

**Работа выполнена в рамках государственного задания и при частичной поддержке РФФИ (проекты №18-29-11029 и №19-07-00271). Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ «МИСиС» (проект №11.9706.2017/7.8).**

#### Литература.

1. К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. Монография / Под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. Энергоатомиз-да, М. (2011). 175 с.
2. Д.А. Киселев, М.С. Афанасьев, С.А. Левашов, Г.В. Чучева. ФТТ 57, 1134 (2015).
3. А.В. Тумаркин, С.В. Разумов, В.А. Вольпяс, А.Г. Гагарин, А.А. Одинец, М.В. Злыгостов, Е. Н. Сапего. ЖТФ 87, 1585 (2017).
4. В. Н. Park, В. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo. Nature 401, 682 (1999).
5. Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ПТЭ 6, 110 (1997).
6. P.M. Suherman, T. J. Jackson, Y.Y. Tse, I.P. Jones, R.I. Chakalova, M.J. Lancaster, A. Porch. J. Appl. Phys. 99, 104101-1 (2006).
7. М.С. Афанасьев, Д.А. Киселев, С.А. Левашов, В.А. Лузанов, А.Э. Набиев, В.Г. Нарышкина, А.А. Сивов, Г.В. Чучева. ФТТ 60, 951 (2018).
8. P. Gautam, A. Sachdeva, S.K. Singh, M. Arora, R.P. Tandon. Integrated Ferroelectrics 122(1), 126-133 (2010).



## УЛУЧШЕНИЕ ПЬЕЗООТКЛИКА В РЕЛАКСОРАХ 0,89PMN-0,11PZT

Хахленков М.В., Гриднев С.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: fominov2014@bk.ru

Современные интенсивно развивающиеся новые области науки и техники достаточно широко применяют различные магнитоэлектрические (МЭ) преобразователи. Одной из актуальных на сегодняшний день задач является увеличение эффективности как однофазных, так и композиционных МЭ материалов. В свою очередь, эффективность преобразования зависит как от магнитной, так и от пьезоэлектрической подсистем. В литературе описано большое количество способов улучшения МЭ отклика за счет магнитной подсистемы [1]. В данной работе рассмотрена возможность повышения эффективности МЭ преобразования за счет пьезоэлектрической подсистемы. Для этого изучено влияние смещающего электрического поля на эффективный пьезоотклик твердого раствора 0,89PMN-0,11PZT, который является сегнетоэлектрическим релаксором. Материал получен по керамической технологии и аттестован на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser.

Зависимость относительной деформации  $u_{11}$  была построена по полученным методом резонанса - антирезонанса значениям эффективного пьезомодуля  $d_{31}$  для каждого значения постоянного электрического поля  $E$ , соответственно (рис. 1). Полученная квадратичная зависимость  $u_{11}(E)$  характерна для электрострикционных материалов. Для оценки электрострикционного коэффициента  $M_{11} = u_{11}/E^2$  была построена зависимость  $u_{11}$  от квадрата поля  $E$  (рис. 2). По оценкам для температур 20 °С и 63 °С коэффициент  $M_{11} = 20,1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}^2$  и  $4,45 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}^2$ , соответственно. Уменьшение  $M_{11}$  при увеличении температуры можно объяснить удалением от фазового перехода ( $T \sim 35$  °С), где структура материала более лабильная и легко перестраивается при внешних воздействиях. Также необходимо отметить, что значения эффективного пьезомодуля  $d_{31} = (400-1400) \text{ пКл/Н}$  для полученного материала существенно превышают значения  $d_{31}$  для серийно выпускаемого семейства керамик цирконата-титаната свинца даже при малых напряженностях смещающего

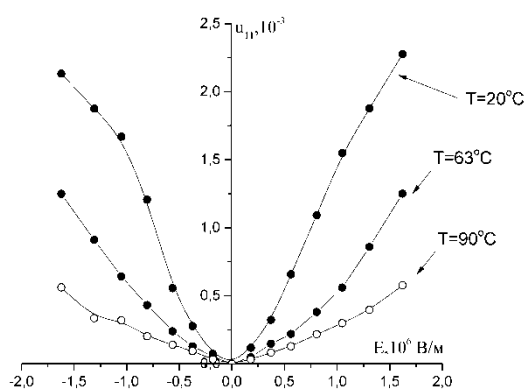


Рисунок 1 – Зависимость относительной деформации  $u_{11}$  от приложенного постоянного электрического поля

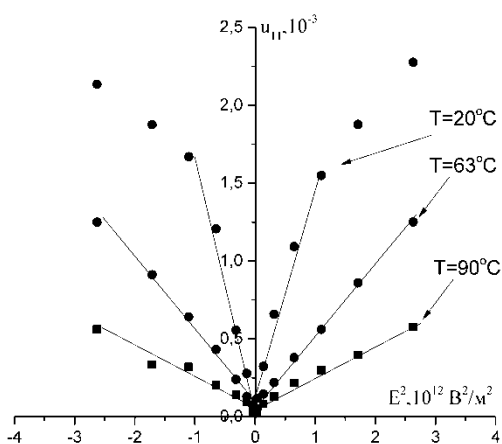


Рисунок 2 - Зависимость относительной деформации  $u_{11}$  от квадрата напряженности поля  $E$ .

электрического поля, что открывает перспективу использования электрострикционных материалов вместо пьезоэлектрических материалов в композиционных МЭ преобразователях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou Y. Self-Biased Magnetolectric Composites: An Overview and Future Perspectives /Y. Zhou, D. Maurya, Y. Yan, G. Srinivasan et al. // Energy Harvesting and Systems. – 2016. – Vol. 3 - №1. P. 1-42.

## **АНИЗОТРОПНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ МАГНИТОСТРИКЦИОННОГО ВОЛОКОННОГО КОМПОЗИТА**

**Савельев Д.В., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К., Фетисов Л.Ю., Вьюник Д.А.**  
*РТУ - МИРЭА, Москва, Россия, dimsav94@gmail.com*

Прямой магнитоэлектрический (МЭ) эффект заключается в поляризации образца во внешнем магнитном поле [1]. В настоящее время широкое распространение получили композиты, состоящие из механически соединенных между собой ферромагнитных (ФМ) и пьезоэлектрических (ПЭ) слоев. Механизм возникновения МЭ эффекта в таких структурах следующий: в магнитном поле в результате магнитострикции ФМ слой деформируется. Возникающие в результате этих деформаций механические напряжения передаются слою ПЭ, который, в свою очередь, поляризуется. Обычно структуры намагничивают вдоль их длинной оси для уменьшения влияния размагничивающих факторов. Однако, для ряда применений, например, датчиков, чувствительных к ориентации магнитного поля, необходимо использовать структуры с анизотропным МЭ эффектом. Для создания анизотропии могут быть использованы как материалы, обладающие естественной анизотропией [2], так и созданной искусственно [3]. Значительная анизотропия наблюдалась в структурах на основе пьезоволоконного композита [4]. В данной работе исследован МЭ эффект в структуре на основе магнитострикционного волоконного композита (МВК), содержащего параллельные магнитные проволоки, расположенные в композитной матрице. Эффекты размагничивания в такой структуре приводят к сильной анизотропии МЭ отклика.

В работе исследован анизотропный МЭ эффект в структуре ЦТС-МВК. Образец состоял из слоя ЦТС размерами 9 мм × 9 мм и толщиной  $a = 0.1$  мм и МВК, состоящего никелевой проволоки диаметром 25 мкм и длиной 9 мм. Среднее расстояние между проволоками составляло ~150 мкм. На рис.1 приведена фотография исследуемого образца.



Рисунок 1 - Фотография исследованной структуры

Структуру помещали между полюсами электромагнита, создающего постоянное магнитное поле  $H$  до 2.5 кЭ. Возбуждение осуществлялось с помощью электромагнитных катушек, создающих переменные магнитные поля  $h \cos(2\pi f t)$  амплитудой до  $h \approx 3.5$  Э и частотой  $f \approx 6.2$  кГц, соответствующей резонансному возбуждению изгибных колебаний структуры. Генерируемое структурой напряжение  $u$  измеряли с помощью осциллографа TDS 3032B. Магнитное поле измеряли с помощью гауссметра LakeShore 421. Измерения проводили для двух ориентаций магнитных полей: вдоль и поперек никелевых проволок.

На рис. 2 приведены зависимости МЭ напряжения исследованной структуры от постоянного магнитного поля для двух ориентаций. В обоих случаях зависимость имеет классический вид: сначала напряжение растет, достигая максимума, а затем убывает до нуля. В продольном магнитном поле МЭ напряжение достигает максимального значения  $u_{\parallel} = 32$  мВ в поле  $H_{m1} = 60$  Э. В то же время, в поперечном поле в результате эффектов размагничивания [5] наибольшее напряжение составляет

лишь  $u_{\perp} = 4.7$  мВ в поле  $H_{m2} = 1.7$  кЭ. Поля  $H_{m1}$  и  $H_{m2}$  соответствуют максимуму пьезомагнитного модуля  $q$ , который определяется как первая производная магнитострикции по магнитному полю. Максимальные МЭ коэффициенты в параллельном и перпендикулярном поле составляют  $\alpha_{\parallel} = u_{\parallel}/(a \cdot h) \approx 2.4$  В/(Э·см) и  $\alpha_{\perp} = u_{\perp}/(a \cdot h) \approx 0.36$  В/(Э·см), соответственно.

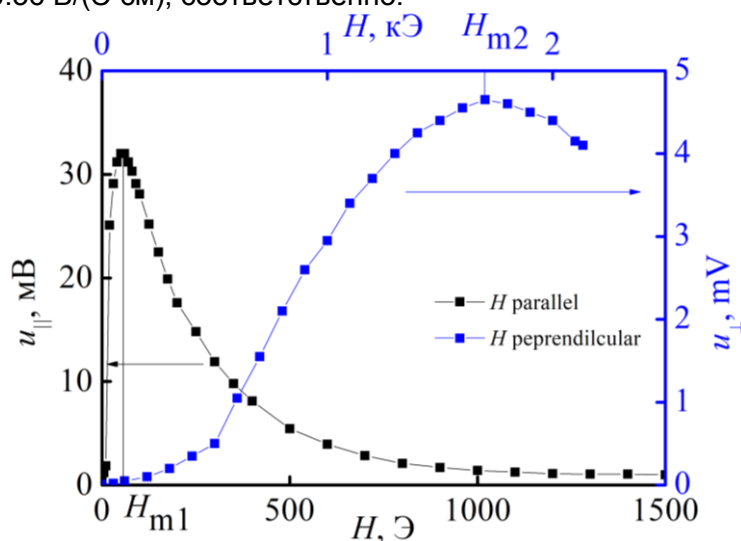


Рисунок 2 - Зависимости МЭ напряжения от постоянного магнитного поля, измеренные на частоте  $f = 6.2$  кГц в переменном магнитном поле  $h = 1.32$  Э

На рис. 3 приведена угловая зависимость МЭ напряжения в постоянном магнитном поле  $H = 60$  Э при изменении его направления от продольного, соответствующего  $0^{\circ}$ , до поперечного, составляющего  $90^{\circ}$ . Видно, что при увеличении угла поворота генерируемый структурой сигнал  $u$  монотонно уменьшается от 32 мВ до 0.05 мВ.

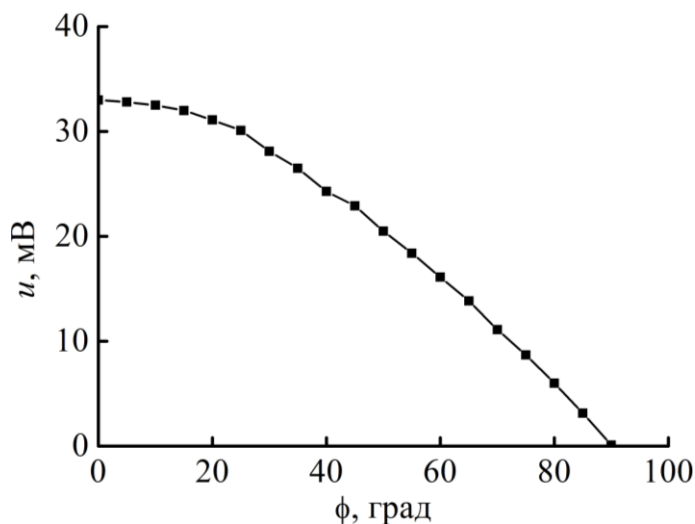


Рисунок 3 - Угловая зависимость МЭ напряжения, измеренная на частоте  $f = 6.2$  кГц в постоянном магнитном поле  $H = 60$  Э и переменном магнитном поле  $h = 1.32$  Э

На рис. 4 приведены зависимости МЭ напряжения от амплитуды переменного магнитного поля при намагничивании структуры вдоль ( $H = 60$  Э) и поперек ( $H = 1.7$  кЭ) никелевой проволоке. Зависимости линейны во всем диапазоне измеряемых полей. Угол наклона изменяется от  $u/h \approx 25.1$  мВ/Э до  $\sim 3.7$  мВ/Э.

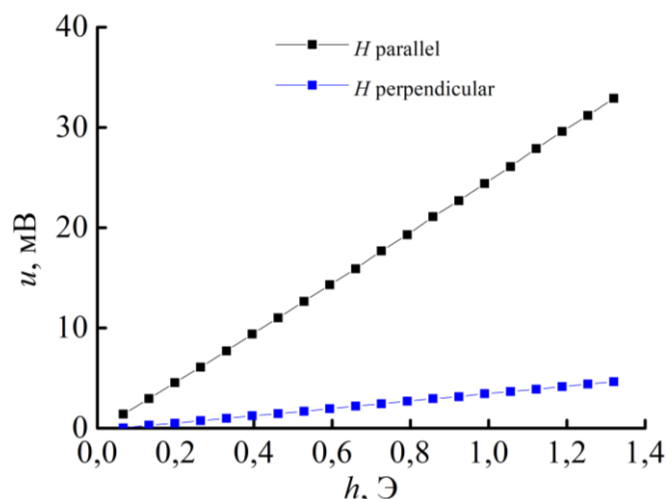


Рисунок 4 - Зависимость МЭ напряжения от переменного магнитного поля, измеренная на частоте  $f = 6.2$  кГц.

В структуре при увеличении амплитуды переменного магнитного поля наблюдались нелинейные явления. На рис. 5 приведен спектр частот МЭ напряжения при возбуждении структуры переменным магнитным полем амплитудой  $h = 2.95$  Э с частотой в два раза меньше резонанса  $f_1 = 3.1$  кГц в отсутствие поля смещения  $H$ . В спектре, помимо колебаний с удвоенной частотой  $f_{res}$ , наблюдается также пик с частотой накачки  $f_1$ .

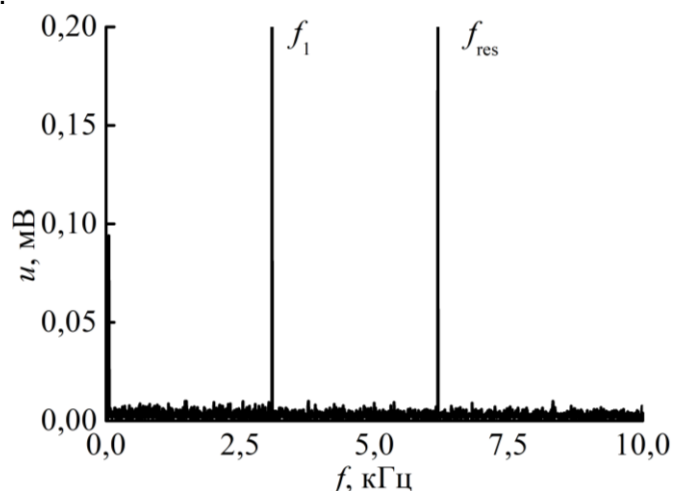


Рисунок 5 - Частотный спектр МЭ напряжения

Таким образом, в структуре на основе магнитострикционного волоконного композита наблюдается анизотропный МЭ эффект, связанный с влиянием размагничивающего фактора.

**Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ проект № 8.1183.2017 ПЧ и РФФИ проект № 18-502-12037.**

Список литературы

[1] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, J. Appl. Phys., 103, 031101 (2011).  
 [2] D. Rajaram Patil, Y. Chai, R.C. Kambale, B.G. Jeon, K. Yoo, J. Ryu, J. Lee. Appl. Phys. Lett., 102(6), 062909. (2013).  
 [3] A. Aubert, V. Loyau, F. Mazaleyrat, M. Lobue. IEEE Trans. Magn., 53(11), 1-5 (2017).  
 [4] S. Dong, J. Zhai, J. Li, D. Viehland. Appl. Phys. Lett., 89(25), 252904 (2006).  
 [5] J.A. Osborne. Phys. Rev., 67, 351-357.

## MICROSTRUCTURE OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON BARIUM TITANATE AND BARIUM FERRITE

Ivanova A.I., Malyshkina O.V., Shishkov Gr.S.

Tver State University, Tver, Russia

alex.ivanova33@yandex.ru

In recent years, an active search for new materials combining high ferromagnetic and ferroelectric properties in a wide range of temperatures, and possessing fundamentally new properties, has been conducted [1]. The creation of new magnetoelectric materials and microelectronic and microwave devices based on multiferroics is an important task.

An important aspect of the study of ceramics properties is the analysis of the microstructure, size and distribution of crystallites in ceramics. In this work, we studied the microstructure in composite ceramics based on barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) and barium ferrite ( $\text{BaFe}$ ). The surface morphology of the synthesized ceramic compounds was investigated using a scanning electron microscope (JEOL 6610 LV).

Barium titanate is one of the most common ceramic ferroelectrics. We investigated samples of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics obtained by solid-phase synthesis with simultaneous sintering at  $1350^\circ\text{C}$  and samples of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics synthesized at  $1350^\circ\text{C}$ , followed by sintering at  $1100^\circ\text{C}$ . The microstructure of ceramics of barium titanate obtained by sintering at different temperatures has noticeable differences (Fig. 1). Figure 1a shows the structure characteristic of barium titanate: coarse grains (up to  $25\ \mu\text{m}$ ) formed during the recrystallization process, clearly marked growth layers and small crystallites ( $3\text{-}5\ \mu\text{m}$ ) with cubic morphology [2]. Ceramics sintered at a lower temperature ( $1100^\circ\text{C}$ ) are represented by smaller grains that do not have a clear morphology (Fig. 1b).

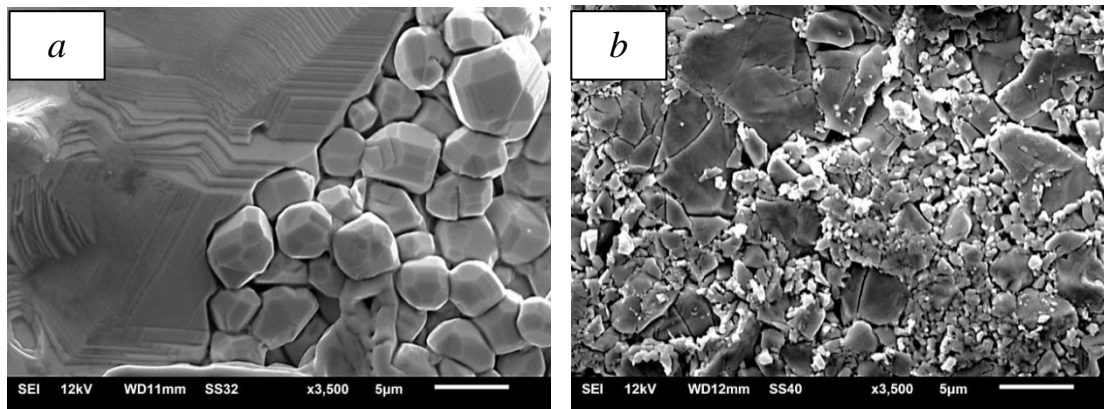


Figure 1 - SEM image of the microstructure of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics (sintering temperature ( $1350^\circ\text{C}$  (a) and  $1100^\circ\text{C}$  (b))

Barium ferrites have a hexagonal structure with the general chemical formula  $\text{MeO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The final product of  $\text{BaFe}$  synthesis may include the following compounds  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$  and  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [3].  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  composition has magnetic properties, according to [4]. The high coercive force ( $H_c$ ) of these materials is associated with the small size of crystal grains and strong magnetocrystalline anisotropy. Figure 2 shows images of ceramic samples  $\text{BaFe}$ , sintered at  $T = 1100^\circ\text{C}$  (a) and  $1350^\circ\text{C}$  (b). It is clearly seen that in the first case, the crystallites often have the shape of deformed hexagons, and their size is in the range from  $0.5$  to  $2\ \mu\text{m}$ . With an increase in the sintering temperature to  $1350^\circ\text{C}$ , a significant increase in the grain size ( $2\text{-}10\ \mu\text{m}$ ) occurs, the hexagonal crystallite morphology is visualized.

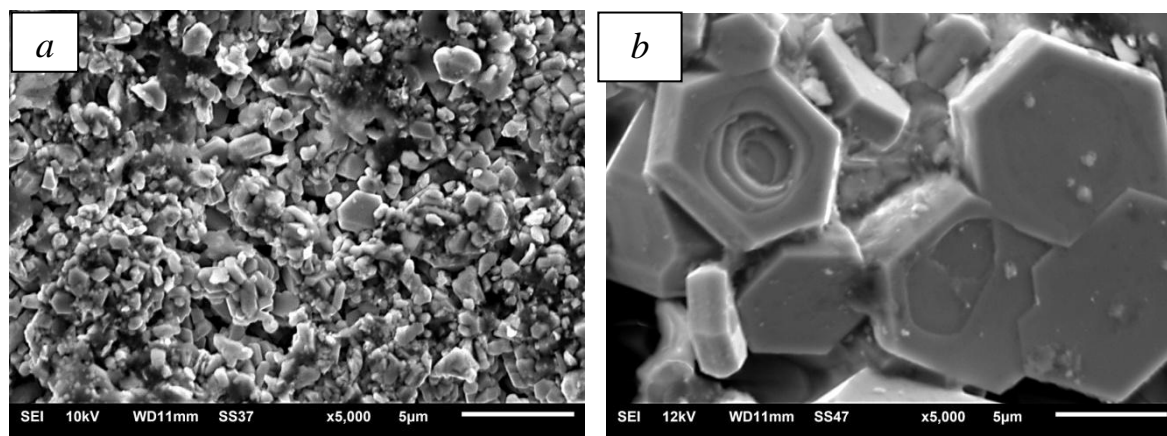


Figure 2 - SEM image of the microstructure of BaF ecomposite, sintered at  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  (a) and  $1350^{\circ}\text{C}$  (b)

The introduction of barium ferrite into  $\text{BaTiO}_3$  leads to the appearance of multiferroic properties in solid solutions, and the method of varying the compositions can change the values of the ferroelectric and ferromagnetic parameters over a wide range.

