

Редколлегия журнала продолжает публикацию статей видных ученых и специалистов о тенденциях и перспективах развития приоритетных разделов современной химии. Автором представляемого читателям обзора по одному из интенсивно развиваемых разделов физикохимии твердого тела, а именно по сложным оксидным системам, которые находят широкое применение в различных областях техники, является известный ученый в этой области академик Национальной академии наук Украины А.Г.Белоус. В статье рассмотрено только незначительное количество проблем, которые связаны с созданием функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. Анализ литературных данных, посвященных функциональным материалам, а также результаты экспериментов, полученные совместно с коллегами, позволяют автору утверждать, что разработка функциональных материалов является одним из приоритетных направлений развития неорганической химии.

УДК 546.562

А.Г. Белоус

НЕКОТОРЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

На базе литературных данных, а также результатов, полученных автором, рассмотрены тенденции в разработке некоторых типов функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. Анализируются возможные пути улучшения свойств не только уже известных функциональных (сверхвысокочастотные диэлектрики, литиевые проводники со структурой перовскита, пьезоэлектрики), но и новых материалов (мультиферроики, метаматериалы).

I. Введение

Функциональные материалы на основе неорганических соединений внесли решающий вклад в прогресс, который наблюдается в последние 15—20 лет в автоматике, электронике, сенсорике, спинтронике. Фундаментом нового поколения функциональных материалов на основе сложных систем оксидов является неорганическая химия. Как отмечалось в работе [1], “для широкого круга химиков-неоргаников, занимающихся разработкой и совершенствованием функциональных материалов, конечной целью является не синтез химических соединений, а создание на их основе материалов с определенным комплексом структурно-чувствительных свойств”. Поэтому при разработке функциональных материалов главной целью является достижение необходимых свойств. В этом случае традиционная для неорганической химии последовательность состав—синтез—структура—свойства изменяется на противоположную.

Функциональные материалы включают много разных классов соединений. В данной статье

будут рассмотрены вопросы, относящиеся только к кристаллическим неорганическим системам на основе сложных оксидов. Ограничимся диэлектрическими материалами и частично ионными проводниками. Кристаллические диэлектрики, исходя из структурных особенностей, условно можно разделить на centrosymmetric и noncentrosymmetric. Centrosymmetric — это линейные диэлектрики (например, параэлектрики замещения, параэлектрики порядок—беспорядок), то есть такие, свойства которых изменяются линейно под действием внешних полей (электрических, механических и т.д.). Noncentrosymmetric — это нелинейные диэлектрики (например, материалы, в которых проявляется спонтанно поляризованное состояние, или спонтанная намагниченность), их свойства изменяются нелинейно под действием внешних полей [2]. В этой работе будут освещаться вопросы, относящиеся к линейным и нелинейным диэлектрикам, а также к ионопроводящим материалам. Наконец, рассматриваемые

© А.Г. Белоус, 2009

вопросы будут относиться только к поликристаллическим системам.

Условно исследования, направленные на разработку функциональных материалов, в частности, на основе сложных оксидных систем, можно разделить на два направления: улучшение характеристик уже существующих функциональных материалов за счет, например, оптимизации условий синтеза; разработка новых материалов с ценными электрофизическими свойствами.

Во второй главе обзора рассмотрены вопросы, относящиеся к улучшению характеристик уже существующих материалов, в частности, изучены особенности фрактальной структуры, которую образуют наночастицы при синтезе из растворов, процессы, протекающие на границе зерен в поликристаллических системах. На соединениях со структурой дефектного перовскита показана перспективность применения метода “структурного дизайна” для управления электрофизическими свойствами. Приведены примеры нанопорядочения в кристаллических системах, дана информация о путях улучшения свойств пьезоматериалов.

Третья глава посвящена разработке новых материалов, в частности, мультиферроиков и метаматериалов, которые активно исследуются в настоящее время.

II. Пути улучшения свойств известных функциональных материалов

Значительное внимание при синтезе наночастиц как исходных реагентов для получения керамики уделяется проблемам самоупорядочения. Следует отметить, что 7-ая рамочная Европейская программа содержит раздел “Нанотехнология”, в котором изучаются вопросы упорядочения и самоупорядочения. Синтез — это термодинамически неравновесный процесс, поэтому, влияя на него, можно изменять образуемую наночастицами фрактальную структуру. Тип фрактальной структуры может значительно влиять на свойства как наночастиц, так и поликристаллических материалов на их основе. В качестве модельного объекта рассмотрим стабилизированный оксид циркония $ZrO-Y_2O_3$, который синтезировали последовательным и совместным осаждением гидроксидов из растворов, а также золь-гель методом. Установлено, что наночастицы могут образовывать поверхностные и массовые фракталы (рис. 1). В случае формирования поверхностных фракталов наблюдается значительное

количество контактов между наночастицами, что приводит к низкой скорости фильтрации и отмывки осадков [3]. Кроме того, при термообработке такие осадки образуют жесткие агрегаты, которые нуждаются в значительном механическом размоле, что недопустимо при синтезе наночастиц. В случае же образования массовых фракталов имеет место высокая скорость отмывки осадка, фильтрации и, что важно, после термообработки образуются “мягкие” осадки, которые не нуж-

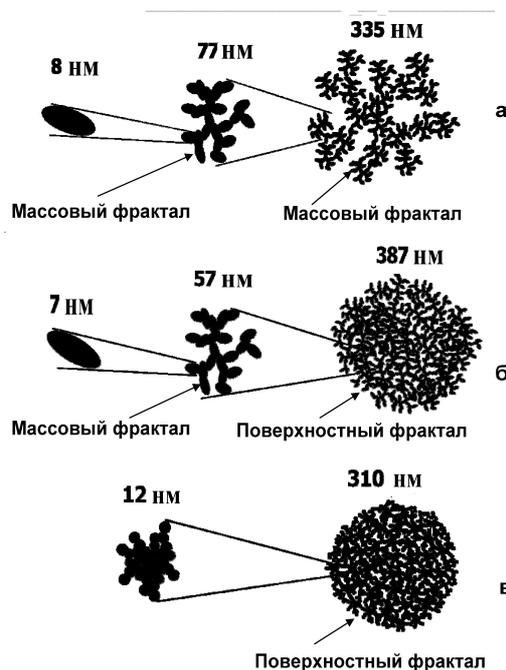


Рис. 1. Самоорганизация наночастиц в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ при синтезе из растворов: *a* — последовательное, *b* — совместное осаждение гидроксидов, *в* — золь-гель метод. $T=25^\circ C$.

даются в механическом размоле. При этом независимо от метода синтеза размеры частиц и рентгенограммы прокаленных при $600^\circ C$ образцов (рис. 2) практически одинаковы. Однако осадки, полученные при разных условиях, имеют различную скорость фильтрации (минимум на порядок), удельную плотность прессуемых и спеченных образцов. Соответственно и свойства керамики различны в зависимости от условий синтеза исходных наночастиц. Размеры наночастиц, безусловно, являются важной характеристикой. Однако на свойства наночастиц влияет много различных факторов, и один из них — это тип фрактальной структуры (тип самоупорядочения). Изучение са-

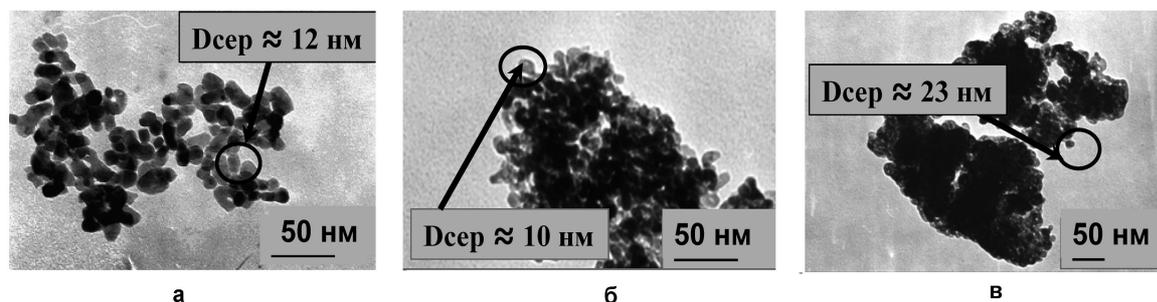


Рис. 2. Размеры наночастиц материалов системы ZrO_2 — Y_2O_3 , синтезированных из растворов (прокаленных при $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ ч}$): *а* — последовательное, *б* — совместное осаждение гидроксидов, *в* — золь-гель метод.

моупорядочения наночастиц имеет важное научное и прикладное значение. Поэтому вопросы, относящиеся к исследованию условий упорядочения и самоупорядочения, которые имеют место при синтезе наночастиц различных систем, представляют значительный интерес.

Следует отметить, что при синтезе у наночастиц обнаруживаются необычные физические и химические свойства, что связано с проявлением так называемых “квантоворазмерных эффектов” [4, 5]. Последние возникают в том случае, когда размеры исследуемых систем близки к длине дебройлевских волн распространяющихся в них электронов, фононов или экситонов. Особый интерес представляют проводящие (электрон, ион), пьезоэлектрические, магнитные материалы, в которых наиболее четко могут проявляться отличия между объемными и наноразмерными материалами [6—8].

В ряде случаев при синтезе удастся влиять на форму частиц. Это позволяет синтезировать частицы с анизотропной формой, что особенно важно при получении ферромагнитных частиц, которые могут быть использованы в магнитной записи. Исследуются различные пути синтеза анизотропных наночастиц. Например, было показано, что при синтезе ферромагнитных материалов на основе гексаферрита бария, изменяя соотношение ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} в растворе, можно значительно влиять на форму частиц [9].

Важными проблемами являются синтез, изучение и применение таких нанообразований, как нанотрубки, квантовые точки, квантовые ямы, квантовые проводы [10, 11]. Все они активно изучаются, поскольку в будущем могут стать основой новой элементной базы для электроники, существенно повысить эффективность использова-

ния солнечной энергии [12].

Значительный интерес представляет синтез нанокристаллической керамики. Показано, в основном теоретически, что в нанокристаллической керамике следует ожидать принципиального повышения электрофизических параметров [13]. Это относится в первую очередь к проводящим системам [6, 14], пьезо- и магнитным материалам [15, 16]. Синтез нанокристаллической керамики является сложной научно-технологической проблемой. Использование наночастиц для синтеза объемных образцов часто не приводит к желаемому результату. В литературе относительно мало информации об объемных образцах с наноразмерными кристаллами. Нами было показано, что получение стабилизированного оксида циркония со структурой кубического флюорита, где в качестве исходных реагентов использовались наночастицы, приводит к образованию в керамике зерен больших размеров (10—15 мкм). При этом керамика имела значительную закрытую пористость. В то же время, незначительно изменяя химический состав, что приводит к появлению одновременно с кубической и тетрагональной фазы, можно получить высокоплотную керамику с размерами зерен около 300 нм (рис. 3). Эта керамика характеризуется высокой ионной и низкой электронной проводимостью при высоких температурах в широком интервале парциальных давлений кислорода [17]. Следует отметить, что есть теоретические работы, в которых отмечается, что в случае получения нанокристаллической керамики будет расти кислородная проводимость границ зерен [6]. Поэтому можно полагать, что исследования по созданию нанокристаллической керамики будут активно развиваться.

В объемной керамике значительный вклад в

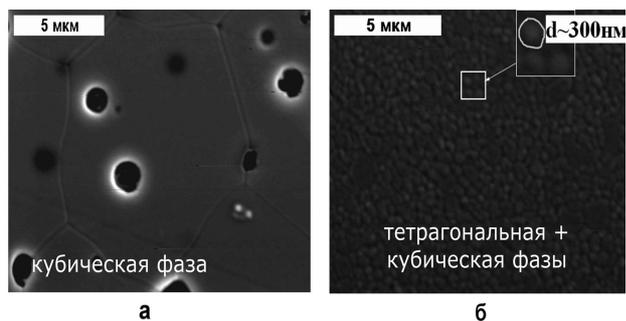


Рис. 3. Микрофотографии керамических образцов системы $ZrO_2\text{—}Y_2O_3$: а — кубическая фаза; б — смесь кубической и тетрагональной фаз.

свойства материалов могут вносить границы зерен. Например, при синтезе барий лантаноидных титанатов (структура тетрагональной калиевовольфрамовой бронзы) было показано, что если на границе зерен присутствует незначительное количество промежуточной фазы (рис. 4), то диэлектрические потери в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне существенно увеличиваются [18], что является недопустимым при использовании этих материалов для изготовления элементов современных систем связи. Установлено также, что на

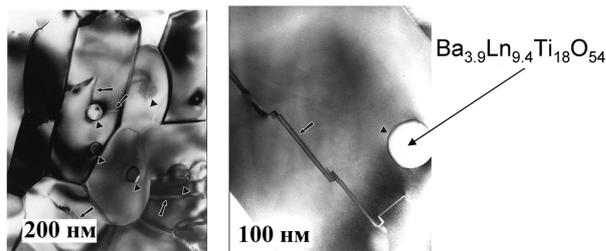


Рис. 4. Микрофотографии керамических образцов системы $Ba_{6-x}Sm_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ ($x=1.5$), спеченных при $1370^\circ C/1$ ч. Присутствует дополнительная фаза (треугольники) и структурные дефекты (стрелки) в зернах основной фазы.