For the manufacture of the composite, the initial components were taken as a percentage: BaFe 20 vol% and  $\text{BaTiO}_3$  (synthesized at  $1350^{\circ}\text{C}$ ) 80 vol%. The obtained samples were sintered at  $T = 1100^{\circ}\text{C}$ . Figure 3 shows the surface morphology of ceramics. A feature of this composite is the presence of large crystallites ( $6-8\ \mu\text{m}$ ), corresponding to the chemical composition of barium titanate, small grains ( $0.2-1.5\ \mu\text{m}$ ), having a mixed composition and areas of concentration of plate-like crystals of hexaferrite, which may well correspond to composite multiferroic consisting of physically separated magnetic and electrical ordered phases.

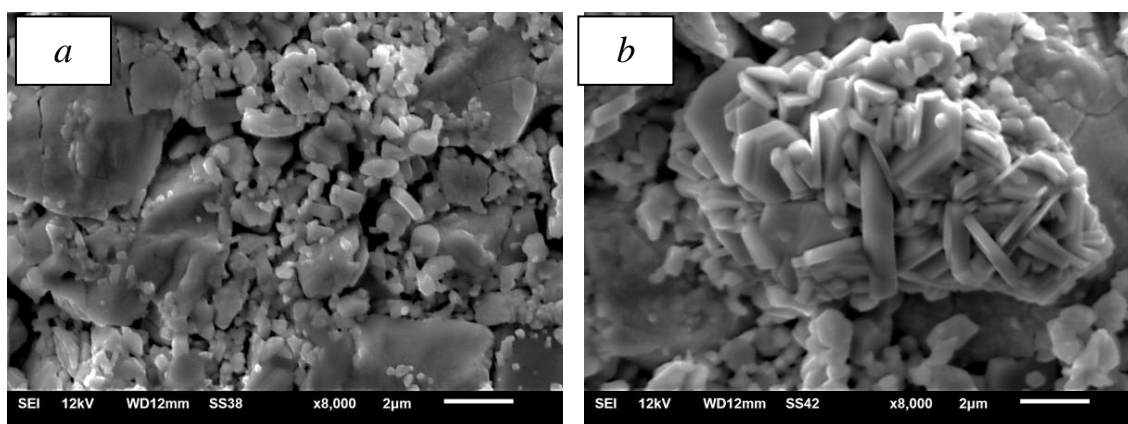


Figure 3 - SEM image of the microstructure of BaFe 20% +  $\text{BaTiO}_3$  80% composite

$\text{BaFe}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$  ceramics was synthesized and sintered at temperature  $1350^{\circ}\text{C}$  from a mixture of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  powders. It is known that the introduction of iron oxide into the ceramics of barium titanate contributes to the dielectric constant of the composite and the formation of a large number of grains of material with uneven grain boundaries

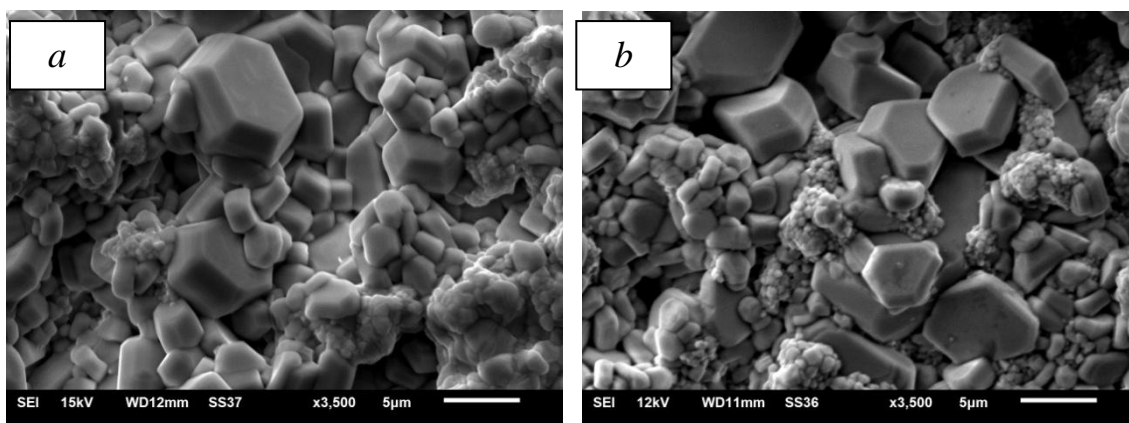


Figure 4 - SEM image of the microstructure of  $\text{Fe}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{TiO}_3$  composite

Figures 4 (a, b) demonstrate a composite compound consisting of large hexagonal-shaped grains (up to 8  $\mu\text{m}$ ), similar to BaFe composite grains, sintered at  $T = 1350^\circ\text{C}$  (Fig. 2b) and small crystallites (0.5–2  $\mu\text{m}$ ) characteristic of form and chemical composition for  $\text{BaTiO}_3$  ceramics.

The microstructure of obtained magnetoelectric composite materials was studied. The change of temperature conditions of sintering leads to a change of the composites structure. The important result of our experiments is that the sintering temperature  $T = 1100^\circ\text{C}$  is insufficient for the full recrystallization of the grains of  $\text{BaTiO}_3$ , BaFe composites and compounds based on BaFe +  $\text{BaTiO}_3$ .

**The work was done on the equipment of the center for collective use of the Tver State University**

#### REFERENCES

1. Nosov A.P., Semkin M.A., Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Urusova N.V., Skryabin Yu.N., Pirogov A.N., Vasiliev V.G., Vladimirova E.V., Karpova T.S., Structure and magnetic parameters of composite multiferroics  $x(\text{MFe}_2\text{O}_4) + (1-x)\text{BaTiO}_3$ // Solid State Phenomena: Achievements in magnetism. 2015. V. 233-234. P. 371-374
2. Moulson A.J., Herbert J.M. Electroceramics: Materials, Properties, Application: second edition / Padstow, Cornwall, John Wiley & Sons Ltd. 2007. 557 p.
3. Batti P. Diagrammi di stato structure e comportamento magnetico del ferriti esagonali. – Ceramurgia, 1976. V. 6. № 1, P. 11 – 16.
4. Slocceari G. Phase equilibrium in the subsystem  $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. V56. №9. P.489-490.

## **ПРЯМОЙ И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СТРУКТУРЕ С ПЬЕЗОПОЛИМЕРОМ**

**Фетисов Л.Ю., Савельев Д.В., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К.**  
*ПТУ - МИРЭА, Москва, Россия, fetisovl@yandex.ru*

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект заключается в поляризации образца во внешнем магнитном поле (прямой эффект) или в изменении намагниченности образца во внешнем электрическом поле (обратный эффект) [1]. В композитных структурах, содержащих чередующиеся ферромагнитные (ФМ) и пьезоэлектрические (ПЭ) слои, МЭ эффекты возникают в результате комбинации магнитострикции ФМ слоя и пьезоэлектричества в ПЭ слое из-за механической связи между слоями [2]. В последние годы большое внимание уделяют исследованию МЭ эффектов в структурах со слоями из аморфных ферромагнитных сплавов типа FeBSiC и пьезополимеров типа poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (PVDF) [3-5]. Ферромагнитные сплавы FeBSiC в виде лент толщиной 20 - 30 мкм изготавливают методом сверхбыстрого охлаждения, они обладают магнитострикцией  $\lambda_s \sim (20 - 30) \cdot 10^{-6}$ , насыщаются в слабых магнитных полях  $H_s \sim 50$  Э, отличаются малыми магнитными и электрическими потерями [6]. Технология изготовления пленок PVDF толщиной 10 - 100 мкм также хорошо отработана. Пьезополимер характеризуется большим отношением пьезомодуля  $d_{31} \approx 6-20$  пКл/Н к диэлектрической проницаемости  $\epsilon \approx 12$ ,  $d_{31}/\epsilon \sim 1$  и малыми диэлектрическими потерями. Совокупность свойств слоев приводит к высокой эффективности МЭ преобразования в FeBSiC- PVDF структурах. Кроме того, такие структуры гибкие, их можно наносить на поверхности сложной формы, они совместимы с биологическими тканями, что важно для применений в медицине. До настоящего времени в структурах Metglas-PVDF исследовали только прямой динамический МЭ эффект при возбуждении структуры переменным магнитным полем. Изучены зависимости эффективности прямого МЭ преобразования от частоты возбуждающего поля, размеров образцов [7], постоянного электрического поля [8], температуры [9]. Обнаружены нелинейные эффекты удвоения частоты и смешения частот магнитных полей [10]. Обратный МЭ эффект при возбуждении структуры FeBSiC-PVDF переменным электрическим полем до настоящего времени не исследовали. В этой связи представляет интерес исследовать как прямой, так и обратный МЭ эффект в одной структуре FeBSiC-PVDF и сравнить величины эффектов с величинами эффектов в структурах из других материалов, чему и посвящена данная работа.

В работе исследовали двухслойную структуру ферромагнетик-пьезоэлектрик, закрепленную с одного конца. Ферромагнитный слой был изготовлен из ленты аморфного сплава на основе железа FeBSiC (Metglas 2605 SA1). Он имел размеры в плоскости 28 мм × 5 мм и толщину  $a_m \approx 20$  мкм. Пьезоэлектрический слой был изготовлен из пленки пьезополимера polyvinylidene-fluoride (PVDF). Он имел размеры в плоскости 28 мм × 5 мм и толщину  $a_p = 100$  мкм. На поверхности слоя методом магнетронного напыления были нанесены Cu-электроды толщиной  $\sim 0.5$  мкм. После этого слой PVDF был поляризован путем нагрева до 70 °С, приложения к нему постоянного электрического поля 60 кВ/см в течение 30 минут и последующего медленного охлаждения на воздухе. Емкость полученного конденсатора равнялась  $c = 110$  пкФ на частоте 100 Гц, что соответствует диэлектрической проницаемости  $\epsilon \approx 10.4$ . Пьезоэлектрический модуль PVDF равен  $d_{31} \approx 10$  пКл/Н. Слои ферромагнетика и PVDF были соединены под прессом при помощи быстро сохнущего эпоксидного клея. Структура была жестко закреплена на одном конце на массивном основании, так что она могла совершать изгибные и планарные колебания. Длина свободной части структуры равнялась  $L = 25$  мм

На рис. 1 приведена зависимость напряжения, генерируемого структурой при прямом МЭ эффекте, от частоты возбуждающего поля  $f$  при  $H = 7$  Э. Четко видны два пика: низкочастотный вблизи частоты  $f_1 \approx 412$  Гц с амплитудой  $u_1 \approx 77$  мВ и добротностью  $Q_1 \sim 40$  на уровне 0.7, и высокочастотный вблизи частоты  $f_2 \approx 25.15$  кГц с



амплитудой  $u_2 \approx 177$  мВ и добротностью  $Q_2 \sim 43$ . Пик с частотой  $f_1$  соответствует возбуждению в структуре низшей моды изгибных колебаний, а пик с частотой  $f_2$  - возбуждению низшей моды планарных колебаний по длине структуры. Амплитуда возбуждающего поля составляла  $h \sim 1.1$  Э вблизи частоты первого пика и падала из-за индуктивности катушек до  $h \sim 0.32$  Э вблизи частоты второго пика. Также при исследовании прямого МЭ эффекта были проведены измерения зависимостей генерируемого структурой напряжения от постоянного магнитного поля  $H$  и от амплитуды переменного поля  $h$ .

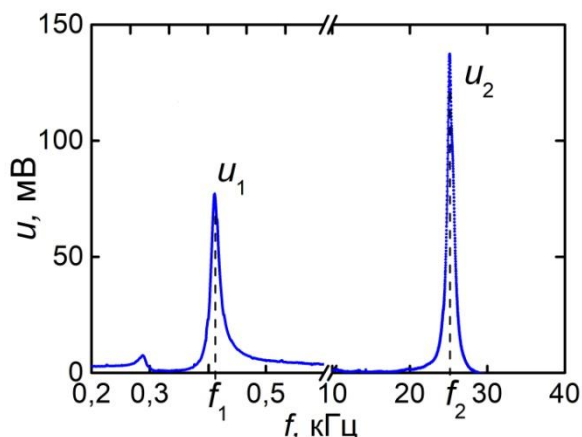


Рисунок 1 - Зависимость МЭ напряжения  $u$  от частоты  $f$  при прямом МЭ эффекте,  $H \approx 7$  Э

При прямом МЭ эффекте с увеличением возбуждающего поля  $h$  наблюдали нелинейные явления. В качестве примера на рис. 2 показан спектр частот генерируемого напряжения при возбуждении структуры гармоническим магнитным полем с фиксированной частотой  $f = 206$  Гц и амплитудой  $h = 5.9$  Э в отсутствие постоянного поля  $H = 0$  Э. Частота возбуждения выбрана равной половине частоты изгибного резонанса структуры. Видно, что в спектре напряжения, кроме сигнала наводки  $A_1$  с частотой возбуждающего поля 206 Гц, появились вторая  $A_2$  и четвертая  $A_4$  гармоники с частотами  $f_n = fn$  и амплитудами  $A_n$ , где  $n = 2, 4...$  Амплитуды гармоник монотонно падают с увеличением номера.

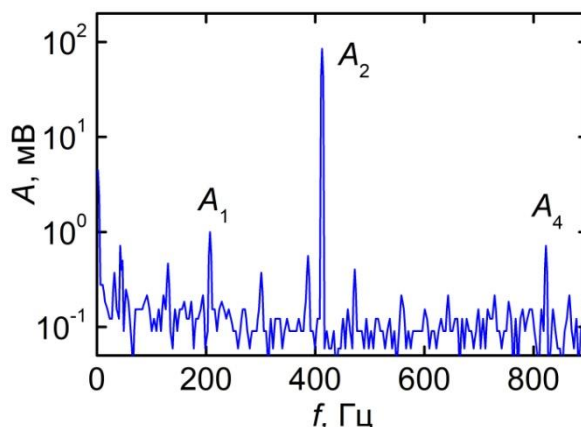


Рисунок 2 - Спектр частот МЭ напряжения при возбуждении структуры гармоническим полем с частотой 206 Гц и амплитудой  $h = 5.9$  Э при  $H = 0$  Э

Аналогичные частотные и полевые зависимости измеряли для обратного МЭ эффекта. К примеру, на рисунке 3 приведена измеренная зависимость напряжения, генерируемого измерительной катушкой при обратном МЭ эффекте, от частоты возбуждающего электрического поля с амплитудой  $e = 500$  В/см и постоянном поле  $H = 7.25$  Э. Пик вблизи частоты  $f_3 \approx 25.5$  кГц с амплитудой 38 мВ и добротностью  $Q \approx 53$  по уровню 0.7 отвечает, как будет показано, возбуждению основной моды продольных акустических колебаний структуры.

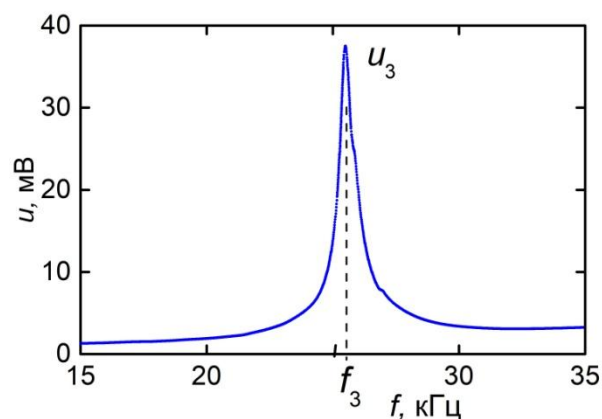


Рисунок 3 - Зависимость МЭ напряжения от частоты для обратного МЭ эффекта при  $H = 7.25$  Э и возбуждающем поле  $e = 500$  В/см

Обратного МЭ эффекта при возбуждении структуры электрическим полем на частоте резонанса изгибных колебаний структуры не наблюдали.

Каких-либо нелинейных эффектов при увеличении амплитуды поля до  $e = 500$  В/см при обратном МЭ эффекте в описанной структуре также не наблюдали.

**Работа поддержана грантом РФФИ проект № 18-502-12037.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan // J. Appl. Phys., 103, 031101 (2011).
- [2] J. Van Suchtelen, Product properties: A new application of composite materials // Philips Res. Rep. 27, 28, (1972).
- [3] J Xing, J. Zhai, S. Dong, Z. Li, and D. Viehland Giant magnetoelectric effect in Metglas/polyvinylidene-fluoride laminates // Appl. Phys. Lett. 89, 083507 (2006).
- [4] Z. Fang, S.G. Lu, F. Li, S. Datta, Q.M. Zhang, M.E. Tahchi, Enhancing the magnetoelectric response of metglas/polyvinylidene fluoride laminates by exploiting the flux concentration effect // Appl. Phys. Lett. 95, 1–3 (2009)
- [5] P. Martins, S. Lanceros-Méndez, Polymer-Based Magnetoelectric Materials // Adv. Funct. Mater. 23, 3371 (2013).
- [8] <https://metglas.com/magnetic-materials/>
- [9] A. Lasheras, J. Gutierrez, J.M. Barandiaran, Quantification of size effects in the magnetoelectric response of metallic galss/PVDF laminates // Appl. Phys. Lett., 108, 222903 (2016).
- [10] J. Li, Y. Li, D. Zhu, Q. Wang, Y. Zhang, Y. Zhu, M. Li, Magnetoelectric effect modulation in a PVDF/Metglas/PVDF composite by applying DC electric fields on the PZT phase // J. Alloys and Comp., 661, 38-42 (2016).
- [11] J. Gutierrez, A. Lasheras, J.M. Barandiaran, J.L. Vilas, M.S. Sebastian, L.M. Leon, Temperature response of magnetostrictive/piezoelectric polymer magnetoelectric laminates // Key Engineering Materials, 495, 351 (2012).
- [12] L.Y. Fetisov, I.A. Baraban, Y.K. Fetisov, D.A. Burdin, M.M. Vopson, Nonlinear magnetoelectric effects in flexible composite ferromagnetic-piezopolymer structures // J. Mag. Magn. Mater. 441, 628-634 (2017).

## ФМР В МОНОЛИТНЫХ СТРУКТУРАХ ТИПА YIG/PZT

**Бегинин Е.Н., Садовников А.В., Никитов С.А., Стогний А.И.**

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия, [egbegin@gmail.com](mailto:egbegin@gmail.com)  
ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь*

Композитные структуры типа феррит-пьезоэлектрик могут быть использованы для реализации нового поколения управляемых устройств в области информационно-коммуникационных технологий [1]. Взаимодействие упругих и спиновых подсистем в феррит-пьезоэлектрических структурах лежит в основе энергоэффективных методов хранения и обработки информационных сигналов в т.ч. в микроволновом диапазоне радиоволн. Феррит-пьезоэлектрические структуры так же могут найти применение для создания управляемых элементов межсоединений в магнонных и нейроморфных сетях различных топологий [2,3].

В работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований характерных частот ферромагнитного резонанса (ФМР) композитных структур (рисунок 1), полученных методом ионно-лучевого распыления-осаждения поликристаллической мишени ЖИГ и последующего быстрого отжига на воздухе при температуре  $820^{\circ}\text{C}$  на керамике ЦТС, в т.ч. с предварительно текстурированной поверхностью, синтезированной стандартным методом твердофазных реакций.

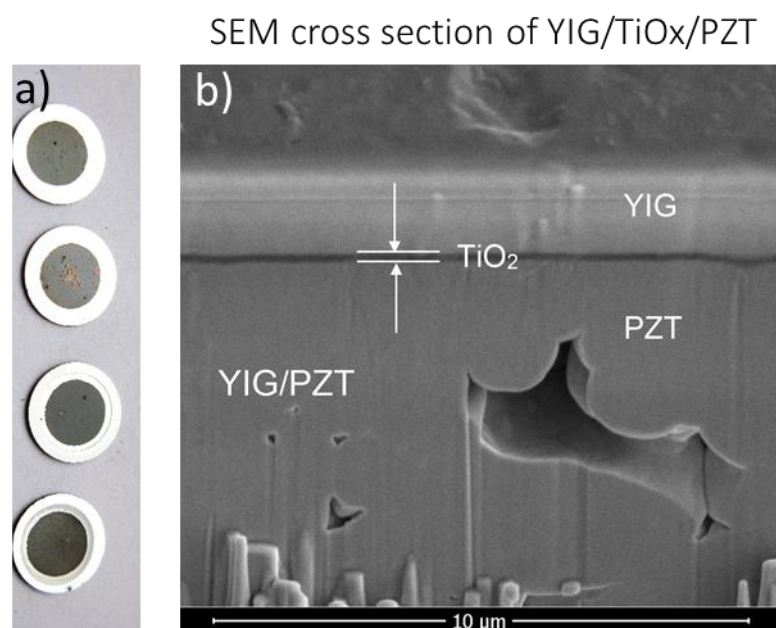


Рисунок 1 - Общий вид композитных структур -а) и поперечное сечение структуры -б)

Показана возможность эффективного управления частотами ФМР путем упругих деформаций при различных направлениях намагничивания структур внешним магнитным полем.

**Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 19-29-03034, № 18-29-27026, 18-37-20005.**

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А.А. Бухараев и др., УФН, 188, 12, 1289-1330 (2018).
- [2] A.V. Sadovnikov et.al, Physical Review Applied, 7, 014013 (2017).
- [3] A.V. Sadovnikov et.al, IEEE Transactions on Magnetics, 53, 1-4 (2017).