границах зерен материалов на основе легированного титаната бария, в которых проявляется эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), в зависимости от величины концентрации доноров возникают дополнительные фазы ($La_2Ti_2O_7$, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$) (рис. 5), значительно влияющие на электрофизические свойства материалов [19, 20]. Это позволило определить оптимальные пути синтеза, которые уменьшают негативное влияние дополнительных

фаз, возникающих на границе зерен, на свойства материалов. Следует отметить, что исследованию границ зерен и связанных с ними барьерных эффектов посвящены целые разделы в международных научных программах, что указывает на важность данной проблемы. Однако результатов подобных исследований в литературе относительно мало. Это связано с большими экспериментальными сложностями. Можно прогнозировать, что процессы, протекающие на границе зерен, будут активно исследоваться в будущем, поскольку эти данные позволяют существенно улучшить свойства керамических материалов.

Перспективен также метод “структурного дизайна”. Например, интересные результаты были получены авторами работы [21]. Они разработали концепцию “когерентного срастания” и применили ее для поиска новых оксидных материалов. Были рассмотрены кристаллохимические закономерности некоторых сложных перовскитов. В кристаллической структуре этих соединений можно

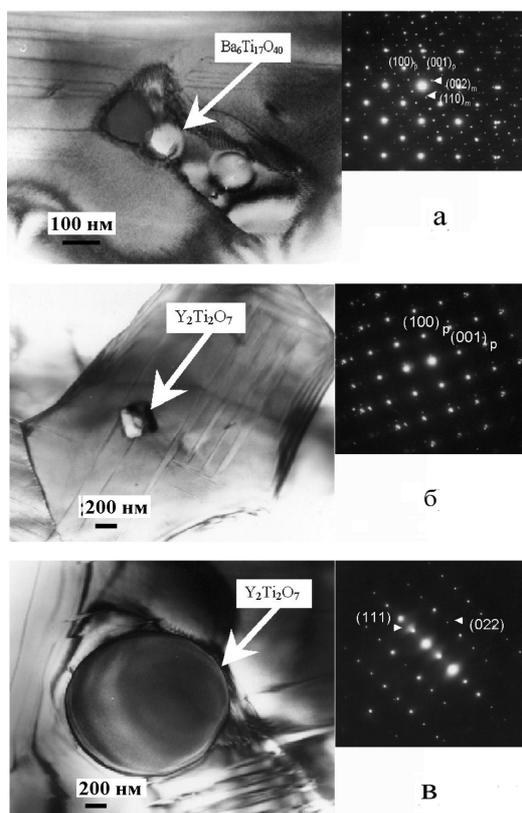


Рис. 5. Микрофотографии дополнительных фаз $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ и $Y_2Ti_2O_7$, которые выделяются на зернах керамики $Ba_{0.975}Y_{0.025}TiO_3$.

выделить фрагменты с разным строением, которые имеют определенный порядок вдоль оси третьего или четвертого порядка перовскитной субъячейки. При определенных условиях можно выстроить такую последовательность этих фрагментов, чтобы в результате получить различную структуру и свойства. Безусловно, при этом необходимо выполнять много условий, относящихся к структурной и химической совместимости рассматриваемых систем [21].

В результате проведенных исследований авторами были синтезированы более 100 новых сложных окислов меди, из которых около 30 характеризовались сверхпроводящими свойствами.

Можно привести еще один пример “структурного дизайна”. При исследовании соединений, кристаллизующихся в структуре дефектного перовскита, характерной особенностью которых является значительное количество вакансий в подрешетке А перовскита ($(\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x})\text{TiO}_3$, $(\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$), были выявлены интересные закономерности: возможность размещения щелочных ионов Li^+ в кристаллохимическом положении, в котором не выполняются стерические требования [22, 23]; ионы разных металлов, находящиеся в одной кристаллической подрешетке, могут выполнять различную роль — одни отвечают за формирование структуры, другие обеспечивают стабильность данной структуры при высокой температуре [24]; проводя частичное гетеровалентное замещение в одной кристаллической подрешетке, можно влиять на фононный спектр [25]. Это позволило в пределах одной структуры (например, перовскита) и близких химических составов целенаправленно изменять свойства материалов от ионных проводников до сверхвысокочастотных (СВЧ) диэлектриков и сегнетоэлектриков–полупроводников (рис. 6) [26]. Этот подход позволил также впервые синтезировать литийпроводящие материалы со структурой перовскита с высокой проводимостью при комнатной температуре (10^{-3} S/cm). Следует отметить, что возможность такого структурного дизайна была выявлена как в титанатах, так и в ниобатах и танталатах со структурой дефектного

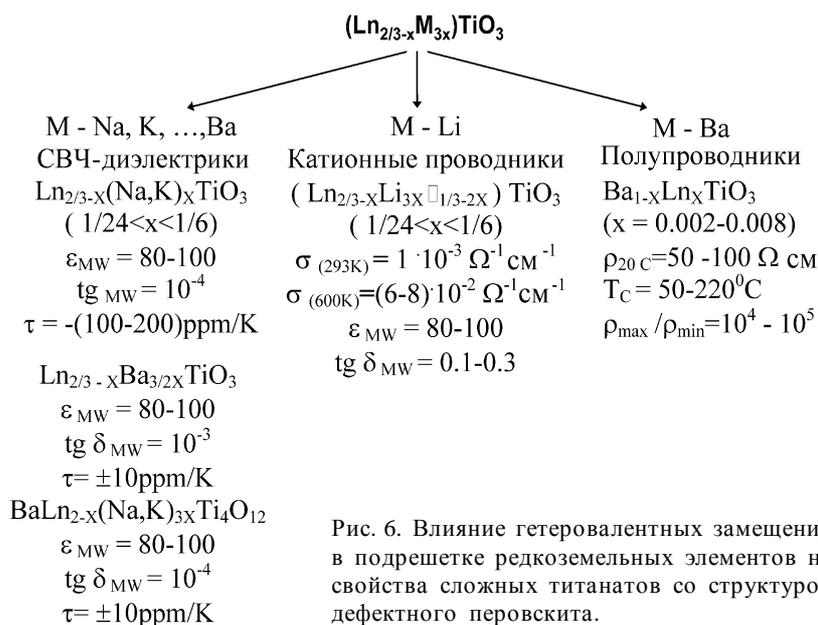


Рис. 6. Влияние гетеровалентных замещений в подрешетке редкоземельных элементов на свойства сложных титанатов со структурой дефектного перовскита.

перовскита [27—29]. Исследования, посвященные использованию метода “структурного дизайна”, являются интересными, эффективными при создании материалов с особыми свойствами и будут развиваться и в дальнейшем.

Ранее был рассмотрен пример самоупорядочения наночастиц, которое возникает в процессе их синтеза. Следует отметить, что процессы нанопорядочения (спонтанного упорядочения) могут иметь место не только при синтезе наночастиц, но и в синтезированных поликристаллических (объемных) системах. Это нанопорядочение может вносить значительный вклад в свойства материалов. Как пример, рассмотрим сложные ниобаты со структурой перовскита $\text{Ba}_3(\text{MNb}_2)\text{O}_9$, где M — Co, Zn, Mg. В настоящее время эти системы активно изучаются с целью создания на их основе высокодобротных термостабильных диэлектриков для сантиметрового и миллиметрового диапазонов [30, 31]. Танталсодержащие перовскиты имеют экстремально высокие значения электрической добротности в СВЧ-диапазоне ($Q \cdot f \geq 300000$), что особенно важно при использовании в системах связи сантиметрового и миллиметрового диапазонов [32], но их высокая стоимость значительно сдерживает внедрение в современные системы связи. Одним из возможных направлений решения этих проблем является разработка ниобийсодержащих перовскитов. К сожалению, они имеют относительно низкую величину добротности в СВЧ-диапазоне.

Однако недавно было показано, что в ряде случаев эти материалы могут характеризоваться высокими значениями Q [33]. К сожалению, повторяемость результатов была низкой и причина этого была неизвестна. Для выяснения возможности получения высоких значений Q в ниобийсодержащих перовскитах нами было исследовано влияние незначительного отклонения от стехиометрии в катионных подрешетках на электрофизические свойства [34] и было показано, что в $\text{Ba}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2)\text{O}_{9+\delta}$ при $x < 0$ образуется многофазная система, которая характеризуется высоким значениям Q (рис. 7). Было установлено, что при

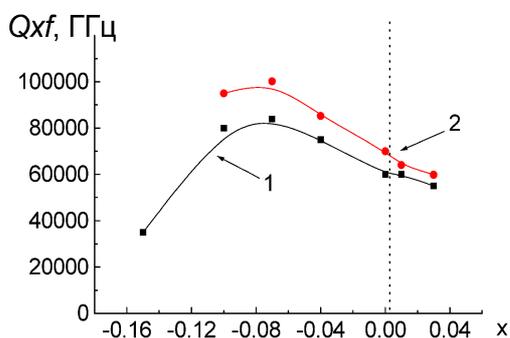


Рис. 7. Влияние нестехиометрии (x) на величину электрической добротности ($Q \cdot f$) системы $\text{Ba}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2)\text{O}_{9+\delta}$ в СВЧ-диапазоне: 1 — частота измерения 10 ГГц; 2 — 58 ГГц.

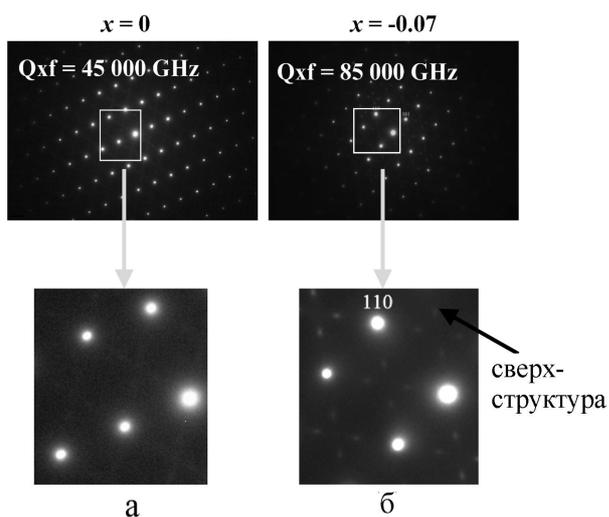


Рис. 8. Электронные дифрактограммы материалов системы $\text{Ba}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2)\text{O}_{9+\delta}$ при $x=0$ (а) и $x=-0.02$ (б), снятые в направлении $[110]$ элементарной ячейки перовскита. Стрелками обозначены сверхструктурные рефлексы.

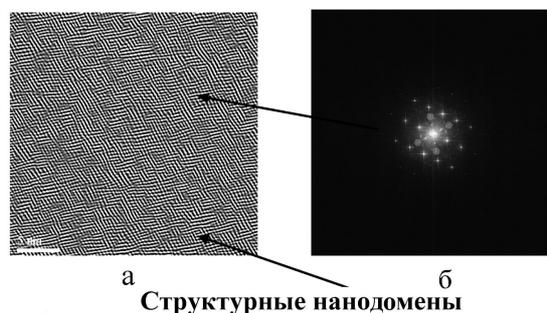


Рис. 9. ТЕМ-изображение нанодоменной структуры $\text{Ba}_3(\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2)\text{O}_{9+\delta}$ при $x = -0.07$ (а) и электронная дифрактограмма в области структурного нанодомена (б).

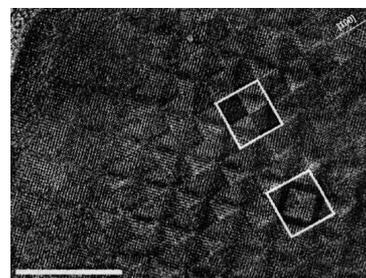


Рис. 10. ТЕМ-изображение сверхрешетки типа шахматной доски $(\text{Nd}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3$. Длина черты 20 нм [35].

$x < 0$ параллельно с образованием дополнительных фаз (что плохо) происходит частичное упорядочение ионов ниобия и кобальта (рис. 8), которое положительно влияет на величину Q . При этом образуются структурные нанодомены размерами не более 5 нм (рис. 9), в которых ионы кобальта и ниобия упорядочены [35, 36], что и приводит к росту величины Q в нестехиометрических составах (рис. 7). Как видно из этого примера, в кристаллических материалах может существовать еще один уровень упорядочения (наноразмерный), и это может приводить к значительному влиянию на электрофизические свойства. Фактически для химиков-неоргаников появляется еще одна возможность управлять свойствами материалов, влияя на упорядочение на наноуровне. Можно полагать, что нанопорядочение в поликристаллических материалах приводит как к позитивному, так и к негативному влиянию на свойства. Еще один пример нанопорядочения в поликристаллических системах приводят авторы работы [37]. Они показали, что в соединениях $\text{Nd}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$, которые характеризуются высокой проводимостью

по ионам лития [24], образуется необычная, так называемая шахматная структура (рис. 10). Сегодня сложно говорить о природе этого явления, а тем более о возможности его практического использования. Но, безусловно, подобные исследования со временем приведут к важным научным и практическим результатам. Поэтому такого рода явления будут активно изучаться — как пути их достижения, так и, наоборот, избавления от них (изменяя химический состав, вводя специальные примеси, используя особые режимы синтеза).