## MULTIFERROIC MAGNETIC SHAPE MEMORY Ni-Mn-Ga HEUSLER ALLOYS

<sup>1,2</sup>Righi L., <sup>2</sup>Fabbrici S., <sup>2</sup>Albertini F., <sup>3</sup>Orlandi F.<sup>1</sup>Department of Chemistry, Life Sciences, and Environmental Sustainability, University of Parma, Parma, Italy, [lara.righi@unipr.it](mailto:lara.righi@unipr.it)<sup>2</sup> IMEM-CNR sec. of Parma, Parma, Italy<sup>3</sup>ISIS pulsed neutron facility STFC Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, UK

In the frame of multiferroics, the main research efforts are devoted to the study of magnetoelectric materials able to combine magnetic and electric ordering. A less explored multiferroic combination rely on materials that exhibit irreversible strains induced by magnetic field application. The intermetallic Ni<sub>2</sub>MnGa Heusler alloy represents the prototypical material of this unconventional multiferroic effect. The intermetallic Ni-Mn-Ga family of Heusler compounds is characterized by martensitic transitions wherein parent and product phases retain a ferromagnetic state, the latter being characterized by a high magnetocrystalline anisotropy. Martensitic structural transformation consists of a lattice deformation (the so-called Bain deformation) of the cubic austenite showing a L2<sub>1</sub> type structure [1]. Besides the large lattice distortions, the low-symmetry phase displays structural modulations with incommensurate periodicity that determines a series of complex crystal structures indicated as 5M, 7M, 10M and so on. The crystal structures of Ni-Mn-Ga modulated martensites was straightforwardly solved by adopting the superspace approach [2,3]. According to the classical phenomenology of martensitic transformation, the microstructure of these materials is featured by the hierarchical distribution of twins with boundaries having specific crystallographic orientations. In the case of the Ni-Mn based Heusler alloys the twinning boundaries are particularly mobile with mechanical stress limits for their sliding around a few units in MPa (1.7 MPa for example for the martensitic phase known as 7M in the form of a single crystal) [4]. Upon applying a magnetic field, the magnetization process is achieved by the rearrangement of the twinned crystallographic domains (see Figure 1). This unconventional mechanism is related to the high magnetocrystalline anisotropy of martensitic phase that prevents the easy rotation of spins resulting more energetically convenient the detwinning of the martensitic phase. This effect is called Magnetic-field-induced-strain (MFIS) and Ni-Mn-Ga Heusler alloys are generally called Ferromagnetic-Shape-Memory-Alloys (FSMA) [5].

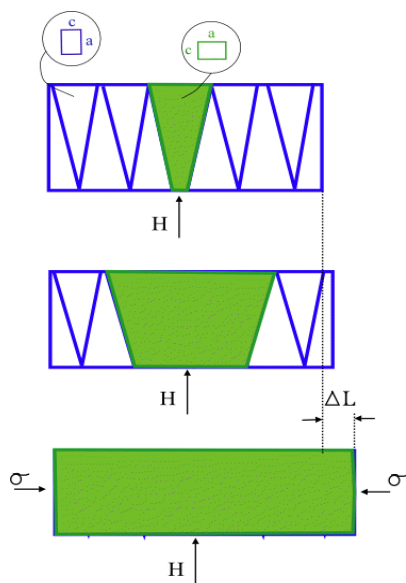


Figure 1 - Crystal of Ni<sub>2</sub>MnGa martensite with the typical microtwinning indicated by blue lines. The green domain represents a variant oriented with the axis of easy magnetization (coinciding with the c axis) parallel to the magnetic field H. The magnetization of the ferromagnetic material occurs by the sliding of twinning boundaries with a macroscopic strain  $\Delta L$ . The symbol  $\sigma$  indicates the mechanical stress required to restore the initial condition.

The maximal performance of the MFIS effect observed in a single crystal has reported to achieve a maximum distortion of 12% [6].

Recently, extended structural investigations, by TOF neutron diffraction, established fundamental aspects of structural and magnetic properties ruling the multifunctional properties of the FSMA [7].

#### REFERENCES

- [1] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1746.
- [2] L. Righi L, F. Albertini F, L. Pareti L, A. Paoluzi and G. Calestani, Acta Mater. 55 (2007) 5237.
- [3] L. Righi, F. Albertini, E. Villa, A. Paoluzi, G. Calestani, V. Chernenko, S. Besseghini, C. Ritter and F. Passaretti, Acta Mater. 57 (2008) 4529.
- [4] A. Likhachev, A. Sozinov, and K. Ullakko Mat. Sci. Eng. A. 378 (2004) 513.
- [5] R. C. O'Handley et al. J. Appl. Phys. 83 (1998) 3263.
- [6] A. Sozinov, W. Lanska, A. Soroka, W. Zou Appl. Phys Lett. 102 (2013) 02190.
- [7] F. Orlandi, S. Fabbri, F. Albertini, P. Manuel, D. D. Khalyavin, and L. Righi Phys. Rev. B 94 (2016) 140409(R).

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ**  
 **$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.22$ )**

**Никитин А.В., Терешко Н.В., Бушинский М.В.**

*Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”,*

*Минск, Беларусь*

*E-mail: [shyrik\\_n@physics.by](mailto:shyrik_n@physics.by)*

Мультиферроики на основе  $\text{BiFeO}_3$  являются редкими материалами, в которых одновременно реализуется магнитное и дипольное упорядочение при температурах, значительно больших, чем 300 К [1, 2].  $\text{BiFeO}_3$  обладает очень большой спонтанной поляризацией и значительным магнитоэлектрическим эффектом [1,2,3]. Это делает материалы на основе  $\text{BiFeO}_3$  привлекательными для практических применений, но желательно получить составы, в которых при комнатной температуре реализуются одновременно слабоферромагнитное и сегнетоэлектрическое состояния.

Согласно рентгенографическим исследованиям дифракционные пики рентгеновских спектров образцов серии твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  могут быть проиндексированы в пространственной ромбоэдрической полярной группе  $R3c$  ( $x \leq 0.18$ ) и в неполярной орторомбической группе  $Pnma$  ( $x \geq 0.20$ ). Состав  $x=0.19$  содержит как ромбоэдрическую фазу  $R3c$ , так и орторомбическую  $Pnma$ , что характерно для фазового перехода первого рода.

На рисунке 1 представлены полевые зависимости намагниченности для составов  $x=0.05$ ; 0.17 и 0.20. Из рисунка видно, что состав  $x=0.05$  в отсутствие поля является практически полностью антиферромагнитным, т.е. отсутствует спонтанная намагниченность ионов. Однако в интервале полей 5-10 Тл наблюдается размытый по полю магнитный переход в состояние с большей намагниченностью. Увеличение магнитного момента при переходе близко к 0.2 emu/g, что коррелирует с данными по измерению намагниченности  $\text{BiFeO}_3$  в импульсных магнитных полях [4,5,6]. Данный переход связан с разрушением циклоидальной магнитной структуры и образованием однородной слабоферромагнитной структуры с небольшим скосом магнитных подрешеток [5, 6]. Этот магнитный переход исчезает в составе  $x=0.1$ . В этом составе появляется остаточная намагниченность (приблизительно 0.025 emu/g), что обусловлено разрушением магнитной циклоиды в отсутствие внешнего магнитного поля. Магнитный гистерезис в высоких магнитных полях может быть обусловлен гигантской магнитной анизотропией, возникающей вследствие конкуренции взаимодействий на локальном уровне. С возрастанием содержания кальция и марганца спонтанный магнитный момент возрастает и достигает значения 0.07 emu/g в полярном ромбоэдрическом составе  $x=0.17$  (рис.1).

Переход в неполярную орторомбическую фазу не меняет поведения спонтанной намагниченности и магнитного гистерезиса (рис.1). Обе пространственные группы  $R3c$  и  $Pnma$  разрешают появление слабо ферромагнетизма. Предполагается, что магнитоэлектрические взаимодействия в сегнетоэлектрической фазе должны быть велики. Можно сделать вывод, что магнитоэлектрические взаимодействия слабо влияют на спонтанную намагниченность вблизи морфотропной фазовой границы  $x=0.19$ .

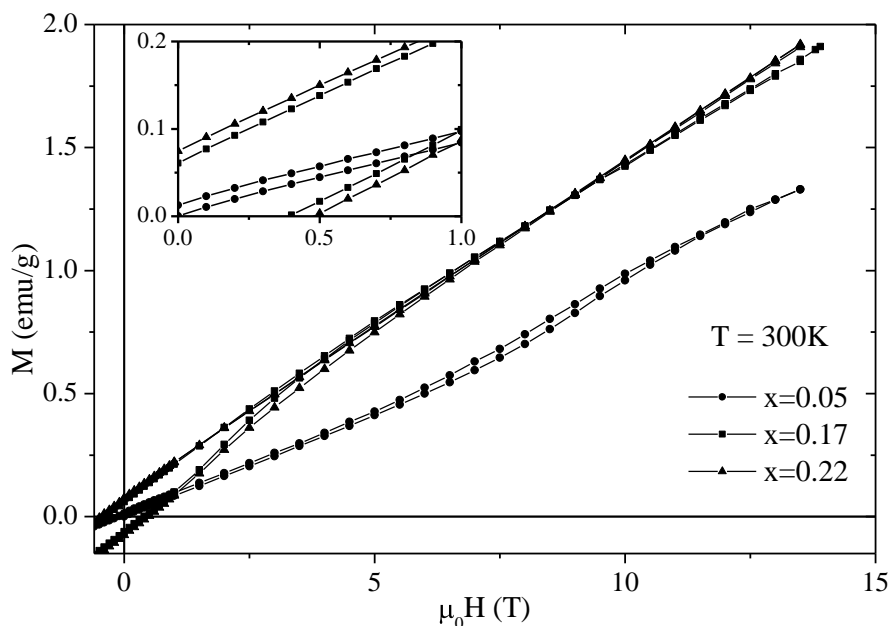


Рисунок 1 - Полевые зависимости намагниченности составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x=0.05, 0.17, 0.22$ ) при комнатной температуре. На вставке показано изменение намагниченности в слабых полях

Спонтанная намагниченность аномально увеличивается с ростом температуры (рис.2) как для ромбоэдрической, так и для орторомбической фаз.

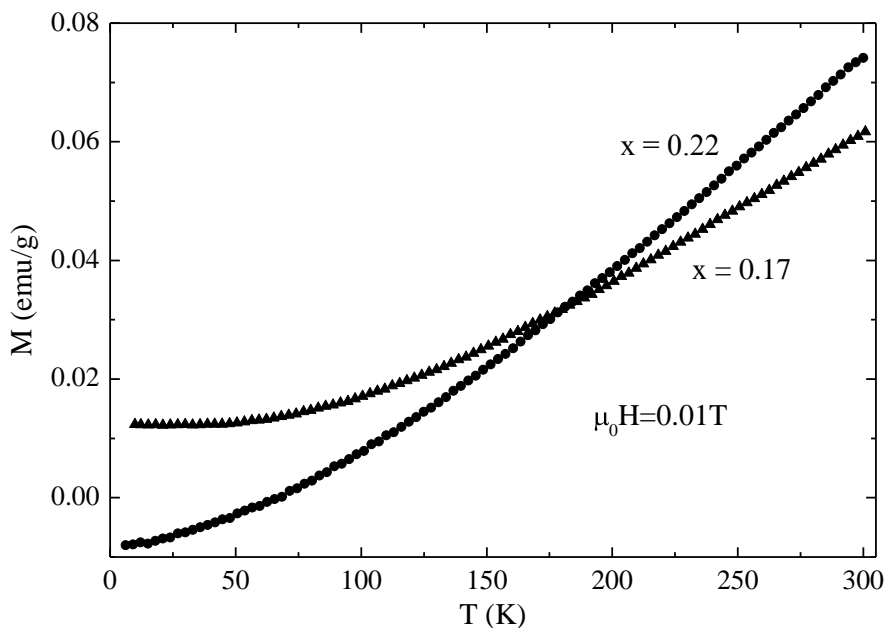


Рисунок 2 - Температурные зависимости намагниченности составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x=0.17$  и  $0.22$ )

Это означает, что слабоферромагнитное состояние связано с константами магнитной анизотропии, которые резко меняются при понижении температуры. Подобный переход антиферромагнетик-слабый ферромагнетик наблюдался в ортоферритах [7]. По-видимому, вследствие этого перехода спонтанная намагниченность значительно меньше  $0.25 \text{ emu/g}$ , что ожидалось для однородного слабоферромагнитного состояния.

В результате проведенных исследований кристаллической структуры мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.22$ ) обнаружено кристаллоструктурное превращение в стехиометрических составах из ромбоэдрической (пространственная группа  $R3c$ ) полярной фазы ( $x \leq 0.18$ ) в орторомбическую (пространственная

группа  $Pnma$ ) неполярную фазу ( $x \geq 0.2$ ) через двухфазное структурное состояние. С помощью метода магнитометрии показано, что полярная фаза является антиферромагнитной при  $x < 0.1$  и проявляет метамагнитное поведение. Полярная ( $x \geq 0.1$ ) и неполярная фазы являются слабыми ферромагнетиками при комнатной температуре со спонтанной намагниченностью, близкой к  $0.07 \text{ emu/g}$  ( $x = 0.17$  и  $x = 0.22$ ). Понижение температуры ведет к переходу в состояние, близкое к антиферромагнитному.

**Работа выполнена по программе ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» – 2.37.**

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* 21, 2463 (2009).
2. M. Fiebig. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, 123 (2005).
3. I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, V.A. Khomchenko, G.N. Kakazei, J.P. Araujo, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, A.L. Kholkin. *Phys. Rev. B* 83, 054109 (2011).
4. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15, 4835 (1982).
5. А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Г.П. Воробьев. *Письма в ЖЭТФ* 79, 705 (2004).
6. M. Tokunaga, M. Azuma, Y. Shimakawa. *J. Phys.: Conf. Ser.* 200, 012206 (2010).
7. Д. Гуденаф. *Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М.* (1968). 311с.



## MAGNETOELECTRIC EFFECT IN FERROMAGNETIC - MULTIFERROIC – FERROMAGNETIC STRUCTURES

V.M. Laletin\*, N.N. Poddubnaya

*Institute of Technical Acoustics of National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Belarus*

*\*e-mail: laletin57@rambler.ru*

The magnetoelectric (ME) effect is manifested by the change in the electric polarization of a substance under the action of a magnetic field. In composite materials consisting of magnetostrictive and piezoelectric phases the ME effect is the result of the “product property” [1]. The change in the electrical polarization of the composite occurs due to the mechanical interaction of the components. Mechanical deformations that occur in the magnetic phase under the action of an external magnetic field are transmitted to the piezoelectric phase, which causes a change in polarization and leads to the appearance of a voltage on the plates of the sample. Linear and nonlinear ME effect differ by the measurement schemes used.

In the first case, alternating and bias magnetic fields are superimposed on the sample. Under the action of alternating magnetic field ( $H_{ac}$ ), a voltage ( $V$ ) appears on the sample. Its value depends on the bias magnetic field ( $H$ ). Thus, the maximum value of the ME signal is found and knowing the sample thickness ( $h$ ), determine the ME voltage coefficient ( $\alpha_E$ ):

$$\alpha_E = V/(hH_{ac}).$$

The parameters characterizing the linear ME effect are the ME voltage coefficient  $\alpha_E$  and the magnitude of the bias magnetic field  $H_m$  at which it is observed.

Ferromagnetic materials have a nonlinear dependence of magnetostriction on the magnetic field. This implies the existence of a nonlinear ME effect observed in an alternating magnetic field in the absence of the bias magnetic field. The parameters characterizing the nonlinear ME effect are the quadratic ME effect ( $\alpha_E^2$ ), observed at small magnetic fields and the electric field strength ( $E_m$ ) generated in the sample in the magnetostriction saturation state. They were measured on the basis of the dependence of the ME signal on the magnitude of the alternating magnetic field.

It should be noted that the division into linear and nonlinear ME effects is purely conventional. Both methods are applied to study the ME effect. The first method allows to obtain the differential characteristic of the ME effect (linear ME effect), the second - the integral characteristic of the ME effect (nonlinear ME effect). Both effects are interrelated [2, 3]. Knowledge of the field dependence of one ME effect allows to find the field dependence of the second ME effect by integration or differentiation.

The magnitude of the ME effect is proportional to the piezoelectric module of the piezoelectric phase and the magnetostriction of the magnetic phase. Therefore, PZT ceramics is commonly used as a piezoelectric material and materials with a large magnetostriction – nickel, permendur, terphenol, metglass, nickel ferrite – are used as the magnetic phase. In paper [4], a new approach was used to achieve large values of the ME effect. The authors have studied the ME effect in complex ferrite – multiferroic – ferrite structures. In this case, ferrite was used to amplify the magnetic field. This allowed to increase the ME coefficient ( $\alpha_E$ ) and reduce the magnetic field ( $H_m$ ).

Therefore, it is of interest to study similar structures with different combinations of components. The aim of the present work is to study the influence of the geometry of the ferromagnetic – multiferroic – ferromagnetic (F – M – F) structure on the ME parameters of

the linear ( $\alpha_E, H_m$ ) and nonlinear ( $\alpha_E^2, E_m$ ) ME effect. The longitudinal ME effect was studied. The electric polarization of the sample and the magnetic fields were parallel to each other.

Six cylindrical samples with a diameter of 9.0 mm with various lengths ( $L$ ) of ferromagnetic material (0, 1, 2, 5, 10, 20 mm) were prepared:

1. F(0 mm) – M(1 mm) – F(0 mm)
2. F(1 mm) – M(1 mm) – F(1 mm)
3. F(2 mm) – M(1 mm) – F(2 mm)
4. F(5 mm) – M(1 mm) – F(5 mm)
5. F(10 mm) – M(1 mm) – F(10 mm)
6. F(20 mm) – M(1 mm) – F(20 mm).

The bulk composite material of the PZT -  $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$  system with a ferrite content of 50 wt.% was used as a multiferroic. Steel 4 was used as a ferromagnetic material.

The main characteristic of the linear and nonlinear ME effects is field dependence. Figure 1 shows the characteristics of the linear ME effect. It was found that the presence of a ferromagnetic material leads to an increase in the ME signal and a decrease in the value of the bias magnetic field. For the sample 1 the value of the ME coefficient was 0.141 V/(cm Oe) with a magnetizing field of 1140 Oe, for the sample 6 these values were 0.83 V/(cm Oe) and 120 Oe, respectively. There is an increase in the ME signal by a factor of 6 with a decrease in the magnetizing field by a factor of 9.

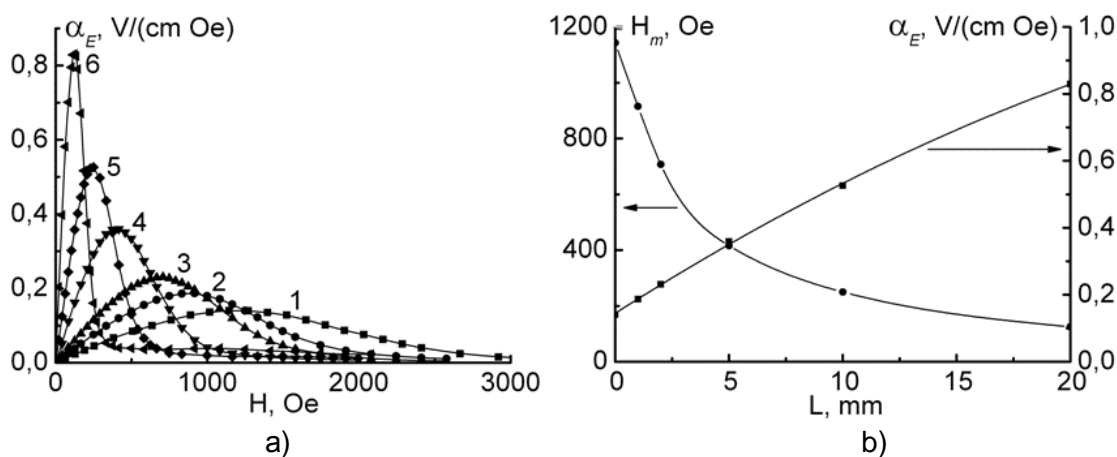


Figure 1 – Characteristics of the linear ME effect.

- a) Field dependences of the linear ME coefficients for the samples 1 - 6 (curves 1 - 6, respectively).
- b) Dependences of the ME coefficient  $\alpha_E$  and the magnitude of the magnetizing field  $H_m$  on the length of the ferromagnetic  $L$ .

The field dependences of the nonlinear ME coefficient obtained by integrating the field dependence of the linear ME coefficient for different samples are presented in Figure 2. All curves have a bending point which is shifted to low electric and magnetic fields with increasing ferromagnetic thickness. With an increase of the ferromagnetic thickness, the value of the magnetic field at which the saturation is observed decreases from 2300 Oe for sample 1 to 270 Oe for sample 6. At the same time, the value of the electric field generated in the sample decreases from 210 V/cm for the sample 1 to 120 V/cm for the sample 6. For samples 1-4, the values of electric field corresponding to the bending point are 190-210 V/cm, for sample 5 – 160 V/cm, for sample 6 – 120 V/cm. The observed dependences are due to the magnetization process in the ferromagnetic material. The ferromagnetic material reaches technical saturation in a magnetic field of  $\sim 270$  Oe for the sample 6. A further increase of magnetization and accordingly an increase of the magnetic field between ferromagnetic materials occur due to the electron spin orientation.

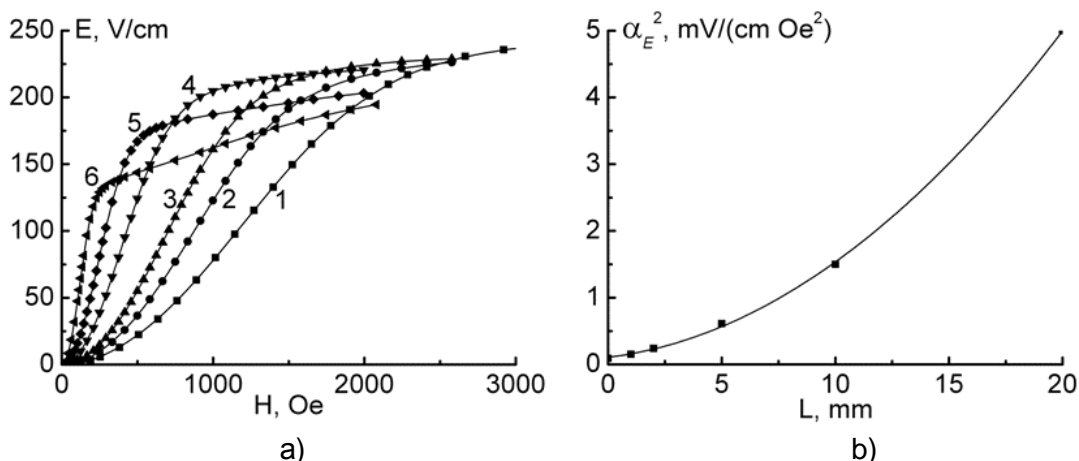


Figure 2 - Characteristics of the nonlinear ME effect.

a) Field dependences of the nonlinear ME coefficients for the samples 1 – 6 (curves 1 - 6, respectively).

b) Dependence of the quadratic ME coefficient  $\alpha_E^2$  on the length of the ferromagnetic material L.

The use of metal as the ferromagnetic material suggests existence of a frequency dependence of the ME coefficient due to Foucault currents arising in the ferromagnetic material. Therefore, the influence of the frequency of the alternating magnetic field on the linear ME coefficient was studied. The obtained results are presented in Figure 3. It was found that the ME coefficient for the sample 1 does not change in the frequency range from 20 Hz to 20 kHz within the experimental error. The upper frequency is reduced to 1 kHz for the samples 2, 3. The ME coefficient remains constant in the frequency range from 20 to 200 Hz for samples 4, 5, 6.

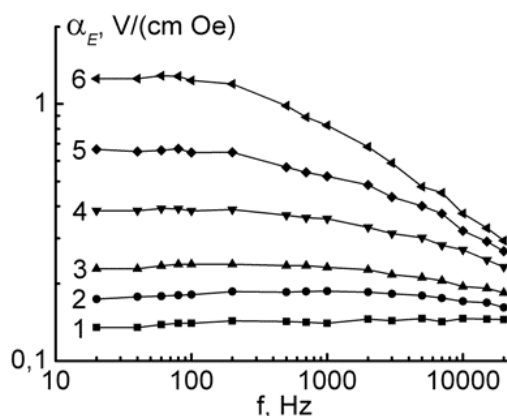


Figure 3 – Frequency dependences of the linear ME coefficient for samples 1 - 6 (curves 1 - 6, respectively).

The studies have shown the influence of the ferromagnetic material on the ME characteristics in complex F – M – F structures. There is a significant increase in the quadratic ME coefficient  $\alpha_E^2$  (55 times), the linear ME coefficient  $\alpha_E$  (6 times) and a decrease in the magnetizing field  $H_m$  (9 times).

#### REFERENCES

1. Van Suchtelen // Philips Res. Rep. 1972. Vol. 27. P. 28-37.
2. Boomgard Van den J., Run Van A.M.J.G., Suchtelen Van J. // Ferroelectrics. 1976. Vol. 10. P. 295-298.
3. Laletin V.M., Petrov V.M. // Solid State Commun. 2011. Vol. 15. P.1806-1809.
4. Shuxiang Dong, Junyi Zhai, Jie Fang Li, D. Viehland. // J. Appl. Phys. 2006. 100. 124108.

## **MULTIFERROIC COMPOSITES WITH COMBINED CALORIC AND MAGNETOELECTRIC EFFECTS**

**A.A. Amirov<sup>1,2\*</sup>, D.M. Yusupov<sup>2</sup>, V.V. Rodionov<sup>1</sup>, V.S. Nikulin<sup>1</sup> and A.M. Aliev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Laboratory of Novel Magnetic Materials & Institute of Physics Mathematics and Informational Technologies, Immanuel Kant Baltic Federal University, 236016 Kaliningrad, Russia*

<sup>2</sup>*Amirkhanov Institute of Physics, Daghestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 367003 Makhachkala, Russia*

*e-mail: [amiroff\\_a@mail.ru](mailto:amiroff_a@mail.ru)*

The multiferroic composites based on magnetic materials with a giant magnetocaloric effect were fabricated and their magnetic, caloric and magnetoelectric properties were studied. The magnetoelectric composites with different types of connectivity and preparation methodic were studied: 0-3 bulk ceramic, 0-3 polymeric and 2-2 layered. In all the studied series of composites the maximum of magnetocaloric and magnetoelectric effects around temperature of magnetic phase transitions were observed as results of mechanical interaction between ferroelectric and magnetic components of the composite. Observed effects could be applied for smart material technologies.

Recently, the great scientific interest has focused on the design of smart materials, which exhibit large caloric effects (CE) combined with strong magnetoelectric (ME) coupling, for biomedicine and energy efficient technologies.

As known, caloric materials are observed adiabatic temperature (isothermal entropy) changes, when the applied external field (magnetic, electric, mechanic) changes. Depending on type of external field stimulus, these caloric effects deals to magnetocaloric, electrocaloric and mechanocaloric (barocaloric and elastocaloric) effects. The phenomena relates with observation of two or more caloric effect, called as multicaloric effects and the materials, which demonstrate these effects-multicalorics.

Multiferroics are materials that demonstrate the simultaneous coexistence of at least two known ferro ordering (magnetic, electric, mechanical). It is a reason for considering multiferroics as potential candidates for observing multicaloric effects in them. The multicaloric effect theoretically and experimentally was studied in [1-5] and obtained results observe small magnitudes of multicaloric effect in natural multiferroics. Additionally it was demonstrated that caloric effects in multiferroics closely depend from magnetoelectric interrelation [4,5]. From this point of view, the magnetoelectric composites were proposed for multicaloric studies, due to their strong ME coupling. In this connection, recent studies conducted a search for multicalorics with high caloric effects and magnetoelectruc coupling around room temperature

The ME composites have various connectivity schemes and basis information about them are summarized in [6]. In generally, connectivity schemes divides to 0-3-type for particulate composites of piezoelectric and magnetic grains; 2-2-type for layered composites consisting of piezoelectric and magnetic layers; and 1-3-type for fiber composites with fibers of one phase embedded in the matrix of another phase.

The three types of multiferroic composites with large magnetocaloric and ME effects around room temperature were fabricated, their structure, magnetic and ME properties were studied:

1) Layered 2-2 type composites, consisted from the layer of magnetocaloric alloy Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> with thicknesses of 50-150 nm, deposited on a ceramic piezoelectric substrate of lead zirconate– lead titanate PZT

2) Polymeric 0-3 type composites FeRh / PVDF and GdGeSi / PVDF, consisting of magnetocaloric microparticles Fe<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub> and Gd<sub>5</sub>Ge<sub>1.6</sub>Si<sub>2.4</sub> embedded into a piezopolymer matrix of polyfilidenededluoride (PVDF) in mass ratios from 2 to 40%.

3) Ceramic 0-3 type composites, which consist of ferromagnetic (FM) MnAs and ferroelectric (FE) modified PMN-PT components with room temperature magnetocaloric (MCE) and electrocaloric (ECE) effects.

The technological conditions for fabrication bulk samples of Fe-Rh alloys and film composites based on them were developed to obtain samples with optimal magnetic characteristics for these materials and a sharper type of magnetic phase transition and the strong ME effect around magnetic phase transition were observed.

The Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> magnetic films with a thickness of 50-150 nm were grown on a piezoelectric substrate by magnetron sputtering. The chemical composition and crystalline structure were examined by energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction, respectively. Two types of structural phases were detected: a bcc phase chemically ordered to the CsCl-type (B2 or  $\alpha'$ ) and an fcc  $\gamma$ -phase. Magnetic measurements of the FeRh film helped to observe an antiferromagnetic-ferromagnetic phase transition around 305 K (B=0.1 T) in heating with a 27 K hysteresis, which is broader than in bulk alloys. A maximum of direct and converse magnetoelectric coefficients around the temperature of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition was found during magnetoelectric measurements; they correlate with the results of magnetic measurements.

The methodics for fabrication of flexible polymer magnetoelectric composites based on magnetocaloric microparticles (Fe-Rh and Gd-Ge-Si) were developed, their structure and basic physical characteristics were studied in detail. Preliminary experiments on samples with mass fractions of the magnetic phase of 2 and 12% observed the presence of a magnetoelectric interaction in the vicinity of the magnetic phase transition temperature of the magnetocaloric component of the composite, which can be used for applications of smart composites.

The ceramic 0-3 type ME composites (x)MnAs-(1-x)PMN-PT (x=0-1) were synthesized by a cold pressing method of powders of modified PMN-PT relaxor-type ferroelectric and ferromagnetic of MnAs. The MCE, ECE and ME effect obtained series were carried out. In ceramic ME composites MCE and ECE at room temperature, anomalies of magnetoelectric effect around phase transition temperatures and influence of FE phase on MCE were observed. The double anomalies of entropy changes and correlation with magnetoelectric effect around temperatures of FM and FE phase transition were observed. The role of magnetoelectric coupling on caloric effects in volume multiferroic composites also was considered.

In conclusion, the perspectives of using mixed and layered ME composites as potential multicaloric materials were demonstrated and need further research.

**The work was supported by Russian Science Foundation (project № 18-79-10176).**

#### REFERENCES

- [1]. Planes, T. Castan, A. Saxena, Philos. Mag. 94,1893-1908 (2014).
- [2]. S. Fahler, U.K. Robler, O. Kastner, J. Eckert, G. Eggeler, H. Emmerich, P. Entel, S. Muller, E. Quandt, K. Albe, Adv. Eng. Mater. 14 10-19 (2012).
- [3]. I.Flerov, E. Mikhaleva, M. Gorev, A. Kartashev, Phys. Solid State. 57, 429–441 (2015)
- [4]. A. Starkov, I. Starkov, J. Exp. Theor. Phys. 119, 258-263 (2014).
- [5]. M.M. Vopson, , Solid State Commun. 152, 2067-2070 (2012).
- [6]. Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, Shuxiang Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, J. Appl. Phys. 103, 031101-1-031101-35 (2008).

## MAGNETOELECTRIC EFFECT IN COMPOSITE MULTIFERROIC BaTiO<sub>3</sub>-(Co/Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics

Shvartsman V. V., Etier M., Naveed Ul-Haq M., Lewin D., Lupascu D. C.  
Institute for Materials Science, University of Duisburg-Essen, Essen, Germany,  
[vladimir.shvartsman@uni-due.de](mailto:vladimir.shvartsman@uni-due.de)

The multiferroic materials have attracted an immense attention nowadays as potential candidates for developing novel microelectronic devices such as room temperature sensors of low magnetic fields, memory and logic elements, electromagnetic energy harvesters, cooling systems. The particular property of the multiferroics is as coexistence of two ferroic order parameters of different nature (typically magnetization and ferroelectric polarization). In the case of the magnetoelectric coupling between these order parameters one can control polarization by an applied magnetic field (direct magnetoelectric effect) and vice versa magnetization by an applied electric field (converse magnetoelectric effect). In single phase multiferroics the magnetoelectric effect is rather weak and occurs at relatively low

temperatures which limits their applications. Therefore, concept of composite multiferroics that combine separate ferroelectric and magnetic phases has been developed. In this case the applied magnetic field induces magnetostriction, which results in a mechanical stress at the interface to the ferroelectric phase. Since all ferroelectrics are piezoelectric, this stress will induce a change of polarization of due to direct piezoelectric effect. In a similar way application of the electric field will results in change of the magnetization. So, the magnetoelectric effect in such composites is strain mediated. The ME effect depends not only on values of

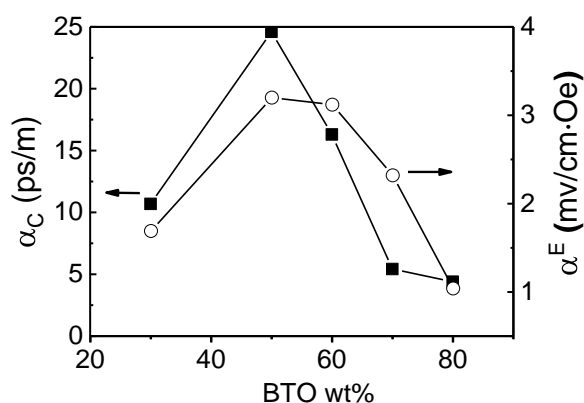


Figure 1 - Direct voltage ( $\alpha^E$ ) and converse ( $\alpha_C$ ) magnetoelectric coefficients vs BaTiO<sub>3</sub> content for the (1-x) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> composites [1].

magnetostriction and piezoelectric coefficients of the constituents, but also on microstructure (the type of connectivity, grain size, etc.).

Here we report on investigation of the magnetoelectric effect in several multiferroic composite systems. The composite of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> is a classic example that profits from large magnetostriction of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, large piezoelectric coefficient of BaTiO<sub>3</sub>, and spinodal decomposition of this system, that allows to avoid chemical reaction between the constituents by high temperature ceramic sintering. Figure 1 shows the dependences of both the direct and converse measured ME coefficients on the relative amount of the ferrite and perovskite phases [1]. Both coefficients are maximal for the composites with 50-60% wt.% of BaTiO<sub>3</sub>. The effect of microstructure on the ME effect was analyzed for the CFO-BT (50/50) composite [2]. The sample prepared by conventional sintering shows 0-3 connectivity with large micron-size CFO grains distributed in the BT matrix. At the same time the sample sintered by spark plasma sintering (SPS) has another microstructure, namely nanosized BT grains distributed in the CFO matrix.

Correspondingly, the samples with different microstructure show the different macroscopic properties. Namely in the SPS sintered samples the smaller grain size reduces the piezoelectric and piezomagnetic coefficients of BT and CFO, the conductivity of the CFO

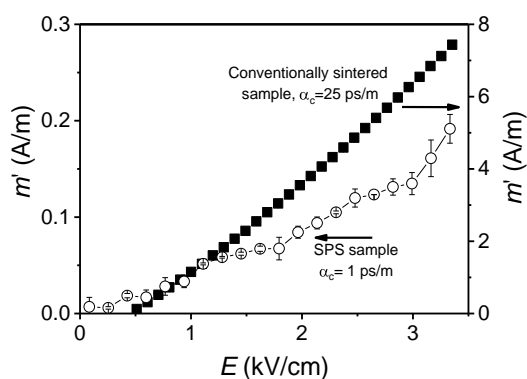


Figure 2 - Electric field dependence of the ME induced magnetization at  $T = 285\text{K}$  for SPS sample (open circles) and conventionally sintered sample (solid circles) [2].

matrix prevents the effective electric poling of the composites. These factors result in the lower ME coefficient as compared to the conventionally sintered ceramics (Figure 2).

A way to improve the ME coupling in the composite is increasing of their piezoelectric and piezomagnetic coefficients. The latter is the magnetic field derivative of magnetostriction. The piezoelectric coefficient can be improved by proper doping of  $\text{BaTiO}_3$ , e.g. in  $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  compounds. While CFO has large magnetostriction, its magnetic field derivative,  $d\lambda/dH$ , is rather small. It can be improved by a doping of CFO, e.g.

by Al [3] or by using other ferrite, e.g.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (NFO) [4]. So in the composites of NFO and BCZT we have more than two times larger ME coefficient as in CFO-BT composites with the similar ration of the perovskite and ferrite phases [4].

## REFERENCES

1. M. Etier, V. V. Shvartsman, S. Salamon, Y. Gao, H. Wende, and D. C. Lupascu, The direct and the converse magnetoelectric effect in multiferroic cobalt ferrite–barium titanate ceramic composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99, 3623-3631 (2016).
2. M. Etier, C. Schmitz-Antoniak, S. Salamon, H. Trivedi, Y. Gao, A. Nazrabi, J. Landers, D. Gautam, M. Winterer, D. Schmitz, H. Wende, V. V. Shvartsman, and D. C. Lupascu, Magnetoelectric coupling on multiferroic cobalt ferrite–barium titanate ceramic composites with different connectivity schemes, *Acta Materialia* 90, 1-9 (2015).
3. M. Naveed-UI-Haq, V. V. Shvartsman, G. Constantinescu, H. Trivedi, S. Salamon, J. Landers, H. Wende, and D. C. Lupascu, Effect of  $\text{Al}^{3+}$  modification on cobalt ferrite and its impact on the magnetoelectric effect in BCZT–CFO multiferroic composites, *J. Mater. Sci.* 52, 13402-13413 (2017).
4. M. Naveed-UI-Haq, V. V. Shvartsman, H. Trivedi, S. Salamon, S. Webers, H. Wende, U. Hagemann, J. Schröder, and D. C. Lupascu, Strong converse magnetoelectric effect in  $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  -  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  multiferroics: A relationship between phase-connectivity and interface coupling, *Acta Mater.* 144, 305-313 (2018).

## **МАГНИТОАКУСТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС В СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ ФЕРРИТ-БИМОРФНЫЙ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТ**

**Петров В.М., Саплев А.Ф.**

*Новгородский государственный университет, Великий Новгород, Россия,  
vladimir.petrov@novsu.ru*

Магнитоэлектрические (МЭ) свойства в слоистых магнитострикционно-пьезоэлектрических структурах наблюдаются благодаря связи магнитной и электрической подсистем посредством упругих деформаций. При приложении внешнего магнитного поля вследствие магнитострикции в магнитной компоненте возникают упругие деформации, которые вызывает поляризацию электрической компоненты посредством пьезоэлектрического эффекта [1-7]. Представляет интерес наблюдение МЭ эффекта в области резонанса магнитной и электрической подсистем.

Важны два типа резонансов: электромеханический резонанс (ЭМР) для пьезоэлектрической фазы и ферромагнитный резонанс (ФМР) для магнитной компоненты. Значительное увеличение МЭ коэффициентов наблюдается в области электромеханического резонанса [5-8]. В области наложения частот электромеханического и магнитного резонансов обнаружено дальнейшее усиление МЭ эффекта [9]. Композиционные материалы и структуры на основе монокристаллических ферритов приобретают особое значение в связи с тем, что магнитное упорядочение таких материалов позволяет наблюдать эффекты, связанные с магнитоупругим взаимодействием. Теория предсказывает эффективную передачу энергии между фононами и спиновыми волнами в области магнитоакустического резонанса. Расчеты приводят к гигантским значениям МЭ коэффициента по напряжению порядка 80 – 480 В/(см Э) для двухслойных структур феррит никеля – цирконат-титанат свинца (ЦТС) и железо-иттриевый гранат (ЖИГ) – ЦТС. Это явление также имеет важное значение для реализации многофункциональных МЭ наносенсоров и преобразователей для диапазона СВЧ.

Целью данной работы является исследование МЭ эффекта в области магнитоакустического резонанса в слоистой структуре, образованной ферритовым слоем и биморфным пьезоэлементом. Ферритовая компонента полагается намагниченной до насыщения для обеспечения малых акустических и магнитных потерь. Биморфный пьезоэлемент осуществляет преобразование механической энергии, приложенной к биморфу, в электрическую. Таким образом, преобразователь на основе биморфного пьезоэлемента служит для преобразования динамических деформаций в электрические сигналы и может быть использован для существенного увеличения МЭ коэффициента по напряжению в области определенных типов колебаний. В настоящее время керамика ЦТС имеет широкое практическое применение благодаря большим значениям продольных и поперечных пьезоэлектрических модулей. Вместе с тем эти материалы имеют низкую температуру Кюри, узкий температурный интервал использования, заметную зависимость пьезоэлектрических модулей от напряженности электрического поля и температуры, а также сильный эффект старения. В качестве альтернативы пьезокерамике могут быть использованы пьезоэлектрические монокристаллы. В данной работе функции пьезоэлектрической фазы исполняет Y-срез экологически чистого бессвинцового монокристаллического лангатата, при этом два слоя лангатата имеют противоположные направления оси Y. Выбор лангатата связан с тем, что, не смотря на его небольшой пьезоэлектрический модуль, отношение пьезоэлектрического модуля к диэлектрической проницаемости для лангатата материала превышает этот параметр для ЦТС. Учитывая, что прямой МЭ эффект пропорционален отношению пьезоэлектрического модуля к диэлектрической проницаемости, можно заключить, что



использование лангатата приводит к сильному МЭ эффекту. Следует отметить, что для Y-среза лангатата наблюдается реакция только на сдвиговые деформации. Предполагается, что для используемого образца ось X лангатата параллельно оси [100] феррита, при этом подмагничивающее поле перпендикулярно плоскости образца. Переменное внешнее магнитное поле предполагается линейно поляризованным в плоскости образца.

Для моделирования МЭ эффекта и расчета МЭ коэффициента по напряжению в качестве исходных используются уравнения движения намагниченности, уравнения движения ферритового и двух пьезоэлектрических слоев, а также материальные соотношения и обобщенный закон Гука аналогично [9]. Для совместного решения указанных уравнений используются стандартные граничные условия, заключающиеся в непрерывности смещений и напряжений на границах раздела. Окончательное выражение для МЭ коэффициента по напряжению не приводится ввиду его громоздкости. В качестве примера приводятся результаты численного решения указанных уравнений для слоистой структуры ЖИГ - биморфный пьезоэлемент на основе Y-среза лангатата. Толщина слоя ЖИГ принята равной 0.4 мкм, толщина биморфного пьезоэлемента – 0.52 мкм (2 слоя по 0.26 мкм). На рис. 1 показана частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению для третьей резонансной частоты при подмагничивающем поле  $H_0=3520$  Э. Для сравнения на этом же рисунке приведен аналогичный график для двухслойной структуры ЖИГ-лангатат.