Следует также остановиться на пьезоматериалах, которые нашли широкое применение в различных отраслях техники, и области их использования со временем только расширяются. Известно, что на сегодняшний день наибольшее распространение получили пьезоматериалы на основе твердых растворов титаната-цирконата свинца. Авторами [38] впервые были синтезированы новые сегнетоэлектрические материалы цинк-ниобат свинца ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) и магний-ниобат свинца ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$), на основе которых были получены монокристаллические пьезоэлектрики ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$) с экстремально высокими свойствами [39, 40]. В частности, эти материалы характеризовались высокими пьезо- ($d_{33} > 2500$ пКл/Н) и электромеханическим ($k_{33} > 94\%$) коэффициентами. В технике, как правило, используются поликристаллические материалы. Их недостатком является то, что пьезоэлектрические параметры, по сравнению с монокристаллами, значительно ниже. Это связано с различной ориентацией частиц в керамике. Сейчас проводятся активные исследования по созданию текстурированной керамики, в частности, на основе $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$, в результате которых удалось значительно улучшить параметры поликристаллических пьезоматериалов. Например, авторам работы [41] удалось получить текстурированную пьезокерамику с коэффициентом $d_{33} \approx 1600$ пКл/Н. В ближайшее время исследование по созданию пьезотекстурированных материалов, а также наноматериалов на основе $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$ будут активно развиваться, поскольку они позволят существенно повысить пьезокоэффициенты по сравнению с известными материалами на основе твердых растворов титаната-цирконата свинца, что чрезвычайно важно для технического применения.

Отдельной проблемой является разработка пьезоматериалов (и других функциональных ма-

териалов), которые не содержат свинец. Исследования в этом направлении активно проводятся и будут осуществляться в дальнейшем во многих лабораториях мира [42, 43]. Это связано, в первую очередь, со стремлением улучшить экологическую ситуацию, хотя характеристики таких пьезоматериалов на сегодняшний день уступают свинецсодержащим.

III. Новые функциональные материалы: мультиферроики, метаматериалы

Параллельно с исследованиями, направленными на улучшение характеристик уже существующих функциональных материалов, важными являются исследования новых материалов. Для примера остановимся только на двух группах материалов — мультиферроиках и метаматериалах.

Мультиферроики — это материалы, в которых одновременно проявляются и сегнетоэлектрические, и магнитные свойства [44]. Исследования в этом направлении ранее уже проводились. Однако в настоящее время эта проблема стала одним из чрезвычайно важных направлений исследований как для химиков, так и для физиков, и в последние два года на международных конференциях по функциональным материалам работают отдельные секции, посвященные мультиферроикам.

Первая информация о возможности существования веществ, в которых молекулы имели бы одновременно электрический и магнитный моменты, была представлена С.А. Богуславским еще в 1916—1917 гг. [45]. Синтез железосодержащих сегнетоэлектриков $[\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3, \text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3]$, в которых одновременно с сегнетоэлектрическими свойствами наблюдается антиферромагнитное упорядочение, впервые был выполнен Г.А. Смоленским с сотрудниками в 1958 г. [46]. В русскоязычной научной литературе эти материалы назывались сегнетомагнетиками. Параллельно авторами работ [47, 48] проводилось детальное изучение кристаллохимических и электрофизических свойств BiFeO_3 . Было показано, что BiFeO_3 кристаллизуется в структуре перовскита и одновременно является сегнетоэлектриком ($T_c \approx 850$ °С) [49] и антиферромагнетиком ($T_n \approx 380$ °С) [46].

Авторами [50, 51] теоретически рассмотрен вопрос о спектре колебаний поляризации и намагниченности в сегнетоферромагнетиках, в основу положены уравнения движения для векторов поляризации и намагниченности. Исследованы из-

менения спектра под влиянием внешних полей (электрического и магнитного), а также за счет взаимного влияния электрической и магнитной подсистем друг на друга. При этом теоретически показана возможность резонансного поглощения энергии электрического поля на частоте спиновых колебаний и поглощение магнитного поля на частоте сегнетоэлектрических колебаний. Эти данные указывают на принципиальную возможность взаимодействия электрической и магнитной подсистем, что открывает новые перспективы для различного применения сегнето[ферро]магнитных материалов. До конца 70-х годов прошедшего века было синтезировано значительное количество соединений, которые характеризовались одновременным электрическим и магнитным упорядочением [52]. Основным недостатком известных материалов — слабое проявление в них сегнетоэлектрических и магнитных свойств, причем в разных температурных интервалах, — не позволяет использовать их в технике. Это привело к снижению интереса к этим материалам. Однако в последнее время благодаря новым технологическим и экспериментальным возможностям, а также перспективе создания на основе сегнетоманетиков чувствительных магнитных сенсоров, высокоэффективных элементов памяти, в которых запись ведется за счет сегнетоэлектрической подсистемы, а списывание информации — за счет магнитной подсистемы, научный интерес к этим материалам возрос [53]. Как альтернатива однофазным системам, начались исследования композиционных материалов, включая многослойные системы [54]. Взаимосвязь между сегнетоэлектрической и магнитной фазами в них реализуется через деформацию (косвенная связь), поскольку сегнетоэлектрическая фаза характеризуется пьезоэлектрическими свойствами [52].

Значительный научный и практический интерес представляет также синтез сегнетоманетических систем, в которых реализовались бы другие виды взаимодействия между сегнетоэлектрической и магнитной фазами. В связи с этим нами получены новые результаты [55] при исследовании многослойных систем на основе ферромагнитной пленки ($\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$), которая наносилась на сегнетоэлектрическую подложку, характеризующиеся нелинейными электрическими свойствами ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$) и эффектом позитивного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) ($\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$) (рис. 11). Впервые бы-

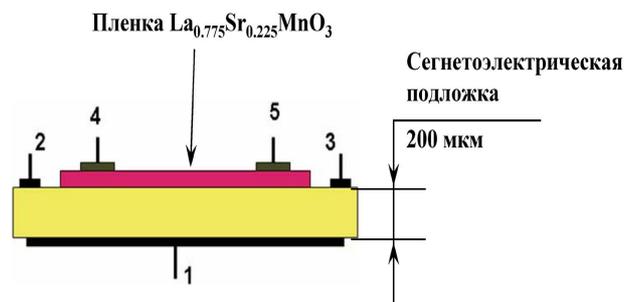


Рис. 11. Композиционные структуры на основе пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на сегнетоэлектрическую подложку: 1–3 — электроды для подачи электрического поля на сегнетоэлектрическую подложку; 4–5 — электроды для измерения свойств ферромагнитной пленки.