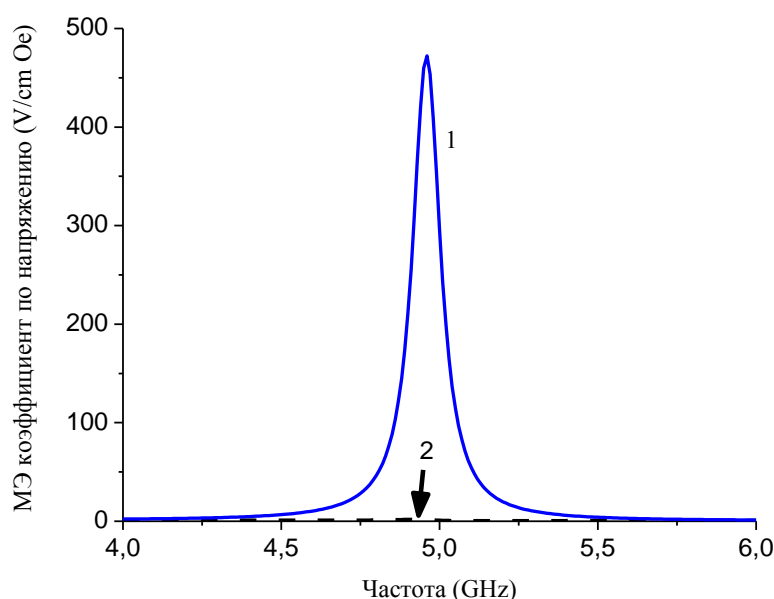


Рисунок 1 - Частотная зависимость МЭ коэффициента по напряжению для слоистой структуры ЖИГ - биморфный пьезоэлемент на основе Y-среза лангатата (1) и двухслойной структуры ЖИГ - Y-срез лангатата (2) для  $H_0=3520$  Ое

Как следует из графика на рис. 1, МЭ эффект подавляется на третьей резонансной частоте 4.96 GHz для двухслойной структуры ЖИГ-лангатат, в то время как для структуры ЖИГ - биморфный пьезоэлемент наблюдается резкое увеличение МЭ коэффициента по напряжению. Обнаруженный эффект связан с формой колебаний образца. На рис. 2 приведено распределение индуцированного электрического поля по толщине пьезоэлектрика. Из этого графика видно, что в случае двухслойной структуры ЖИГ-лангатат среднее значение индуцированного напряжения приближается к нулю.

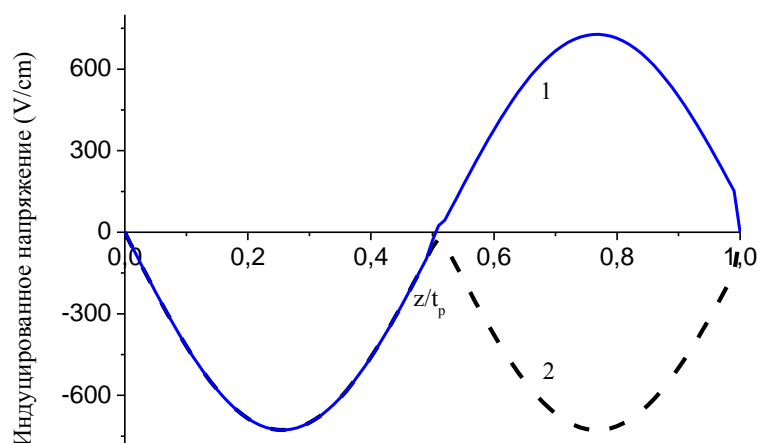


Рисунок 2 - Распределение индуцированного электрического поля по толщине пьезоэлектрика для двухслойной структуры ЖИГ – лангатат (1) и слоистой структуры ЖИГ - биморфный пьезоэлемент на основе Y-среза лангатата (2) для  $H_0=3520$  Ое и переменного магнитного поля 1 Ое

Это обусловлено тем, что для данной резонансной частоты по толщине пьезоэлектрика укладывается целая длина волны, и среднее значение напряжения за период колебаний равно нулю. В случае слоистой структуры ЖИГ - биморфный пьезоэлемент индуцированное напряжение отлично от нуля.

Обнаруженный эффект может быть использован при исследовании МЭ эффекта в области наложения частот магнитного резонанса и высших типов механических колебаний образца для увеличения МЭ коэффициента. Если между слоями пьезоэлектрика в биморфной структуре установить изолирующую прокладку, то изменяя полярность включения слоев, можно подавлять или усиливать индуцированное напряжение в области определенных типов колебаний.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] N. A. Spaldin and M. Fiebig, Science 309, 391 (2005)
- [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, Nature 442, 759 (2006)
- [3] M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R123 (2005)
- [4] J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, and D. Viehland, J. Am. Ceram. Soc., 91, 351 (2008)
- [5] G. Srinivasan, Ann. Rev. Mater. Res. 40, 153 (2010)
- [6] M.I. Bichurin and V.M. Petrov, Modeling of Magnetoelectric Effects in Composites. Springer, Springer Series in Materials Science, Book 201, 2014
- [7] M.I. Bichurin, V.M. Petrov, R.V. Petrov, A.S. Tatarenko. Magnetoelectric Composites, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2019
- [8] M.I. Bichurin, D.A. Filippov, V.M. Petrov et. al. Phys. Rev. B 68, 132408 (2003)
- [9] M.I. Bichurin, V.M. Petrov, O.V. Ryabkov et. al. Phys. Rev. B 72, 060408(R) (2005)

**REFLECTION AND TRANSMISSION OF ELECTRO ELASTIC WAVES ON PLANE NON-ACOUSTIC CONTACT INTERFACE OF TWO PIEZOELECTRIC HALF-SPACES**

**Avetisyan A.S., Khachatryan V.M., Galichyan T.A.**

*Department on Dynamics of Deformable Systems and Coupled Fields, Institute of Mechanics of National Academy of Sciences of Armenia, Yerevan, Armenia  
E-mail: galichyantigran@gmail.com)*

**1. Introduction**

The phenomena of wave propagation, diffraction, refraction and reflection in solids are of interest in various branches of engineering and physical sciences. These problems are of particular interest in piezoelectric media of different textures that are in acoustic or non-acoustic contact. In particular, the propagation of electro mechanical disturbances in piezoelectric solids is applicable in modern precision instrumentation, electrical engineering, in chips etc. Various applications of this phenomenon are discussed in papers by B.A. Auld [1], Biryukov S.V., Gulyaev Y.V., Krylov V., Plessky V. [2], Achenbach [3], Brekhovskikh L. [4] and many more. The phenomena in the problems of reflection and refraction on the surfaces of an electroelastic medium are more diverse. This is connected both with the conjugation of the electric and mechanical fields, and with the variety of variants of the surface conditions both on the mechanically free surface of the piezoelectric medium and on the interface of two piezoelectric media.

It is known that electroactive wave fields in piezoelectrics are separated depending on the anisotropy of the material [5]. The new phenomena in the problems of reflection and fracture will by primarily depend on the nature of the wave component of the electro acoustic wave falling on the interface surface. The characters of the reflected and refracted wave components will also depend on the conjugacy conditions of the electromechanical fields on the surface of the separation of adjacent media. The descriptions of the possible combinations of boundary conditions for electromechanical fields are given in [6].

**2. The statement and mathematical formulation of the boundary value**

**Problem**

The transformation of the electro-acoustic wave signal on the non-acoustic contact

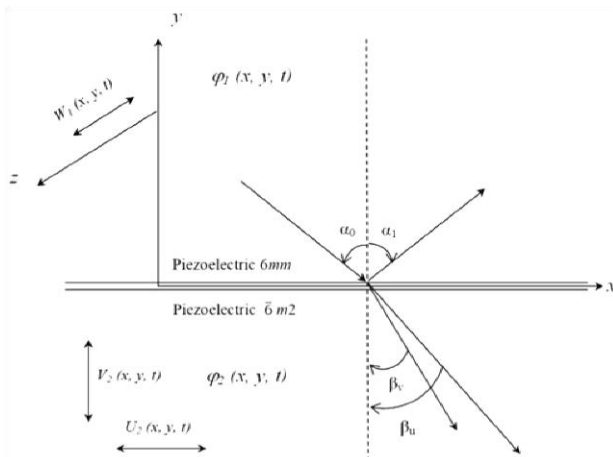


Figure 1 - The scheme of the reflection and refraction of an electro elastic SH wave on the surface of two piezoelectrics with a non-acoustic contact

interface between the piezoelectric half-space from class  $\bar{6}m2$  of hexagonal symmetry  $y \leq 0$  and the different piezoelectric half-space from class  $6mm$  of hexagonal symmetry  $y \geq 0$  is considered as shown in Figure 1. The polarization axes the both of piezoelectric crystals are chosen so that they are parallel to the coordinate axis  $Oz$ . In piezoelectric half-space from class  $6mm$  of hexagonal symmetry, it is possible to excite and propagate separately an electroactive elastic shear **SH** wave of anti-plane deformation [5]. In the sagittal coordinate plane  $xOy$  the governing equations for propagation of electro active **SH** wave in piezoelectrics from

class  $6mm$  of this symmetry are

$$W_{,xx}^{(1)} + W_{,yy}^{(1)} = c_{1t}^{-2} \ddot{W}^{(1)} ; \quad \varphi_{,xx}^{(1)} + \varphi_{,yy}^{(1)} = e_{15}^{(1)} / \varepsilon_{11}^{(1)} W_{,xx}^{(1)} + W_{,yy}^{(1)} \quad (0.1)$$

Where the  $c_{tr} = \sqrt{\tilde{c}_{44}^1 / \rho_1}$  - **SH** wave speed in the first medium,  $\tilde{c}_{44}^{(1)} = c_{44}^{(1)} / (1 + \chi_1^2)$  - reduced shear stiffness,  $\chi_1^2 = e_{15}^{(1)2} / c_{44}^{(1)} \varepsilon_{11}^{(1)}$  - coefficient of electromechanical coupling of the first material, and  $c_{44}^{(1)}, \rho_1, e_{15}^{(1)}, \varepsilon_{11}^{(1)}$  are known material coefficients of piezoelectric material  $\bar{6}mm$ .

In piezoelectric half-space from class  $\bar{6}m2$  of hexagonal symmetry, it is possible to excite separately and propagate an electroactive **P** & **SV** wave of plane deformation [5]. In the coordinate plane  $xOy$  the governing equations for propagation of electro active **P** & **SV** waves of plane deformation in piezoelectrics of class  $\bar{6}m2$  from hexagonal symmetry are

$$1 + \chi_2^2 U_{,xx}^{(2)} + g_{61}^{(2)} + g_{12}^{(2)} V_{,xy}^{(2)} + g_{61}^{(2)2} + \chi_2^2 U_{,yy}^{(2)} = C_{2l}^{-2} \ddot{U}^{(2)} \quad (0.2)$$

$$V_{,xx}^{(2)} + 1 + g_{26}^{(2)} U_{,xy}^{(2)} + g_{16}^{(2)2} V_{,yy}^{(2)} = C_{2t}^{-2} \ddot{V}^{(2)} \quad (0.3)$$

$$\varphi_{,xx}^{(2)} + \varphi_{,yy}^{(2)} = e_{11}^{(2)2} / \varepsilon_{11}^{(2)} U_{,xx}^{(2)} + U_{,yy}^{(2)} \quad (0.4)$$

In equations (2.2) ÷ (2.4),  $c_{11}^{(2)}, c_{12}^{(2)}$  and  $c_{66}^{(2)} = c_{11}^{(2)} - c_{12}^{(2)} / 2$  are known elastic rigidity coefficients,  $C_{2t}^2 = c_{11}^{(2)} / \rho_2$  the **P** type wave speed,  $C_{2l}^2 = c_{66}^{(2)} / \rho_2$  the **SV** type wave speed in the piezoelectric material  $\bar{6}m2$ . And also here the designations of dimensionless quantities are entered:  $\chi_2^2 = e_{11}^{(2)2} / \varepsilon_{11}^{(2)} c_{11}^{(2)}$  coefficient of electromechanical coupling of the second material,  $g_{ij}^{(2)} = c_{ij}^{(2)} / c_{11}^{(2)}$  are dimensionless constants.

If along the interface, in coordinate surface  $zOx$  of the media, the piezoelectrics are not in acoustic contact then the conjugacy conditions of the electromechanical fields in plane  $y = 0$  are written as

$$\varphi^{(1)}(x, y, t) \Big|_{y=0} = \varphi^{(2)}(x, y, t) \Big|_{y=0} \quad (0.5)$$

$$\left[ e_{15}^{(1)} W_{,y}^{(1)}(x, y, t) - \varepsilon_{11}^{(1)} \varphi_{,y}^{(1)}(x, y, t) \right]_{y=0} = \left[ e_{11}^{(2)} U_{,y}^{(2)}(x, y, t) + e_{11}^{(2)} V_{,x}^{(2)}(x, y, t) - \varepsilon_{11}^{(2)} \varphi_{,y}^{(2)}(x, y, t) \right]_{y=0} \quad (0.6)$$

$$\left[ c_{44}^{(1)} W_{,y}^{(1)}(x, y, t) + e_{15}^{(1)} \varphi_{,y}^{(1)}(x, y, t) \right]_{y=0} = 0 \quad (0.7)$$

$$\left[ c_{12}^{(2)} U_{,x}^{(2)}(x, y, t) + c_{11}^{(2)} V_{,y}^{(2)}(x, y, t) - e_{11}^{(2)} \varphi_{,x}^{(2)}(x, y, t) \right]_{y=0} = 0 \quad (0.8)$$

$$\left[ c_{11}^{(2)} U_{,y}^{(2)}(x, y, t) + c_{11}^{(2)} V_{,x}^{(2)}(x, y, t) + e_{11}^{(2)} \varphi_{,y}^{(2)}(x, y, t) \right]_{y=0} \quad (0.9)$$

From given schemes of reflection and refraction of electroacoustic wave signals at the non-acoustic contact of the interface of data two piezoelectric media  $y = 0$  (Fig. 1) it is obvious that formations of qualitatively different packets of wave components is possible.

### 3. Reflection and transmission of electro elastic **SH** wave on non-acoustic surface between piezoelectrics of $\bar{6}mm$ and $\bar{6}m2$ classes of hexagonal symmetry

In the case of **SH** electroelastic wave signal is falling to the interface of two piezoelectric solids, the elastic displacement  $W^{(1)}(x, y, t)$  and the accompanying potential of electric field  $\varphi^{(1)}(x, y, t)$  in half-space of  $\bar{6}mm$  piezoelectric have the following form

$$W^{(1)}(x, y, t) = W_0 \cdot \begin{cases} \exp ik_0 \sqrt{1 - \sin^2 \alpha_0} y + \\ \exp -ik_0 \sqrt{1 - \sin^2 \alpha_0} y \end{cases} \exp \left[ ik_0 x \sin \alpha_0 - \omega / k_0 t \right] \quad (0.10)$$

$$\varphi^{(1)}(x, y, t) = e_{15}^{(1)} / \varepsilon_{11}^{(1)} W_0 \cdot \begin{cases} \exp ik_0 \sqrt{1 - \sin^2 \alpha_0} y + \\ \exp -ik_0 \sqrt{1 - \sin^2 \alpha_0} y \end{cases} \exp \left[ ik_0 x \sin \alpha_0 - \omega / k_0 t \right] \quad (0.11)$$

In the  $\bar{6}m2$  piezoelectric half-space the refracted electroacoustic wave will have elastic components as well as of its accompanying potential of electric field

$$U^{(2)}(x, y, t) = \left\{ \begin{aligned} &U_{02} \exp[ik_{2u} x \cdot \sin \beta_u - y \cdot \cos \beta_u - \omega t] + \\ &+ b_u V_{02} \exp[ik_{2v} x \cdot \sin \beta_v - y \cdot \cos \beta_v - \omega t] \end{aligned} \right\} \quad (0.12)$$

$$V^{(2)}(x, y, t) = \left\{ \begin{aligned} &a_v U_{02} \exp[ik_{2u} x \cdot \sin \beta_u - y \cdot \cos \beta_u - \omega t] + \\ &+ V_{02} \exp[ik_{2v} x \cdot \sin \beta_v - y \cdot \cos \beta_v - \omega t] \end{aligned} \right\} \quad (0.13)$$

$$\varphi^{(2)}(x, y, t) = \left\{ \begin{aligned} &a_\varphi U_{02} \exp[ik_{2u} x \cdot \sin \beta_u - y \cdot \cos \beta_u - \omega t] + \\ &+ b_\varphi V_{02} \exp[ik_{2v} x \cdot \sin \beta_v - y \cdot \cos \beta_v - \omega t] \end{aligned} \right\} \quad (0.14)$$

where the amplitude proportional coefficients for each form are bring

$$a_v = 2 \frac{1 + \chi_2^2 - \omega^2/k_{2u}^2 C_{2l}^2 - 1 - g_{61}^{(2)} \cos^2 \beta_u}{g_{61}^{(2)} + g_{12}^{(2)} \sin 2\beta_u}, \quad b_u = \frac{g_{61}^{(2)} + g_{12}^{(2)} \sin \beta_v \cos \beta_v + \omega^2/k_{2v}^2 C_{2l}^2}{1 + \chi_2^2 \cos^2 \beta_v - 1 - g_{61}^{(2)}} \quad (0.15)$$

$$a_\varphi = e_{11}^{(2)} / \varepsilon_{11}^{(2)}, \quad b_\varphi = e_{11}^{(2)} / \varepsilon_{11}^{(2)} b_u \quad (0.16)$$

Putting the expressions (3.3) ÷ (3.5) of elastic displacement components, as well as of its accompanying potential of electric field into boundary conditions of the mechanically free surface (2.8) and (2.9), we obtain the characteristic equation for define the propagation velocities of the refracted **P** and **SV** waves  $C_{2l} = \omega/k_{2u}$  and  $C_{2t} = \omega/k_{2v}$  in a  $\bar{m}2$  piezoelectric half-space

$$a_v b_u - 1 c_{11}^2 1 + \chi_2^2 - a_v b_u - 1 c_{12}^2 1 - \chi_{12}^2 \cdot \operatorname{tg} \beta_u \cdot \operatorname{tg} \beta_v + \\ + c_{11} c_{12} \left[ a_v - b_u 1 + \chi_2^2 1 - \chi_{12}^2 \right] \operatorname{tg} \beta_u + \operatorname{tg} \beta_v = 0 \quad (0.17)$$

From Snell's law, follows the equality of the refraction angles of the electro-elastic **P & SV** wave and incidence angle of the electro-elastic **SH** wave signal

$$\sin \beta_v = C_{2t} / C_{1t} \cdot \sin \alpha_0, \quad \sin \beta_u = C_{2l} / C_{1l} \cdot \sin \alpha_0 \quad (0.18)$$

From the relations (3.11) it can be seen that in the case of a perpendicular falls of the electroelastic **SH** wave signal, the angles of refraction of the electroelastic **P & SV** waves are zero.

Substituting the expressions (3.1) ÷ (3.5) into the boundary conditions for the conjugacy of the electric field (2.5) and (2.6), we obtain the amplitudes for the transformed components of the electroelastic waves of plane deformation.

$$U_{02}(\alpha_0, W_0) = f_u[\sin \alpha_0, \sin \beta_u] \cdot W_0, \quad V_{02}(\alpha_0, W_0) = f_v[\sin \alpha_0, \sin \beta_v] \cdot W_0 \quad (0.19)$$

which satisfy the energy balance equation.

**The work was performed with the support of the State scientific grant "Scientific and Technical Contractual (Thematic) Activity" of Armenia: Project Code: 18T-2C195**

#### REFERENCES

1. Auld B.A., Acoustic Fields and Waves in Solids. Wiley, New York (1973).
2. Biryukov S.V., Gulyaev Y. V., Krylov V., Plessky V., Surface acoustic waves in inhomogeneous media, Springer Series on Wave Phenomena, Vol. 20, 1995, 388.
3. Achenbach J. D., Wave propagation in elastic solids, North Holland, 1973.
4. Brekhovskikh L., Waves in Layered Media 2e, Applied mathematics and mechanics, Elsevier Science, 2012, 520 p.
5. Avetisyan A.S., On the propagation of shear waves in a piezoelectric medium, / Proc. of NAS of Armenia, Mechanics, 1985, Vol. 38, No. 1, pp. 12-19, (in Russian).
6. Avetisyan A.S., Mkrtchyan S.H., The electro elastic Rayleigh waves in the waveguide with an electrically closed or open surfaces, Proc. of NAS of Armenia, Mechanics, 2018, Vol. 71, No. 1, pp. 12-30, (in Russian).

## СЕГНЕТОМАГНЕТИКИ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Гегузина Г.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия, [geguzina@sfedu.ru](mailto:geguzina@sfedu.ru)

Физика сегнетоэлектриков, магнетиков, сегнетомангнетиков (СМ) и мультиферроиков (МФ) является важным разделом физики конденсированного состояния в связи с широким практическим их применением в электронной технике, постоянно диктующей новые требования к их электрофизическим и/или магнитным свойствам. Главными закономерностями, действующими в этой области, были и остаются закономерности [1, 2] взаимосвязей «химический состав» - «атомная структура» - «электрофизические и/или магнитные свойства». Взаимосвязи «элементный состав – атомная структура» как и взаимосвязи «атомная структура – сегнетоэлектрические и магнитные свойства» весьма сложные и неоднозначные. Не все возможные составы образуются в заданной структуре как и не всегда подходящая атомная структура, в которой успешно образовался заданный элементный состав, может дать требуемые свойства. Здесь вступают в силу особенности атомов элементов и их соотношения в составе соединения, важны и особенности технологии его приготовления. Энергетические характеристики и особенности ближних и дальних межатомных взаимодействий в атомной структуре при наличии некоторых элементов в химическом составе здесь тоже играют немалую роль.