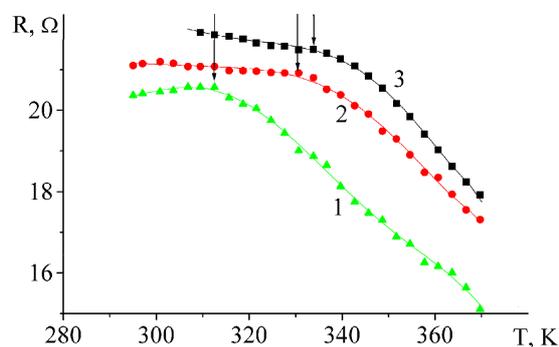


Рис. 12. Зависимость электрического сопротивления пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, от температуры при приложении внешнего электрического поля $U=30$ В между электродами 1 и 2 (1); 2 и 3 (2); без внешнего электрического поля (3).

ло показано, что взаимодействие между сегнетоэлектрической и магнитной фазами может быть реализовано за счет ПТКС-эффекта (рис. 12). Можно прогнозировать, что исследования будут направлены на поиск, разработку и изучение новых сегнетоманетиков (мультиферроиков), причем химии-неорганики обязаны внести существенный вклад в решение этой проблемы. Особый интерес представляет разработка однофазных систем, в которых разные структурные фрагменты элементарной ячейки отвечали бы за возникновение сегнетоэлектрической и магнитной фаз. Это позволило бы синтезировать новые соединения, сегнетоэлектрические и магнитные свойства которых проявлялись бы в одном температурном интервале (в области комнатных температур), что обеспе-

чило бы эффективное взаимодействие электрической и магнитной подсистем.

При исследовании нестехиометрических систем на основе $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{9+y}$ нами была показана возможность сосуществования кубического, гексагонального и смешанного перовскита в пределах одного зерна [56]. Это позволяет допустить, что если в природе в пределах одного зерна сосуществуют разные структуры, которым отвечает различный химический состав, то в пределах одной структуры возможно создание элементарной ячейки, которая состояла бы из двух частей и каждая из них отвечала бы за возникновение сегнетоэлектрических и магнитных свойств. Можно утверждать, что мультиферроики — это одна из самых “горячих” тем в области химии и физики сегнетоэлектрических и магнитных материалов на сегодняшний день.

Еще одна группа новых функциональных материалов, которые активно исследуются в настоящее время, — это метаматериалы, то есть материалы, свойства которых зависят не от химического состава, а от структуры. Причем под структурой понимают не кристаллическую структуру, а определенный дизайн различных материалов, соединенных в определенной последовательности. Метаматериалы не являются традиционными материалами. Часто это могут быть либо многослойные структуры, либо структуры, включающие несколько разных материалов, соединенных определенным образом в одной функциональной структуре и характеризующиеся свойствами, которые невозможно достичь в традиционных однофазных системах.

В качестве примера метаматериалов можно привести материалы, имеющие отрицательное значение показателя преломления, что запрещено “нормальной” физикой. Необычные свойства материалов с негативным показателем преломления были предсказаны теоретически еще в конце 70-х годов [54]. В приведенной работе был выполнен анализ поведения материалов с одновременно отрицательными значениями диэлектрической (ϵ) и магнитной (μ) проницаемостей и показано, что такие материалы могли бы характеризоваться отрицательным показателем преломления n и проявлять ряд необычных свойств. Следует отметить, что к тому времени не были известны эксперименты, в которых наблюдались бы вещества с $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$. Поскольку электродинамика веществ с $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$ представляла безусловный

интерес, то независимо от того, существуют ли такие вещества, они были рассмотрены [57] чисто формально и для них были установлены некоторые закономерности.

Анализ возможности существования различных знаков величин ϵ и μ в веществах показал [54], что одновременное $\epsilon > 0$ и $\mu > 0$ характерно для большинства изотропных диэлектриков. Случай, когда $\epsilon < 0$ и $\mu > 0$, является характерным как для плазмы в газообразном состоянии, так и для плазмы твердых тел [54—59]. В то же время изотропные вещества с $\mu < 0$ оставались все еще неизвестными.

После первой теоретической публикации [54] долго не наблюдалось научной активности по разработке таких материалов. Однако на рубеже XX и XXI веков научно-технический интерес к материалам с отрицательным показателем преломления существенно усилился. Поскольку природа не допускает существования изотропных материалов с отрицательным показателем преломления, как показал анализ [54—56], вещества с $\epsilon < 0$ и $\mu < 0$ необходимо искать в первую очередь среди гиротропных сред. Поэтому в настоящее время исследования по созданию сред, в которых бы проявлялись такие свойства, ведутся в направлении разработки метаматериалов [56—62], сверхвысокочастотных фотонных кристаллов [63—66] или создания многослойных структур [67—69].

Каждое из этих направлений имеет свои преимущества и недостатки. В частности, значительный интерес представляет разработка многослойных структур, в которых проявляется эффект отрицательного коэффициента преломления. Теоретически рассмотрена возможность создания многослойных структур на основе пленочных композиций металл—феррит—металл и феррит 1—феррит 2 [63, 64]. Было показано, что в таких многослойных наноразмерных композициях могут проявляться одновременно отрицательные значения ϵ , μ и n в микроволновом диапазоне частот, хотя остается много невыясненных вопросов. Появились сообщения [65, 66], что отрицательный коэффициент преломления может возникать в миллиметровом диапазоне (~ 150 ГГц) в манганитах со структурой перовскита $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Известно, что манганиты со структурой перовскита характеризуются эффектом колоссального магниторезистивного эффекта, но сообщение [66] о возможности реализации на их основе отрица-

тельных коэффициентов преломления является первым и, безусловно, требует дополнительного экспериментального подтверждения. В настоящее время существуют только определенные теоретические предвидения и первые экспериментальные попытки по созданию таких материалов. Решение этой проблемы, в значительной степени зависящее от усилий химиков-неоргаников, позволит создать магнитно-(электронно-) управляемые наноструктуры с отрицательным показателем преломления. Такие материалы (левосторонние среды) могут найти широкое применение в технике миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов. В частности, на их основе могут быть созданы элементы устройств для использования в связи, системах визуализации и в медицине [70—73]. Следует отметить, что теперь уже экспериментально подтверждена возможность создания фокусирующих систем с разрешающей способностью выше дифракционного лимита (эффект суперлинзы) на базе материалов с негативным показателем преломления [74—76].

Нами разработаны метаматериалы, которые могут применяться как высокодобротные нелинейные СВЧ-материалы [77]. Они одновременно включали твердые растворы $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, которые были высокодобротными параэлектриками, и легированный титанат бария на основе $(\text{Ba}, \text{Y}, \text{Sr})\text{TiO}_{3+x}\text{BN}$, с относительно низкими значениями удельного сопротивления при комнатной температуре и в котором эффект ПТКС проявлялся при невысоких температурах (60—70 °C). Это позволило впервые создать высокодобротные ($Q \cdot f \geq 10000$) резонансные элементы с высокой эффективной проницаемостью ($\epsilon_{\text{эф}} = 260$) и термостабильностью свойств ($TK\epsilon \approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (рис. 13, а), а также высокими коэффициентами перестройки резонансной частоты ($f_{\text{рез}}$) электрическим напряжением (рис. 13, б).

Значительный интерес представляет создание, например, высокодобротных СВЧ-материалов, в которых бы наблюдалась дисперсия диэлектрической проницаемости по определенному закону при низком уровне диэлектрических потерь, то есть не выполнялся бы закон Крамерса-Кронига. Можно привести много других примеров материалов, которые желательны иметь, но их получение запрещено законами современной физики. Создание метаматериалов значительно расширяет горизонты практического использования материалов в технике. Поэтому исследования,

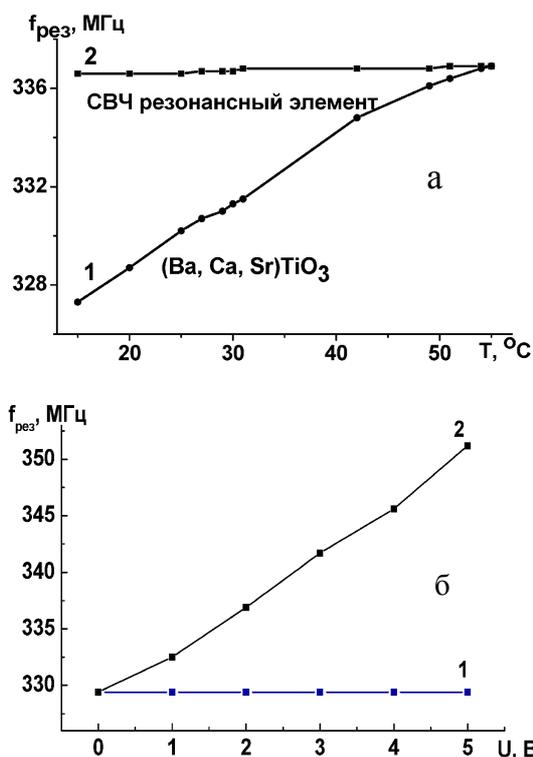


Рис. 13. Зависимости резонансной частоты ($f_{\text{рез}}$) коаксиального резонатора на основе параэлектрика $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (1) и разработанного метаматериала (2) от температуры (а) и приложенного электрического напряжения (б).

направленные на синтез новых метаматериалов, будут активно развиваться в будущем.

IV. Заключение

В данной работе рассмотрено только незначительное количество проблем, которые связаны с созданием функциональных материалов на основе сложных оксидных систем. Вопросы, важные для каждого из классов функциональных материалов, детально не изучались. Сделаны акценты на некоторых проблемах, которые, по мнению автора, являются значительными. В последние годы опубликован ряд обзоров, посвященных разным аспектам разработки функциональных материалов [78—84]. Анализ литературных данных, научных докладов на международных конференциях, посвященных функциональным материалам, а также результаты экспериментов, полученные совместно с коллегами, позволяют автору утверждать, что разработка функциональных материа-

лов является одним из приоритетных направлений развития неорганической химии.

РЕЗЮМЕ. На основі літературних даних, а також результатів, отриманих автором, розглянуто тенденції в розробці деяких типів функціональних матеріалів на основі складних оксидних систем. Аналізуються можливі шляхи покращення властивостей як уже відомих функціональних (надвисокочастотні діелектрики, літєві провідники зі структурою перовскиту), так і нових матеріалів (мультифероїки, метаматеріали).

SUMMARY. On the basis of an analysis of literature date and result obtained by the author, trends in the development of some types of functional materials based on complex oxide systems are considered. Possible ways of improving the properties of both already known functional materials (microwave dielectrics, lithium conductors with perovskite structure, piezoelectric) and new materials (multiferroics, metamaterials) are analyzed.

1. Третьяков Ю.Д. // Успехи хим. наук. -2004. -**73**. -С. 899.
2. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. -Киев: Виш. шк., 1980.
3. Кравчик К.В., Гомза Ю.П., Пащенко Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2007. -**43**. -С. 307.
4. Klimov V.I. // Los Alamos Scienc. -2003. -**28**. -P. 214.
5. Yang Guo, Yan-Feng Zhang, Xin-Yu Bao et al. // Science. -2004. -**306**. -P. 1915.
6. Xin Guo, Rainer Waser // Progress in Materials Science. -2006. -**51**. -P. 151.
7. Chang Q.Sun // Progress in Solid State Chemistry. -2007. -**35**. -P. 1.
8. Hernandez R., Lopez E., Perianez A., Sierra G. // J. High Energy Phys. -2005. -**5**. -P. 11.
9. Белоус А.Г., Пащенко Е.В., Елианский В.А., Иванцук В.П. // Неорган. материалы. -2000. -**36**. -С. 431.
10. Sarent E.H. // Adv. materials. -2005. -**71**. -P. 515.
11. Galkin N., Margulis V., Shorokhov . // Phys. Solid State. -2002. -**44**. -P. 485.
12. Jung Yong Kim, In Jae Chung, Jai Kyeong Kim, Jae-Woong Yu. // Current Appl. Phys. -2006. -**6**. -P. 969.
13. Chevallier L., Grilli M. Luisi, Di Bartolomeo E., Traversa E. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. -2006. -**3**. -P. 393.
14. Knauth Ph. // Solid State Ionics. -2006. -**177**. -P. 2495.
15. Akdogan E.K. Ferroelectrics and Frequency Control IEEE Transactions. -2000. -**47**. -P. 881.
16. Gururaja S., Taya M. // J. Appl. Phys. -2007. -**102**. -P. 064910.
17. Belous A.G., Kravchik K.V., Pashkova E.V. et al. // Amer. Chem. Soc. Chem. Mater. B. -2007. -**19**. -P. 5179.
18. Belous A.G., Ovchar O.V., Valant M., Suvorov D. // J. Mater. Res. -2001. -**16**. -P. 2350.
19. Belous A., Vynov O., Kovalenko L., Makovec D. // J. Solid State Chem. -2005. -**178**. -P. 1367.
20. Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г., Беляков В.Н. // Неорган. материалы. -2005. -**41**. -С. 93.
21. Абакумов А.М., Антипов Е.В., Ковда Л.М. и др. // Успехи хим. наук. -1995. -**64**. -С. 769.
22. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорган. химия. -1987. -**23**. -С. 470.
23. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пащенко Е.В., Мирный В.Н. // Электрохимия. -2002. -**38**. -С. 479.
24. Белоус А.Г., Гаврилова Л.Г., Полянецкая С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**. -С. 460.
25. Бутко В.И., Белоус А.Г., Евтушенко Н.П. и др. // Физика тв. тела. -1986. -**28**. -С. 1181.
26. Белоус А.Г. // Теорет. и эксперимент. химия. -1998. -**34**. -С. 331.
27. Belous A., Gavrilenko O., Pashkova E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2006. -**6**. -P. 1552.
28. Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пащенко Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2004. -**40**. -С. 993.
29. Мищук Д.О., Вьюнов О.И., Овчар О.В., Белоус А.Г. // Там же. -2004. -**40**. -С. 1229.
30. In-Tae Kim, Yoop-Ho Kim. // J. Mater. Res. -1997. -**12**. -P. 518.
31. Cheol-Woo Ahn, Sahn nam, Yun-Soo Lim et al. // J. Appl. Phys. -2002. -**41**. -P. 5277.
32. Hiroyuki Matsumoto, Hiroshi Tomura, Kikuo Wakino // Japan. J. Appl. Phys. -1991. -**30**. -P. 2347.
33. Kolodiaznyi T., Petric N., Belous A. et al. // J. Mater. Res. -2002. -**17**. -P. 3182.
34. Belous A.G., Ovchar O.V., Kramarenko O.V. et al. // Proc. 11 Europ. Meeting on Ferroelectricity, EMF. -2007. -Bled, Slovenia, 2007. -P. 52.
35. Belous A.G., Ovchar O.V., Kramarenko O.V. et al. // Ferroelectrics. -2008. -**367**. -P. 38.
36. Belous A., Ovchar O., Kramarenko O. et al. // Proc. Electroceram. XI, Manchester, UK. -2008. -P. A-003-O.
37. Guiton B.S., Davis P.K. // Nature materials. -2007. -**6**. -P. 586.
38. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. // Журн. теорет. физики. -1954. -**24**. -С. 175.
39. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. // Ferroelectrics. -1981. -**37**. -P. 579.
40. Shrouf T., Chang Z.T., Kim M., Markgraf S. // Ibid. -1990. -**12**. -P. 63.
41. Sabolsky E.M., James A.R., Kwon S. et al. // Appl. Phys. Lett. -2001. -**78**. -P. 2551.
42. Kimura T., Fuse K. // Proc. 10th Europ. Meet. Electroceram., Toledo, Spain, 2006. -P. 2002.
43. Baudry S., Brinz T., Gunther M. et al. // Ibid. -2006. -P. 2006.
44. Schmid H. // Ferroelectrics. -1994. -**162**. -P. 665.
45. Бозулавский С.А. Избр. тр. по физике. -М.: Физматгиз. -1961. -С. 231.
46. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. // Журн. эксперим.-теорет. физики. -1958. -**28**. -С. 1491.
47. Венивцев Ю.Н., Жданов Г.С., Соловьев С.П. //