Для достижения функциональности рассматриваемых материалов многообещающим подходом к их получению являются попытки комбинирования в них различных по природе физических свойств в одной системе атомов одновременно как сегнетоэлектрических (СЭ), так и ферромагнитных (ФМ) или антиферромагнитных (АФМ) свойств. Такие исследования стартовали ещё в 60-е годы прошлого столетия. С тех пор опубликованы тысячи посвященных приготовлению новых СМ и твёрдых растворов на их основе экспериментальных работ и посвященных анализу полученных результатов теоретических работ. При поиске соединений, в которых могут сосуществовать такие две разные ипостаси физических свойств, в основном, делался акцент на исследование семейств соединений, уже давших представителей, обладающих СЭ или АСЭ свойствами, лидером среди которых было и остаётся [1, 3] семейство сложных оксидов со структурой перовскита (ОСП), простейшими из которых являются соединения состава  $ABO_3$ , более сложными – тройные ОСП  $AB_{\beta_1}^1 B_{\beta_2}^2 O_3$  или  $A_{\alpha_1}^1 A_{\alpha_2}^2 BO_3$ , а также ТР на их основе. Некоторые известные перовскиты как с СЭ фазовыми переходами (ФП), так и с магнитными ФП представлены (табл.) с соответствующими температурами.

Сегнетомангнетики имеют как СЭ или АСЭ свойства ниже температур,  $T_C$ , СЭ фазовых переходов (ФП), так и ФМ или АФМ свойства – ниже температур  $T_N$  магнитных ФП. Разница этих температур играет существенную роль, и для функционирования СМ или МФ следовало бы эти температуры максимально сблизить, причём повысив хотя бы до комнатной температуры, потому что магнитные свойства проявляются, в основном, при температурах ниже, чем СЭ свойства. Эта задача сложная, если вообще её возможно решить. Все признанные СЭ перовскиты, содержащие в своем составе ионы таких переходных металлов как  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $W^{6+}$ , имеют пустую  $d$ -оболочку, но не все они СЭ. Таким образом, отсутствие  $d$ -электронов является необходимым, но далеко не достаточным условием для возникновения СЭ состояния, но как только имеется один (или более) действительный  $d$ -электрон на  $d$ -оболочке атомов в составе, перовскиты могут быть магнитными, но при этом не будут СЭ. Сильного магнетизма можно достичь для частично заполненной внутренней оболочки атома на  $d$ - или  $f$ -уровне в составе. Таким образом, чтобы обойти некоторые принципиальные и технологические сложности приготовления индивидуального СМ, создаются [4 - 6] СМ ТР между сегнетоэлектриками и магнетиками в надежде сблизить и повысить температуры их ФП.



Главной особенностью упругой модели структуры перовскита [1, 8] является предположение о том, длины межатомных связей  $A-O$  и  $B-O$  в реальном ОСП,  $L_{AO}$ , могут значительно отличаться (по нашим оценкам до ~25 %) от длин ненапряжённых (свободных) межатомных связей. При вхождении атома  $A$  и  $B$  в решетку сложного соединения, они неизбежно напрягаются. Напряженность межатомной связи  $A-O$  определяется как её относительная деформация:  $\delta_{AO} = (L_{AO} - L_{AO}^0) / L_{AO}^0$ , причём величину  $L_{AO}^0$  можно определить из расчётного или экспериментального параметра перовскитовой ячейки. Ошибка в определении теоретического параметра перовскитовой ячейки, а, следовательно, и межатомных расстояний не превышает 1 %. Величины  $L_{AO}^0$  для всех возможных атомов  $A$  и  $B$  определены и табулированы.

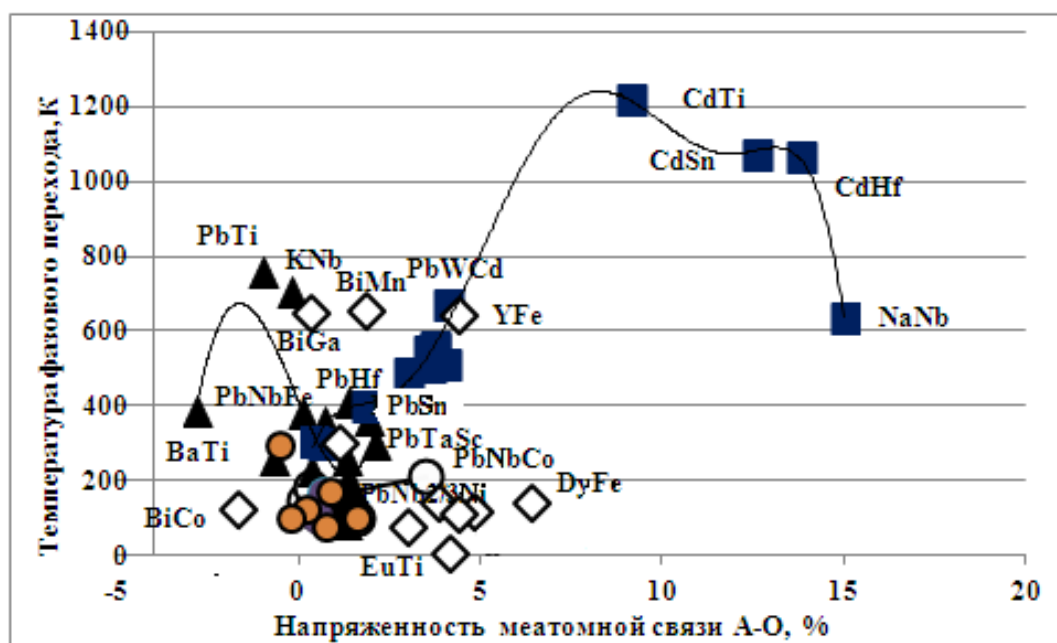


Рисунок 2 - Общая диаграмма для двойных и тройных ОСП: сегнетоэлектриков (черные треугольники); антисегнетоэлектриков (темные квадраты), а также для двойных мультиферроиков (белые ромбы) и для тройных мультиферроиков: белые большие кружки - АФМ и более темные кружки – ферримагнетики (ФИМ), черные кружки ФМ перекрыты значками СЭ и ФИМ

Для двойных и тройных сегнетомагнетиков нанесены температуры их магнитных ФП на отдельные диаграммы (рис. 1) и на общую диаграмму ( $\delta_{AO}$ ,  $T_{фп}$ ) (рис. 2). Получилось, что основные сегнетомагнетики составов типа  $R^W B^W O_3$  со структурой перовскита распределились по напряжённости межатомной связи  $A-O$  в интервале  $\delta_{AO} = -2...6$  % (см. рис. 1 и 2) в то время как основные СМ тройные составы поместились в более узком интервале  $\delta_{AO} = -2...3,7$  %. На совместной диаграмме более тёмные ромбики ферромагнетиков, у которых наблюдались ФМ ФП, находятся в нижней части диаграммы, а температуры АФМ ФП, в основном, выше, чем у ФМ, и все они накладываются на область СЭ и частично на область АСЭ ОСП. Таким образом, их можно комбинировать в различные системы твёрдых растворов, сближая температуры разных ФП.

**Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проект № 3.6439.2017/8.9.**



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фесенко Е.Г. Структура перовскита и сегнетоэлектричество. М.: «Атомиздат». 1972.
2. Гегузина Г.А. .Физические основы приборостроения. – 2018. Т. 7, № 2. С. 61-71.
3. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: «Наука», 1985.
4. Palkar V.R., Kundaliya S.K., Malik S.K, and Bhattacharya S. Phys. Rev. B. -2004. V. 69. P. 212102.
5. Raevski I.P., Titov V.V., Laguta V.V. et al. Ferroelectrics. 2015. V. 475. P. 20-30.
6. Raevski I.P., Titov V.V., Malitskaya M.V. et al. J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 6459 – 6466.
7. Гегузина Г.А. Физические основы приборостроения. 2018. Т. 7. № 3. С. 72-79.
8. Сахненко В.П., Фесенко Е.Г., Шуваев А.Т. и др. Кристаллография. 1972. Т. 17. № 2. 316-322.

## **NOVEL FUNCTIONAL MATERIALS VIA CONVERSION POLYMORPHISM OF HIGH-PRESSURE STABILIZED $ABO_3$ PHASES**

**Salak A.N.<sup>1</sup>, Khalyavin D.D.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Department of Materials and Ceramics Engineering and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal, [salak@ua.pt](mailto:salak@ua.pt)*

<sup>2</sup> *ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Oxford, Didcot, UK, [dmitry.khalyavin@stfc.ac.uk](mailto:dmitry.khalyavin@stfc.ac.uk)*

Many solid phases, which are at equilibrium under high pressure and high temperature, can be quenched to ambient conditions, where they remain kinetically stable (usually referred to as the metastable phases). Very often, these phases represent new structural polymorphs with useful and unique properties. This method, known as high-pressure synthesis, therefore, is used to obtain novel materials with improved functionalities. The method is particularly effective to stabilize the compact structures like the perovskite one. Indeed, with the application of high-pressure synthesis, the family of perovskite materials has been substantially extended.<sup>1,2</sup> Organic and inorganic compounds with the perovskite structure are known to host many fascinating physical phenomena, such as high-temperature superconductivity, metal–insulator transition, ferroelectricity, multiferroic and photovoltaic properties. The flexibility of the perovskite structure to accommodate different cations and anions provides an excellent playground to design materials with controlled properties. This is particularly important to develop new multiferroics – materials that combine both ferroelectric and magnetic degrees of freedom with a prototype example of  $\text{BiFeO}_3$ . Using different doping/substitution strategies many multiferroics with promising characteristics have been derived from  $\text{BiFeO}_3$ . Regarding the Fe-site substitutions, the relative amounts of dopant necessary to change the  $R3c$  structure of the parent compound can only be incorporated into the lattice under high-pressure.

We report on systematic study of the transformations of perovskite phases and their magnetic properties in the  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Sc}_y\text{O}_3$  series. For the compositions with  $y \geq 0.2$ , the perovskite phases can only be stabilized under high-pressure conditions.<sup>3</sup> The metastable phases were subject to post-synthesis thermal treatment. We observed a set of annealing-stimulated irreversible phase transformations between the different metastable perovskite phases. In the range of compositions with  $y$  close to 0.3, an annealing of the as-prepared  $\text{PbZrO}_3$ -related  $Pnma$  phase leads to irreversible transformation into a rhombohedral  $R3c$  polymorph with a very unusual collinear magnetic ground state. In the vicinity of  $y \sim 0.5$ , the conversion of the metastable phases occurs through two irreversible transitions:  $Pnma \rightarrow R3c$  upon heating followed by  $R3c \rightarrow Im\bar{a}2$  upon cooling. The  $Im\bar{a}2$  polymorph is a rare example of a canted ferroelectric structure. When  $y \geq 0.7$ , an annealing induces a crossover from the as-prepared monoclinic  $C2/c$  phase to a polymorph with a new type of the orthorhombic structure,  $Pnma$  (II).

Based on *in situ* temperature XRD study, phase diagrams of as-prepared compositions of the  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Sc}_y\text{O}_3$  system on both heating and cooling were plotted. Except for two narrow regions ( $y \leq 0.25$ ) and ( $0.55 < y < 0.65$ ), the temperature-composition phase fields are essentially different. The top part of the diagram (Figure 1a) indicates the irreversible transitions (both complete and incomplete), while the transitions shown in the bottom part (Figure 1b) are all reversible. A remarkable feature is that the pattern of the phase diagram depends on the maximum annealing temperature. This implies that by means of controlled annealing, materials with different combinations of the perovskite phases can be obtained.

The phase diagrams shown in Figure 1 reveal three compositional ranges in the  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Sc}_y\text{O}_3$  system, which convert into three distinct polymorphs,  $R3c$ ,  $Ima2$  and  $Pnma$  (II).

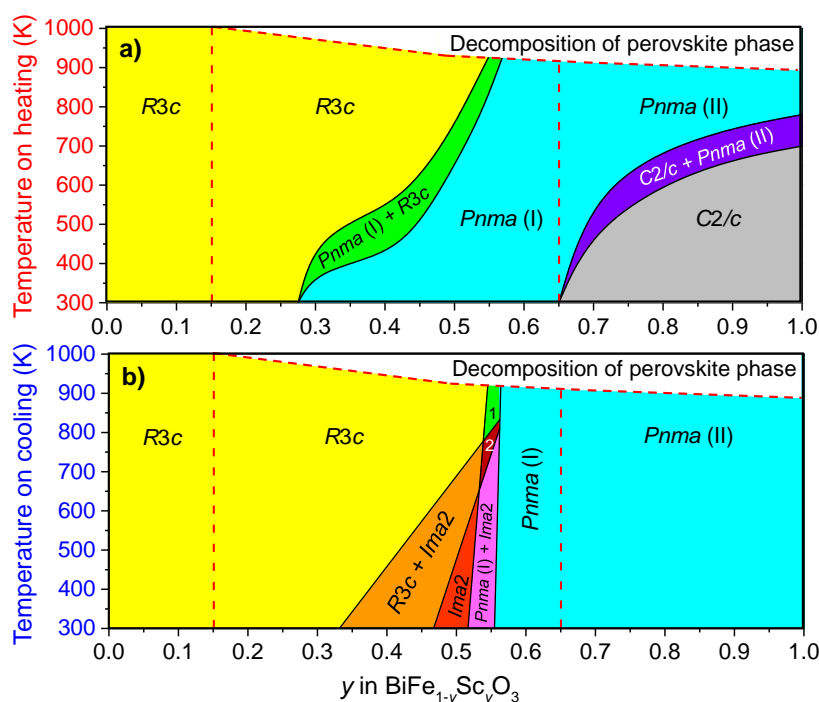


Figure 1 - State diagram of the perovskite phases of the  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Sc}_y\text{O}_3$  series upon heating to their temperature stability limit (top panel, a) and upon subsequent cooling (bottom panel, b). The areas marked as 1 and 2 correspond to the  $Pnma$  (I)+ $R3c$  phase mixture and the  $Pnma$  (I) +  $R3c$ + $Ima2$  phase mixture, respectively<sup>4</sup>.

In the previous observations of irreversible behaviour upon annealing in other high-pressure stabilized systems, the transformations occurred between the known phases, which were neighbours in the corresponding composition-temperature phase diagrams. It should be stressed that the phase diagram of the  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Sc}_y\text{O}_3$  system (Figure 1) contains two new phases, namely  $Ima2$  and  $Pnma$  (II)<sup>4</sup>, which have no stability ranges at ambient conditions in the as-prepared compounds with any Fe-to-Sc ratio. The only way to obtain these phases is a conversion from the high-pressure stabilised ones.

We refer the annealing-stimulated irreversible transformations as *conversion polymorphism*<sup>4</sup> and demonstrate that this is a rather general phenomenon, which has been likely overlooked in many other metastable phases.

**The work was supported by project TUMOCS – Tuneable Multiferroics Based on Oxygen Octahedral Structures. This project has received funding from the European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 645660.**

#### REFERENCES

1. J.B. Goodenough, J.A. Kafalas and J.M. Longo in High-Pressure Synthesis, in *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, ed. P. Hagenmuller, Academic Press, New York, 1972, ch. 1.
2. R.H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press, Thunder Bay, Ontario, 2002.
3. A.N. Salak, D.D. Khalyavin, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, N.M. Olekhovich, A.D. Shilin and V.V. Rubanik, *J. Solid State Chem.*, 2017, 247, 90.
4. D.D. Khalyavin, A.N. Salak, E.L. Fertman, O.V. Kotlyar, E. Eardley, N.M. Olekhovich, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, A.V. Fedorchenko, V.A. Desnenko, P. Manuel, L. Ding, E. Čižmár and A. Feher, *Chem. Commun.*, 2019, 55, 4683.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $MnNi_{1-x}Ti_xGe$  ( $0,00 \leq x \leq 0,20$ )

Римский Г.С., Магонов С.Н., Янушкевич К.И.

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, [rimskiy@physics.by](mailto:rimskiy@physics.by)

**Введение.** Вещества, обладающие магнитными фазовыми превращениями, сопровождающиеся фазовыми переходами в кристаллической структуре, представляют интерес не только для фундаментальной науки, но и возможностью их практического применения. В результате сильной взаимосвязи магнитной и кристаллической подсистем возможно управление фазовыми переходами с помощью магнитного поля, температуры или давления, а также наблюдение ряда важных для практического применения эффектов: магнитострикции, магнитосопротивления, магнитокалорического эффекта, индуцированного внешним воздействием эффекта памяти формы и др. К таким материалам относится и группа полугейслеровых сплавов на основе  $MnNiGe$ .

**Методы эксперимента.** Поликристаллических порошки  $MnNi_{1-x}Ti_xGe$  синтезированы методом сплавления твердофазных реакций исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления. Шихта с соответственным соотношением исходных компонентов медленно разогревалась до температуры 1200K, гомогенизировалась в течение 3 дней и медленно охлаждалась до комнатной температуры. Фазовый состав и параметры элементарной кристаллической ячейки составов определены с использованием рентгеновского  $CuK\alpha$ -излучения при комнатной температуре. Температурные зависимости удельной намагниченности и восприимчивости изучены пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл в интервале температур  $80 \leq T \leq 500K$ .

**Результаты эксперимента.** На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов твердых растворов  $MnNi_{1-x}Ti_xGe$  в диапазоне углов  $2\theta \leq 90^\circ$ .

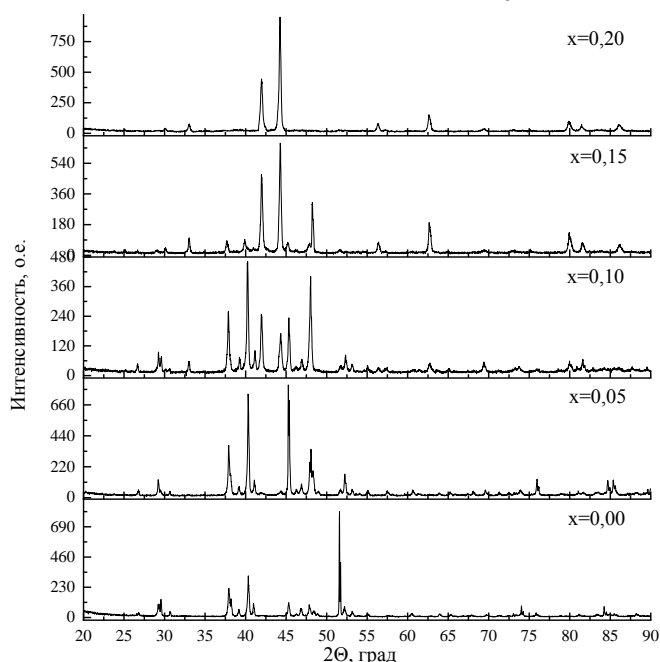


Рисунок 1 – Рентгенограммы порошков образцов  $MnNi_{1-x}Ti_xGe$  в интервале концентраций  $0,00 \leq x \leq 0,20$

Установлено, что все рефлексы на рентгенограммах порошков  $MnNi_{1-x}Ti_xGe$  в интервале  $0,00 \leq x \leq 0,05$  индицируются на основе ортогональной кристаллографической структурой типа  $NiTiSi$  пространственной группы  $Pnma$ , дальше от 0,10 до 0,15 идут двухфазные образцы и от 0,20 проявляется гексагональная кристаллографическая структура типа  $Ni_2In$  пространственной группы  $P6_3/mmc$ .

Таблица 1 - Численные значения параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$ , величины объемов элементарных ячеек  $V$  и рентгеновская плотность  $\rho_{\text{рен}}$  порошков  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ge}$

$x$	$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$V, 10^{-2} \text{нм}^3$	$\rho_{\text{рен}} (\text{г/см}^3)$
0,00	0,605	0,376	0,709	16,128	7,670
0,05	0,605	0,376	0,709	16,137	7,643
0,20	0,410	-	0,535	7,753	7,885

На рисунках 2 представлены температурные зависимости удельной намагниченности составов  $0,00 \leq x \leq 0,20$ .

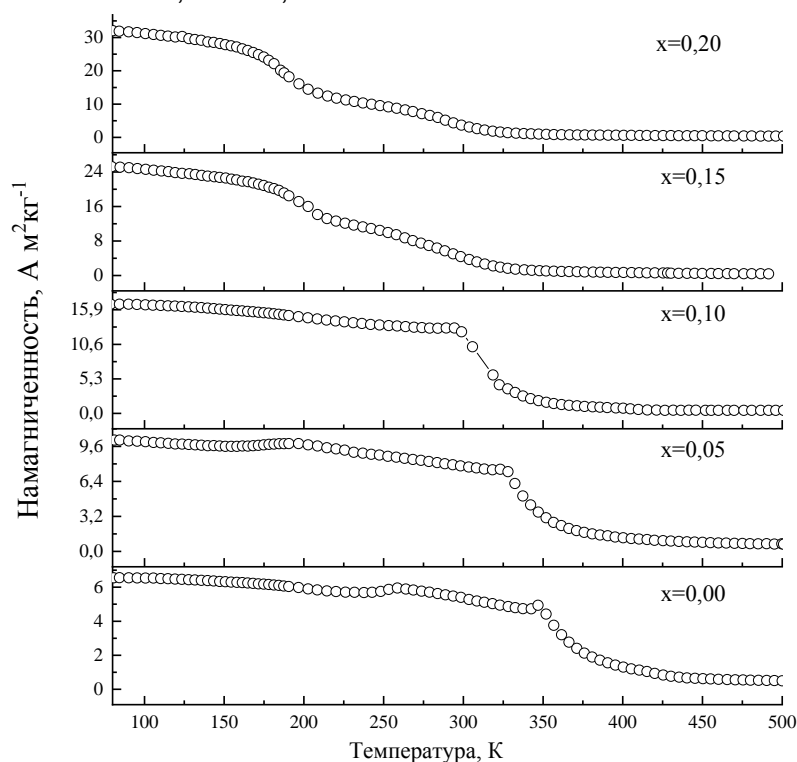


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной намагниченности образцов  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ge}$  при нагреве в магнитном поле 0,86 Тл.

Величины удельной намагниченности при 80К, температуры разрушения упорядоченного магнитного состояния твердых растворов  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ge}$  представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения намагниченности при 80К, температуры разрушения упорядоченного магнитного состояния

$x$	$\sigma_{80\text{К}}, \text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	$T, \text{К}$
0,00	6,54	356
0,05	10,18	323
0,10	16,75	265
0,15	25,11	
0,20	32,02	

**Выводы:** Определены сингония, пространственная группа, параметры и объём элементарной ячейки однофазных образцов, а также температура Кюри.

## EXCHANGE BIAS PHENOMENON DRIVEN BY SPONTANEOUS PHASE SEPARATION IN MAGNETIC PEROVSKITES

Fertman E.L.<sup>1</sup>, Fedorchenko A.V.<sup>1</sup>, Salak A.N.<sup>2</sup>, Shvartsman V.V.<sup>3</sup>, Khalyavin D.D.<sup>4</sup><sup>1</sup> B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NASU, Kharkiv, Ukraine, [efertman@gmail.com](mailto:efertman@gmail.com)<sup>2</sup> Department of Materials and Ceramics Engineering, University of Aveiro, Aveiro, Portugal<sup>3</sup> Institute for Materials Science & CENIDE, University of Duisburg-Essen, Essen, Germany<sup>4</sup> ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxfordshire, United Kingdom

Exchange interaction at an interface between different magnetic phases, for example, the antiferromagnetic (AFM) and ferromagnetic (FM) ones, causes additional unidirectional anisotropy of the magnetization. It leads to an important phenomenon called exchange bias (EB) [1]. The phenomenon manifests itself as a shift of a magnetic hysteresis loop along the magnetic field axis for a system cooled down in an external magnetic field below the magnetic ordering temperatures (Fig. 1). The EB phenomenon is widely studied because of its importance in spintronic applications. The majority of experimental works in this field is focused on investigations of specially prepared systems, such as thin films composed of coupled FM and AFM layers. However, the EB effect is observed not only in the composite films, but also in bulk systems with spontaneous phase segregation. At high temperatures such compounds exist as single-phase systems and become phase-segregated (that is, composed of coexisting different magnetic phases) at low temperatures.

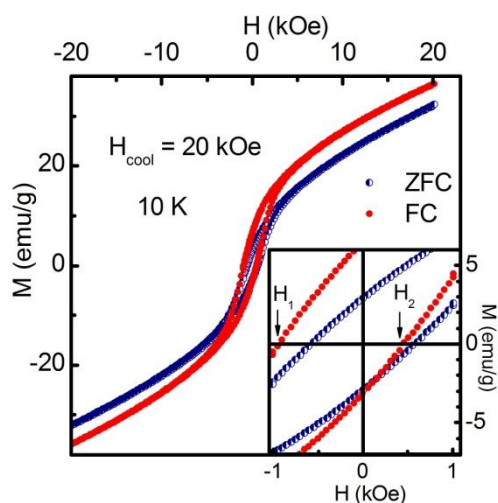


Figure 1 - Hysteresis loops of the total magnetization for  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  at 10 K measured after zero-field-cooling and field-cooling ( $H_{\text{cool}} = 20$  kOe). Inset: an enlarged view of the central region.

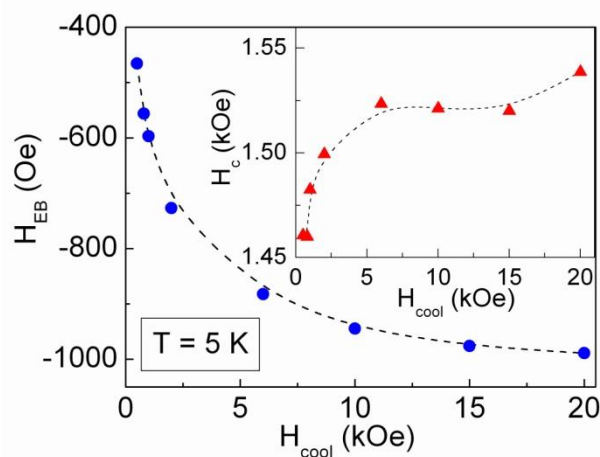


Figure 2 - Cooling field dependence of the exchange bias field  $H_{\text{EB}}(H_{\text{cool}})$  at 5 K for  $\text{BiFe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ . The lines between points are guides to the eye. Inset: a cooling field dependence of the coercive field  $H_c(H_{\text{cool}})$ .

We report on the EB effect in perovskite compounds  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  and  $\text{BiFe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ . The former is the colossal magnetoresistive material [2], while the latter is the metastable multiferroics that exists in two polymorph modifications [3]. In both compounds the observed effect is associated with spontaneous magnetic phase segregation upon cooling below the magnetic phase transition temperatures. Also in both cases, the exchange bias effect exhibits a strong dependence on temperature and cooling magnetic field (Fig. 2) which is associated with the evolution of the magnetic phase segregated structure.

The effect found in these magnetic perovskites is promising for the application in electronics as it is large enough and can be tuned by the cooling magnetic field and temperature.

**This work was supported by the TUMOCS project (EU Horizon 2020 grant No. 645660).**

#### REFERENCES

1. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102** (1956) 1413.
2. E. Fertman, S. Dolya, V. Desnenko, L.A. Pozhar, M. Kajňaková, A. Feher, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 203906.
3. D.D. Khalyavin, A.N. Salak, N.M. Olekhovich, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, P. Manuel, I.P. Raevski, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 174414.

## MONOCLINIC-ORTHORHOMBIC PHASE TRANSITION IN THE METASTABLE $\text{BiCr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ( $x=0, 0.1$ ) PEROVSKITES

Cardoso J.P.<sup>1\*</sup>, Delmonte D.<sup>2</sup>, Gilioli E.<sup>2</sup>, Shvartsman V.V.<sup>3</sup>, Vieira J.M.<sup>1</sup>, Salak A.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials and Ceramics Engineering and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal, [joapcardoso@ua.pt](mailto:joapcardoso@ua.pt)

<sup>2</sup>Institute of Materials for Electronics and Magnetism, Parma, Italy

<sup>3</sup>Institute for Materials Science and CENIDE – Center for Nanointegration Duisburg-Essen, University of Duisburg-Essen, Essen, Germany

Some compositions with the general chemical formula  $\text{ABO}_3$ , which do not exist as single phases at normal pressure or crystallize into less compact structural polymorphs, can be stabilized in perovskite structure under high pressure and high temperature and then quenched to ambient conditions. A number of perovskite phases with new configurations of properties have been produced using high-pressure synthesis. Among those, perovskite-multiferroics i.e., phases that combine at least two of the three phenomena, ferroelectricity, ferroelasticity and/or ferromagnetism are particularly interesting. Perovskite bismuth chromate ( $\text{BiCrO}_3$ ) is a notable case. Since the first reported high-pressure synthesis in 1968<sup>1</sup>,  $\text{BiCrO}_3$  continues to be attractive for studies of the crystal structure and magnetic behaviour<sup>2,3</sup>.  $\text{BiCrO}_3$  exhibits a reversible phase transition from the monoclinic  $C2/c$  phase (resultant from high-pressure synthesis) to the nonpolar orthorhombic  $Pnma$  phase upon annealing above  $\sim 410$  K<sup>4,5</sup>.

Here we report on a comparative study of this phase transition in  $\text{BiCrO}_3$  and  $\text{BiCr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$ . The interest in the  $\text{BiCr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  system has arisen from the recent studies of  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BiScO}_3$  solid solutions, where the metastable perovskite phases were obtained using the high-pressure synthesis method<sup>6,7</sup>. Temperature-induced reversible and irreversible transitions between the metastable phases have been revealed. Annealing-stimulated irreversible transformation known as *conversion polymorphism*<sup>7</sup> is believed to occur on other  $\text{ABO}_3$  systems. Due to a considerable size difference between  $\text{Cr}^{3+}$  by  $\text{Sc}^{3+}$ , 10 mol% substitution of chromium by scandium was expected to result in structural changes without destroying the long-range magnetic order.

The compositions  $\text{BiCr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  with  $x=0$  and  $0.1$  were produced *via* the high-pressure synthesis. The samples were characterized using *in situ* x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy combined with energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDS) as well as atomic and piezoresponse force microscopy (AFM-PFM). The obtained diffraction data were refined by the Rietveld method using the FULLPROF suite<sup>8</sup> in the profile matching mode.

The as-prepared phases of both compositions were found to be monoclinic  $C2/c$  at room temperature with the unit cell volume of  $\text{BiCr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$  larger by about 0.8% than that of  $\text{BiCrO}_3$ . In agreement with the literature data<sup>1,9</sup>, the reversible  $C2/c - Pnma$  phase transition in  $\text{BiCrO}_3$  was observed between 410 and 420 K, whereas for  $\text{BiCr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$  the same transition occurred in the range of 470-520 K (Figure 1). In both perovskites, the transition to the orthorhombic phase was accompanied by a considerable drop in the primitive perovskite unit cell volume.

Preliminary *in situ* AFM-PFM study of  $\text{BiCrO}_3$  suggested that low-temperature (below 473 K) annealing is likely to result in some irreversible changes in the microstructure. Therefore, a piece of the as-prepared  $\text{BiCrO}_3$  ceramics was step-by-step annealed at 373, 423, 448 and 473 K with the dwell time of 2 h followed by *ex situ* SEM observations of the same surface area. Microstructure of the ceramic surface after annealing at two particular temperatures below and above the structural transition is presented in Figure 2. (No noticeable difference between the microstructure images of the as-prepared sample and that after 2-h annealing at 373 K has been detected).



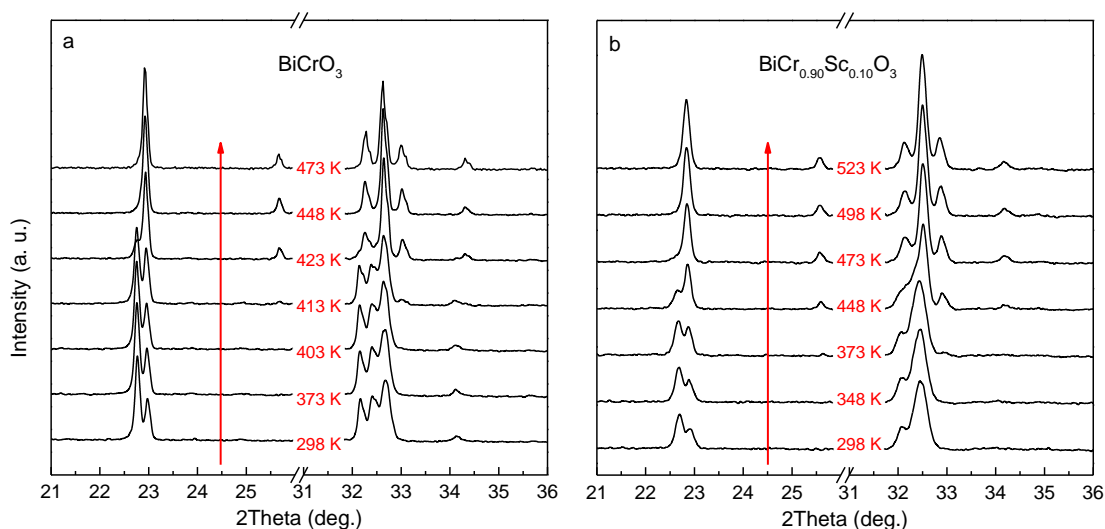


Figure 1 - The most representative ranges of the XRD patterns of the as-prepared perovskite phases of  $\text{BiCrO}_3$  (a) and  $\text{BiCr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$  (b) upon heating to 623 K.

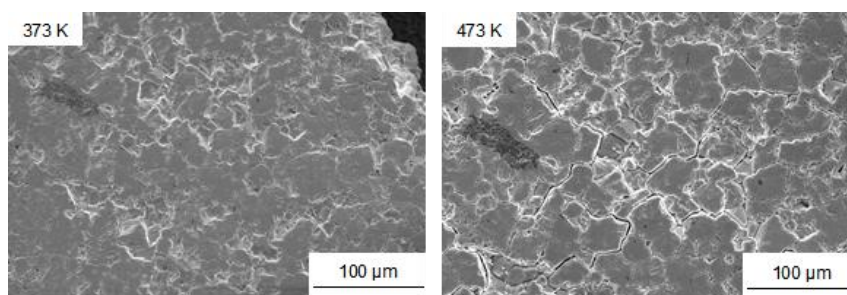


Figure 2 - SEM images of the  $\text{BiCrO}_3$  ceramic surface after 2-h annealing at 373 K (left) and at 473 K (right).

One can see from Figure 2 that the annealing of the  $\text{BiCrO}_3$  sample at temperature above the  $C2/c - Pnma$  phase transition resulted in formation of intergranular cracks. Such cracks were observed to spread progressively with increasing the annealing temperature to 473 K.

The full width at half maximum (FWHM) of the (020) diffraction reflections in the XRD patterns recorded *ex situ* after each annealing step was calculated (Figure 3).

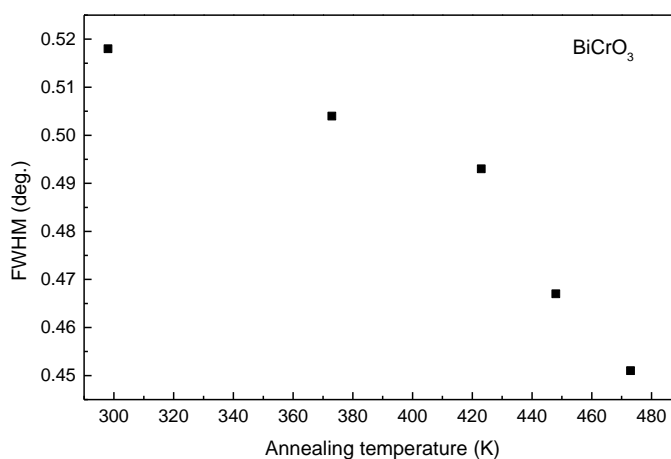


Figure 3 - The full width at half maximum (FWHM) of the (020) diffraction reflection of  $\text{BiCrO}_3$  as a function of the annealing temperature.

The metastable phases obtained by quenching after high-pressure synthesis are under mechanical stress, that is likely inhomogeneous. The observed dependence of the FWHM

value on the annealing temperature reflects the relief of the internal stress. It is seen from Figure 3 that the decrement of the FWHM value with the annealing temperature noticeably decreases after 423 K. In the relatively large grains of the sample annealed in the range of 423-473 K, some intra-granular cracks were detected (Figure 4).

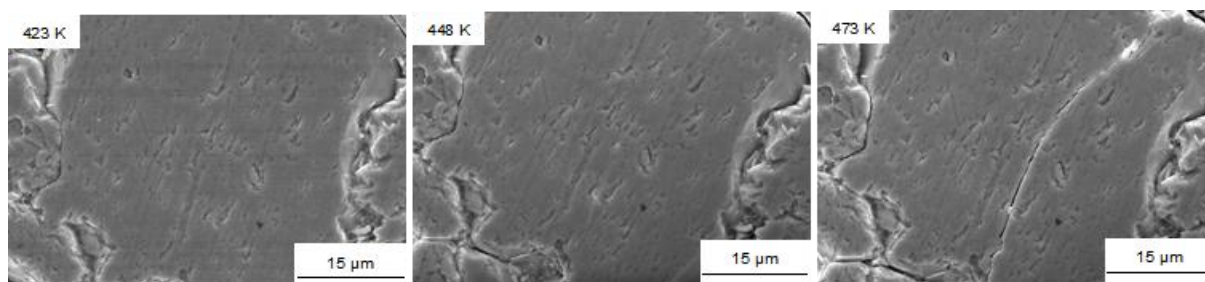


Figure 4 - SEM images of the fragment of a large grain (~ 40 μm wide) of the BiCrO<sub>3</sub> sample annealed at different temperatures. Notice the intra-granular crack occurred after annealing at 473 K.

We associate the observed cracks formation with the considerable change of the unit cell volume at the *C2/c* – *Pnma* phase transition, which is -1.26% and -2.2% for BiCrO<sub>3</sub> and BiCr<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>, respectively.

**J.P. Cardoso acknowledges financial support of CICECO – Aveiro Institute of Materials through an individual BI-M grant. The research performed in University of Aveiro was developed within the scope of the project CICECO – Aveiro Institute of Materials, FCT Ref. UID/CTM/50011/2019, financed by national funds through the FCT/MCTES.**

#### REFERENCES

- 1 F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono and S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, 25, 1553–1558.
- 2 A. A. Belik, N. Tsujii, H. Suzuki and E. Takayama-muromachi, 2007, 46, 1–9.
- 3 C. Goujon, C. Darie, M. Bacia, H. Klein, L. Ortega and P. Bordet, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2008, 121, 2–8.
- 4 A. A. Belik, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2015, 16, 1–8.
- 5 A. A. Belik, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 12348–12356.
- 6 A. N. Salak, D. D. Khalyavin, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, N. M. Olekhovich, A. D. Shilin and V. V. Rubanik, *J. Solid State Chem.*, 2017, 247, 90–96.
- 7 D. D. Khalyavin, A. N. Salak, E. L. Fertman, O. V. Kotlyar, E. Eardley, N. M. Olekhovich, A. V. Pushkarev, Y. V. Radyush, A. V. Fedorchenko, V. A. Desnenko, P. Manuel, L. Ding, E. Čížmár and A. Feher, *Chem. Commun.*, 2019, 55, 4683–4686.
- 8 J. R. Carvajal, *Comm. Powder Diffr. (IUCr), Newsl.*, 2001, 26, 12–19.
- 9 S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *Solid State Ionics*, 2004, 172, 557–559.

## INFLUENCE OF ULTRASOUNDIC MECHANOACTIVATION ON MAGNETOELECTRIC EFFECT IN MULTIFERROIC COMPOSITES OF LEAD ZIRCONATE TITANATE AND NICKEL FERRITE

V.M. Laletin, V.V. Rubanik, V.V. Rubanik jr., A.D. Shilin, N.N. Poddubnaya

*Institute of Technical Acoustics of National Academy of Sciences of Belarus,  
Vitebsk, Belarus*

*Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Belarus*

*\*e-mail: [poddubnaya.n@rambler.ru](mailto:poddubnaya.n@rambler.ru)*

The results of magnetoelectric effect (ME) measurements of bulk multiferroic composites based on piezoceramics of lead zirconate titanate PZT-23 and modified nickel ferrite  $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$  are presented. It is shown that the use of ultrasonic mechanoactivation of powders leads to milling of the initial components, improving the dispersion composition. The distribution of piezoelectric and ferrite particles become more uniform in the mixture which is accompanied by an increase in the contact area of the two phases and allows increasing the ME response of bulk composites to 15%.

**Materials and research methods.** The object of study was the bulk composite consisting of 50 wt.% PZTS-23 powder and 50 wt.% modified nickel ferrite  $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$ . The initial components have been chosen due to the following reasons. Industrial ceramics PZT-23 has good dielectric and piezoelectric properties. High conductivity of ferrite in the composite leads to deterioration of the sample polarization. Therefore, to improve the polarization and obtain higher values of the ME effect the modified nickel ferrite  $\text{NiFe}_{1.9}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$  possessing conductivity at room temperature of  $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$  was used as the magnetic phase.

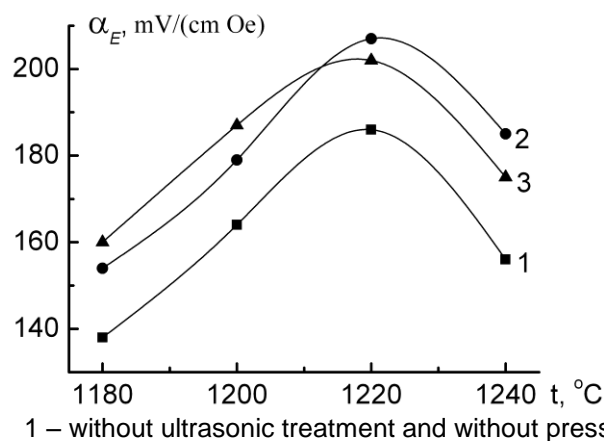
The powder was prepared by wet milling for 60 minutes (mode 1). The mechanical activation of powder materials was carried out by applying ultrasonic vibrations at normal atmospheric pressure (mode 2) and at a pressure of 0.2 MPa (mode 3). The ultrasonic generator UZG 1-1 at frequency of 18 kHz and the magnetostrictive transducer PMS 1-1 were used as the source of ultrasonic vibrations.

The obtained powders were molded at a static pressure of 200 MPa and sintered in a crucible containing lead for two hours at temperatures of 1180°C, 1200°C, 1220°C, 1240°C. The cooling rate did not exceed 30°C/hour. The polarization of the materials was carried out at a temperature of 80°C for four hours in an electric field of 4 kV/mm, which increases to 5 kV/mm upon cooling. The samples in a disc form of 9 mm diameter and 1 mm thick were prepared. A method based on measuring the voltage that occurs on a sample when alternating and slowly bias magnetic fields are applied to it was used to study the ME effect. The amplitude of the alternating magnetic field was 80 A/m at a frequency of 1 kHz.

The voltage ME coefficient ( $\alpha_E$ ) was determined based on the sample thickness ( $h$ ), voltage value ( $dV$ ), and alternating magnetic field strength ( $dH$ ):  $\alpha_E = dV/(h \cdot dH)$ .

**Results and discussion.** The study of the influence of sintering temperature and processing modes on the ME coefficient (Figure 1) showed that with an increase in the sintering temperature from 1180 to 1220°C, an increase in the ME signal is observed. The ME coefficient has a maximum value at a sintering temperature of 1220°C, and decreases with a further increase in temperature. Such behavior is common to all samples.

The samples obtained by ceramic technology have a ME coefficient that is equal to 185 mV/(cm·Oe). The maximum ME coefficient, reaching 207 mV/(cm·Oe), was obtained on the samples made of ultrasound-activated powder at atmospheric pressure. The ME coefficient value is equal to 202 mV/(cm·Oe) for the samples obtained from the ultrasound-activated powder under pressure.



1 – without ultrasonic treatment and without pressure,  
 2 – with ultrasonic treatment, without pressure, 3 – with ultrasonic treatment and with pressure.  
 Figure 1 – Dependence of the ME coefficient on the sintering temperature of composite.