- Кристаллография. -1960. -**5**. -С. 520.
48. Киселев С.В., Озеров З.П., Жданов Г.С. // Докл. АН СССР. -1962. -**7**. -С. 1255.
49. Федулов С.А., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С. и др. // Кристаллография. -1962. -**7**. -С. 77.
50. Барьяхтар В.Г., Чупис И.С. // Физика тв. тела. -1968. -**10**. -С. 3547.
51. Барьяхтар В.Г., Чупис И.С. // Там же. -1969. -**11**. -С. 225.
52. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. -М.: Наука, 1968. -С. 184.
53. Ecranstain W., Mathur N.D., Scott J.F. // Nature. -2006. -**442**. -P. 759.
54. Nan Ce-Wen, Bichurin M.I., Dong Shuxiang et al. // J. Appl. Phys. -2008. -**103**. -P. 031101.
55. Солонан С.А., Вьюнов О.И., Товстолыткин А.И. и др. // Неорг. материалы. -2007. -**43**. -С. 1389.
56. Belous A., Ovchar O., Kramarenko O. et al. // Proc. 5th Int. Conf. on Microwave Materials and Their Appl. "ММА-2008", Hangzhou, China, 2008. -P. 46.
57. Веселого В.Г. // Успехи физ. наук. -1967. -**92**. -С. 517.
58. Силин Р.А. // Радиотехника и электроника. -1960. -**5**. -С. 688.
59. Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C. // Phys. Rev. Lett. -2000. -**81**. -P. 4181.
60. Pendry J.B., Smith D.R. // Phys. Today. -2004. -**57**. -P. 37.
61. Shelby R., Smith D.R., Schultz S. // Science. -2001. -**292**. -P. 77.
62. Parazzoli C.G., Greigor R.B., Li K. et al. // Phys. Rev. Lett. -2003. -**90**. -P. 107401-1.
63. Houck A.A., Brock J.B., Chuang I.L. // Ibid. -2003. -**90**. -P. 137401-1.
64. Foteinopoulou S., Economou E.N., Soukoulis C.M. // Ibid. -2003. -**90**. -P. 107402-1.
65. Cubukcu E., Aydin K., Ozbay E. et al. // Nature. -2003. -**423**. -P. 604.
66. Parimi P.V, Lu W.T., Vodo P., Sridha S. // Ibid. -2003. -**426**. -P. 404.
67. Chen J., Zhang B., Tang D. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2006. -**306**. -P. 368.
68. Pimenov A., Loidl A., Przyslupski P., Dabrowski B. // Phys. Rev. Lett. -2005. -**95**. -P. 247009.
69. Pimenov A., Loidl A., Gehrke K. // Ibid. -2007. -**98**. -P. 197401.
70. Shamonina E., Solomar L. // J. Magn. Magn. Mater., -2006. -**306**. -P. 38.
71. Zhao H., Zhou J., Zhao Q. // Appl. Phys. Lett. -2007. -**91**. -P. 131107.
72. Wu R.X. // J. Appl. Phys. -2005. -**97**. -P. 076105.
73. Makhnovskiy D.P., Panin L.V. // J. Appl. Phys. -2003. -**93**. -P. 4120.
74. Lagarkov A.N., Kisev V.N. // Phys. Rev. Lett. -2004. -**92**. -P. 077401-1.
75. Grbic M., Elefthrades G.V. // Ibid. -2004. -**92**. -P. 117403-1.
76. Fang N., Lee H., Sun C., Zhang X. // Science. -2005. -**308**. -P. 534.
77. Дурилин Д.А. Дис. ... канд. хим.наук. -Киев, 2007.
78. Губин С.П., Коктаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. -2005. -**74**. -С. 539.
79. Третьяков Ю.Д. // Там же. -2003. -**72**. -С. 731.
80. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елесеев А.А. // Там же. -2004. -**73**. -С. 974.
81. Sugimoto M. // J. Amer. Ceram. Soc. -1999. -**82**. -P. 269.
82. Schoonman V. // Solid State Ionics. -2000. -**135**. -P. 5.
83. Knauth P., Tuller H.L. // J. Amer. Ceram. Soc. -2002. -**85**. -P. 1654.
84. Haerling G.H. // Ibid. -1999. -**82**. -P. 797.