The analysis of the particle size distribution of the powders showed that ultrasonic treatment leads to a decrease in the average particle size. The high proportion of particles of small size is observed for powders subjected to ultrasonic treatment without pressure; the particle size distribution is wider than that of ultrasound-activated powders with additional pressure. The ultrasonic exposure treatment with pressure leads to an increase in the average particle size in the powder.

This is due to the aggregation of particles with a size of less than 5  $\mu\text{m}$  and the growth of the proportion of particles with a size of 5 to 10  $\mu\text{m}$  in the total volume of the powder. At the same time, the proportion of particles larger than 25  $\mu\text{m}$  is reduced. In addition, it was possible to obtain a uniform phase distribution in the powder due to the application of ultrasonic mechanoactivation. According to [1], the uniform shape of the particles and the increase in the number of particles of smaller sizes allows one to decrease the defectiveness of ceramic microstructure by means of better fluidity of powder and, as a consequence, the quality of particle packing in the ceramic powder pressing process. This fact suggests that the ultrasonic mechanoactivation of the powder provides the improvement in the structure of the synthesized ceramics, as a result of which the ME coefficient increases. It is known that the sintering is accompanied not only by the increase in density of the ceramic material, but also by cross-doping of the initial phases. The increase in density leads to an increase in the ME coefficient, and cross-doping to a decrease in it. The action of these two mechanisms determines the existence of its optimum sintering temperature of the composite material [2] and explains the shift of curve 3 towards lower temperatures compared to curve 2.

**Conclusion.** The use of ultrasonic mechanoactivation of powders allows us to increase the ME coefficient value of bulk composites up to 15% due to more homogeneous structure of the composite and an increase in the contact area between the phases.

#### REFERENCES.

1. Lin J., Duh J. Coprecipitation and hydrothermal synthesis of ultrafine 5.5 mol.%  $\text{CeO}_2$ –mol%  $\text{YO}_{1.5}$ –  $\text{ZrO}_2$  powders // J. Amer. Ceram. Soc, 1997. V. 80. №1. P. 92 – 98.
2. Laletin, V.M., Rubanik, V.V. Influence of ultrasonic mechanoactivation on magnetoelectric effect in multiferroic composites // Mezhdunarodnaia konferentsiia "Tekhnicheskaja akustika razrabotki problemy perspektivy", VSTU, 2015. P. 230 – 232 (in Russian).

DOI: 10.26201/ISSP.2019.45.557/MFerro.44

## **LOCAL VERSUS LONG-RANGE STRUCTURE IN LEAD ZIRCONATE-TITANATE**

**A.M. Glazer**

*Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford, OX1 3PU, UK & Department of Physics,  
Warwick University, Coventry CV4 7AL, UK*

Lead zirconate-titanate ceramic (PZT) is the most commonly used piezoelectric material worldwide. Despite this, the origin of the high piezoactivity has been a matter of discussion for around 50 years. Although this problem has still not been solved fully, careful studies of the local and long-range crystal structures using both neutron and X-ray diffraction has begun to reveal just how complex this material actually is. Work over the last few years is now giving more insight into the link between the properties of PZT and its atomic arrangements.

## **MICROWAVE AND THZ CHARACTERIZATION OF CERAMICS**

D.Jablonskas, S.Svirskas, S.Balciunas, J.Macutkevici, S.Rudys, R.Grigalaitis, S.Lapinskas,  
J.Banys<sup>1</sup>

*Faculty of Physics, Vilnius University, Vilnius, Lithuania*  
*Email:juras.banys@ff.vu.lt, web site: <http://www.lms.ff.vu.lt>*

The dielectric response of materials provides information about the orientational adjustment of dipoles and the translational adjustment of mobile charges present in a dielectric medium in response to an applied electric field. Microwave and terahertz dielectric spectroscopy of ferroelectrics and related materials enables the independent determination of the dielectric permittivity and loss in the dispersion region, as well as the parameters of the soft modes related to phase transitions.

Besides scientific purposes, microwave dielectric measurements are of increasing importance in telecommunications related applications and the design of microwave circuit components. These applications include imaging radars, guidance systems, surveillance and secure communications. The magnetic properties are also of crucial importance. Dielectric and magnetic parameters fully characterize the manner in which electromagnetic waves propagate within the medium. The difficulties of making measurements on a wide range of materials over a wide frequency (and temperature) range have led to the development of various direct and indirect methods.

At microwave frequencies, the direct single-frequency methods were enriched in the recent years with more convenient broad band frequency domain dielectric spectroscopy (FDDS), time – domain spectroscopy (TDS), Fourier transform spectroscopy (FTS).

Computer controlled spectrometers are now the norm in dielectric spectroscopy. Computers allow the computation of electromagnetic fields in entirely new measurement geometries and the use of numerical analysis in the direct measurement process. The use of such spectrometers is now one of the most fruitful factors in new approaches to microwave dielectric spectroscopy. Each investigator employs the method adequate for the size and shape of a sample. The most important problem now is the rigorous mathematical solution of the microwave interaction with the samples in various geometries.

Although there is now complete overlap and coverage of the radio frequency to the infrared band, the different experimental methods based on coaxial, waveguide, and resonator and free – space technique is still divided and will be presented.

Examples of various ferroelectric, relaxor, dipolar glass materials dielectric spectroscopy results will be presented.

**АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ**

- Aghavnian T. 25  
Albertini F. 76  
Alexina Yu.A. 56  
Aliev A.M. 84  
Amirov A.A. 84  
Avetisyan A.S. 91  
Balciunas S. 110  
Banys J. 110  
Barbier A. 25  
Bdikin I.K. 62  
Belkhou R. 25  
Bilych I.V. 5  
Burma N.G. 5  
Cardoso J.P. 104  
Delmonte D. 104  
Dubkov S.V. 14  
Etier M. 86  
Fabbrici S. 76  
Fedorchenko A.V. 102  
Fertman E.L. 102  
Fil V.D. 5  
Galichyan T.A. 91  
Gautam P. 62  
Gilioli E. 104  
Glazer A.M. 109  
Grigalaitis R. 110  
Grochot A. 44  
Gudim I.A. 5  
Harshfield M. 45  
Ivanova A.I. 56, 69  
Jablonskas D. 110  
Jakiela R. 44  
Jantsch W. 44  
Jedrecy N. 25  
Kalinkin M.O. 60  
Karpinsky D.V. 14  
Kellerman D.G. 60  
Khachatryan V.M. 91  
Khalyavin D.D. 98, 102  
Khomchenko V.A. 14  
Kolodiazhna M.P. 5  
Kulesh N.A. 60  
Laletin V.M. 81, 107  
Lapinskas S. 110  
Latushka S.I. 14  
Lewin D. 86  
Liu Y. 45  
Lupascu D.C. 86  
Maccherozzi F. 25  
Macutkevic J. 110  
Magnan H. 25  
Malyshkin Y.A. 56  
Malyshkina O.V. 56, 69  
Mocuta C. 25  
Moussy J.-B. 25  
Naveed Ul-Haq M. 86  
Ney A. 44  
Nguyen P.-L. 25  
Nikulin V.S. 84  
Ohresser P. 25  
Orlandi F. 76  
Paixão J.A. 14  
Panda P.K. 15  
Petronio F. 25  
Pirogov A.N. 60  
Poddubnaya N.N. 81, 107  
Popov M.A. 35, 45  
Przybylińska H. 44  
Qu H., Liu Y. 35  
Resta A. 25  
Righi L. 76  
Riout M. 25  
Rodionov V.V. 84  
Rountree C. 25  
Rubanik V.V. 107  
Rubanik V.V.jr. 107  
Rudys S. 110  
Salak A.N. 98, 102, 104  
Sarpi B. 25  
Semkin M.A. 60  
Shilin A.D. 107  
Shishkov Gr.S. 56, 69  
Shvartsman V.V. 86, 102, 104  
Silibin M.V. 14  
Singh B. 62  
Springholz G. 44  
Srinivasan G. 35, 41, 45  
Stanescu D. 25  
Svirskas S. 110  
Urusova N.V. 60  
Vieira J.M. 104  
Vlad A. 25  
Volegov A.S. 60  
Volobuev V. 44  
Yusupov D.M. 84  
Zavislyak I.V. 35  
Zhang Jitao, 41  
Zhang W. 45  
Zhekov K.R. 5  
Zvyagina G.A. 5  
Афанасьев М.С. 62  
Бегинин Е.Н. 18, 75  
Букжелёва Т.А. 26, 32  
Бурдин Д.А. 11, 54  
Бушинский М.В. 8, 78  
Высоцкий С.Л. 48  
Вьюник Д.А. 66  
Гегузина Г.А. 94  
Гольдман Е.И. 62  
Грачев А. А. 18, 51

- Гриднев С.А. 13, 65  
Дудко Г.М. 51  
Желудкевич Д.В. 22  
Ильина Т.С. 15  
Калгин А.В. 13  
Калева Г.М. 15  
Карпинский Д.В. 22  
Кецко В.А. 59  
Киселев Д.А. 15, 62  
Кислюк А.М. 15  
Кожевников А.В. 48, 51  
Копьева М.А. 59  
Лалетин В.М. 41  
Лановский Р.А. 8  
Латушко С.И. 22  
Левашов С.А. 62  
Магонов С.Н. 100  
Малицкая М.А. 38  
Мосунов А.В. 15  
Никитин А.В. 78  
Никитов С.А. 18, 48, 75  
Никулин Ю.В. 48, 51  
Новицкий Н.Н. 26, 32  
Одринский А.П. 19  
Олехнович Н.М. 38  
Петров В.М. 88  
Поддубная Н.Н. 26, 41  
Политова Е.Д. 15  
Пушкарев А.В. 38  
Радюш Ю.В. 38  
Раевская С.И. 38  
Раевский И.П. 38  
Римский Г.С. 100  
Савельев Д.В. 54, 66, 72  
Садовников А.В. 18, 51, 75  
Садовская Н.В. 15  
Саплев А.Ф. 88  
Сахаров В.К. 48, 51  
Серокурова А.И. 26, 32  
Сивов А.А. 62  
Силибин М.В. 22  
Смирнова М.Н. 59  
Стогний А.И. 32, 48, 75  
Терешко Н.В. 8, 78  
Титов В.В. 38  
Фетисов Л.Ю. 66, 72  
Фетисов Ю.К. 11, 54, 66, 72  
Филимонов Ю. А. 48, 51  
Филиппов Д.А. 41  
Хахленков М.В. 65  
Хивинцев Ю.В. 48, 51  
Хитун А.Г. 51  
Чашин Д.В. 11, 54, 66, 72  
Чучева Г.В. 62  
Шарко С.А. 26, 32  
Экономов Н.А. 11, 54  
Янушкевич К.И. 100



СОДЕРЖАНИЕ

	3
<b>Kolodiazhna M.P., Bilych I.V., Zhekov K.R., Burma N.G., Zvyagina G.A., Fil V.D., Gudim I.A.</b> MAGNETOELASTICITY AND MAGNETOPIEZOELECTRIC EFFECT IN $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$	5
<b>Лановский Р.А., Бушинский М.В., Терешко Н.В.</b> МАГНИТНЫЕ И КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	8
<b>Бурдин Д.А., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К., Экономов Н.А.</b> ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ УСИЛЕНИЕ В КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЕ ФЕРОМАГНЕТИК-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК	11
<b>Калгин А.В., Гриднев С.А.</b> ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕВОГО МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $(x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1 - x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$	13
<b>Khomchenko V.A., Paixão J.A., Karpinsky D.V., Latushka S.I., Dubkov S.V., Silibin M.V.</b> COMPOSITION-DRIVEN ANTIFERROMAGNETIC-WEAK FERROMAGNETIC TRANSITION IN BISMUTH FERRITES	14
<b>Политова Е.Д., Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Киселев Д.А., Ильина Т.С., Кислюк А.М., Panda P.K.</b> ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛОКАЛЬНЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ	15
<b>Садовников А.В., Грачев А.А., Бегинин Е.Н., Никитов С.А.</b> ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА МАГНОНИКИ НА ОСНОВЕ УПРАВЛЯЕМЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ СТРУКТУР	18
<b>Одринский А.П.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭМИССИИ ЛОКАЛИЗОВАННОГО ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ – ПОЛУПРОВОДНИКОВ	19
<b>Силибин М.В., Желудкевич Д.В., Латушко С.И., Карпинский Д.В.</b> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ	22
<b>Barbier A., Nguyen P.-L., Sarpì B., Petronio F., Rioult M., Aghavnian T., Moussy J.-B., Stanescu D., Magnan H., Mocuta C., Vlad A., Resta A., Ohresser P., Maccherozzi F., Rountree C., Jedrecy N., Belkhou R.</b> ARTIFICIAL MULTIFERROICS NANOSTRUCTURES BASED ON FERRITES / $\text{BaTiO}_3$ LOW DIMENSIONAL EPITAXIAL STRUCTURES	25
<b>Серокурова А.И., Шарко С.А., Новицкий Н.Н., Поддубная Н.Н., Букжелёва Т.А.</b> ВЛИЯНИЕ СГЛАЖИВАЮЩЕГО СЛОЯ $\text{TiO}_2$ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСНЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУР $\text{Co/TiO}_2/\text{ЦТС}$	26

<b>Шарко С.А., Новицкий Н.Н., Серокурова А.И., Поддубная Н.Н., Букжелёва Т.А.</b> УПРУГО-СВЯЗАННОЕ СОСТОЯНИЕ В СЛОИСТЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ Co/ЦТС	29
<b>Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Серокурова А.И., Букжелёва Т.А.</b> МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ Co/TiO <sub>2</sub> /PZT	32
<b>Zavislyak I.V., Popov M.A., Qu H., Liu Y., Srinivasan G.</b> NONLINEAR MAGNETOELECTRIC EFFECTS IN FERRITES	35
<b>Олехнович Н.М., Радюш Ю.В., Пушкарев А.В., Раевский И.П., Титов В.В., Раевская С.И., Малицкая М.А.</b> СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТНОЙ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Bi <sub>1-x</sub> Pb <sub>x</sub> Fe <sub>1-x/2</sub> Sb <sub>x/2</sub> O <sub>3</sub> , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ	38
<b>Филиппов Д.А., Лалетин В.М., Поддубная Н.Н., Zhang Jitao, Srinivasan Gopalan</b> МАГНИТОСТРИКЦИЯ ЧЕРЕЗ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО: НОВЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР	41
<b>Grochot A., Volobuev V., Springholz G., Jakiela R., Jantsch W., Ney A., Przybylińska H.</b> FERROMAGNETIC RESONANCE STUDIES OF MULTIFERROIC GE <sub>1-x</sub> MN <sub>x</sub> TE EPITAXIAL LAYERS	44
<b>Liu Y., Harshfield M., Popov M.A., Zhang W., Srinivasan G.</b> STRAIN MEDIATED MAGNETO-ELECTRIC INTERACTIONS IN COAXIAL NANOFIBERS OF FERRITE AND FERROELECTRIC	45
<b>Никулин Ю.В., Высоцкий С.Л., Кожевников А.В., Хивинцев Ю.В., Сахаров В.К., Филимонов Ю.А., Стогний А.И., Никитов С.А.</b> МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПОДЛОЖКИ	48
<b>Грачев А. А., Кожевников А.В., Садовников А.В., Дудко Г.М., Никулин Ю.В., Хивинцев Ю.В., Сахаров В.К., Филимонов Ю. А., Хитун А.Г.</b> УПРАВЛЕНИЕ ФАЗОЙ И ИНТЕРФЕРЕНЦИЕЙ СПИНОВЫХ ВОЛН, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ПЛЕНОЧНЫХ ФЕРРИТОВЫХ ЖИГ ВОЛНОВОДОВ	51
<b>Бурдин Д.А., Савельев Д.В., Экономов Н.А., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К.</b> ВОЗБУЖДЕНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТОКОМ	54
<b>Malyshkina O.V., Shishkov Gr.S., Ivanova A.I., Malyshkin Y.A., Alexina Yu.A.</b> MULTIFERROIC CERAMICS BASED ON BARIUM TITANATE AND BARIUM FERRITE	56
<b>Кецко В.А., Смирнова М.Н., Копьева М.А.</b> МАТЕРИАЛЫ И ПЛЕНОЧНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ДЛЯ УСТРОЙСТВ СПИНТРОНИКИ И МАГНИТОПЛАЗМОНИКИ	59

<b>Urusova N.V., Kalinkin M.O., Kellerman D.G., Kulesh N.A., Volegov A.S., Pirogov A.N., Semkin M.A.</b> CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ MAGNETOELECTRICS	60
<b>Афанасьев М.С., Гольдман Е.И., Киселев Д.А., Левашов С.А., Сивов А.А., Чучева Г.В., Bdikin I.K., Gautam P., Singh B.</b> МАКРО- И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ LEAD-FREE МАТЕРИАЛОВ	62
<b>Хахленков М.В., Гриднев С.А.</b> УЛУЧШЕНИЕ ПЬЕЗООТКЛИКА В РЕЛАКСОРАХ 0,89PMN-0,11PZT	65
<b>Савельев Д.В., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К., Фетисов Л.Ю., Вьюник Д.А.</b> АНИЗОТРОПНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЕ НА ОСНОВЕ МАГНИТОСТРИКЦИОННОГО ВОЛОКОННОГО КОМПОЗИТА	66
<b>Ivanova A.I., Malyshkina O.V., Shishkov Gr.S.</b> MICROSTRUCTURE OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON BARIUM TITANATE AND BARIUM FERRITE	69
<b>Фетисов Л.Ю., Савельев Д.В., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К.</b> ПРЯМОЙ И ОБРАТНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СТРУКТУРЕ С ПЬЕЗОПОЛИМЕРОМ	72
<b>Бегинин Е.Н., Садовников А.В., Никитов С.А., Стогний А.И.</b> ФМР В МОНОЛИТНЫХ СТРУКТУРАХ ТИПА YIG/PZT	75
<b>Righi L., Fabbrici S., Albertini F., Orlandi F.</b> MULTIFERROIC MAGNETIC SHAPE MEMORY Ni-Mn-Ga HEUSLER ALLOYS	76
<b>Никитин А.В., Терешко Н.В., Бушинский М.В.</b> МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ( $x \leq 0.22$ )	78
<b>Laletin V.M., Poddubnaya N.N.</b> MAGNETOELECTRIC EFFECT IN FERROMAGNETIC - MULTIFERROIC – FERROMAGNETIC STRUCTURES	81
<b>Amirov A.A., Yusupov D.M., Rodionov V.V., Nikulin V.S., Aliev A.M.</b> MULTIFERROIC COMPOSITES WITH COMBINED CALORIC AND MAGNETOELECTRIC EFFECTS	84
<b>Shvartsman V.V., Etier M., Naveed Ul-Haq M., Lewin D., Lupascu D.C.</b> MAGNETOELECTRIC EFFECT IN COMPOSITE MULTIFERROIC $\text{BaTiO}_3$ -(Co/Ni) $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics	86
<b>Петров В.М., Саплев А.Ф.</b> МАГНИТОАКУСТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС В СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ ФЕРРИТ- БИМОРФНЫЙ ПЬЕЗОЭЛЕМЕНТ	88
<b>Avetisyan A.S., Khachatryan V.M., Galichyan T.A.</b> REFLECTION AND TRANSMISSION OF ELECTRO ELASTIC WAVES ON PLANE NON-ACOUSTIC CONTACT INTERFACE OF TWO PIEZOELECTRIC HALF-SPACES	91

<b>Гегузина Г.А.</b> СЕГНЕТОМАГНЕТИКИ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА	94
<b>Salak A.N., Khalyavin D.D.</b> NOVEL FUNCTIONAL MATERIALS VIA CONVERSION POLYMORPHISM OF HIGH-PRESSURE STABILIZED $ABO_3$ PHASES	98
<b>Римский Г.С., Магонов С.Н., Янушкевич К.И.</b> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $MnNi_{1-x}Ti_xGe$ ( $0,00 \leq x \leq 0,20$ )	100
<b>Fertman E.L., Fedorchenko A.V., Salak A.N., Shvartsman V.V., Khalyavin D.D.</b> EXCHANGE BIAS PHENOMENON DRIVEN BY SPONTANIOUS PHASE SEPARATION IN MAGNETIC PEROVSKITES	102
<b>Cardoso J.P., Delmonte D., Gilioli E., Shvartsman V.V., Vieira J.M., Salak A.N.</b> MONOCLINIC-ORTHORHOMBIC PHASE TRANSITION IN THE METASTABLE $BiCr_{1-x}Sc_xO_3$ ( $x=0, 0.1$ ) PEROVSKITES	104
<b>Laletin V.M. , Rubanik V.V., Rubanik V.V.jr., Shilin A.D., Poddubnaya N.N.</b> INFLUENCE OF ULTRASOUNIC MECHANOACTIVATION ON MAGNETOELECTRIC EFFECT IN MULTIFERROIC COMPOSITES OF LEAD CIRCONATE TITANATE AND NICKEL FERRITE	107
<b>Glazer A.M.</b> LOCAL VERSUS LONG-RANGE STRUCTURE IN LEAD ZIRCONATE-TITANATE	109
<b>Jablonskas D., Svirskas S., Balciunas S., Macutkevicius J., Rudys S., Grigalaitis R., Lapinskas S., Banys J.</b> MICROWAVE AND THZ CHARACTERIZATION OF CERAMICS	110
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	111
СОДЕРЖАНИЕ	113

Научное издание

**МУЛЬТИФЕРРОИКИ:  
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

**Материалы международной  
научно-практической конференции**

(Витебск, 24–27 сентября 2019 г.)

Ответственный за выпуск Царенко Ю.В.  
Оформление и компьютерная верстка Дубровской Т.С., Какойченко С.Ю.

Подписано к печати 09.04.2019. Формат 60x90 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Усл. печ. листов 89.8.  
Уч.-изд. листов 64.8. Тираж 150 экз. Заказ № 135.

---

Выпущено редакционно-издательским отделом  
Витебского государственного технологического университета  
210038, г. Витебск, Московский пр-т, 72.  
Отпечатано на ризографе учреждения образования  
«Витебский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017.