

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.12.045>

УДК 621

**М.Д. Глинчук, Л.П. Юрченко**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

E-mail: [glin@ipms.kiev.ua](mailto:glin@ipms.kiev.ua)

## **Великий магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі в нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів із загальною формулою $Pb(V'V'')O_3$**

*Представлено членом-кореспондентом НАН України М.Д. Глинчук*

*У рамках підходу Ландау–Гінзбурга–Девоншира проведено теоретичне моделювання магнітоелектричного ефекту в нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів. Розглянуто феромагнітні сегнетоелектрики  $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$  та  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ , які мають високі магнітоелектричні властивості при температурах вище 100 К, включаючи аномально великий магнітоелектричний ефект при кімнатній температурі. Показано, що завдяки розмірним ефектам у нанокераміці можна збільшити коефіцієнт магнітоелектричного зв'язку на 1–3 порядки.*

**Ключові слова:** нанозеренна кераміка, мультифероїки, магнітоелектричний ефект, моделювання властивостей.

Пошуки мультифероїків, які мають найвищі магнітоелектричні (МЕ) властивості при кімнатній температурі, є актуальною проблемою у зв'язку зі створенням новітніх функціональних матеріалів [1]. Для сучасних електронних приладів на базі фероїків значний МЕ зв'язок при кімнатній температурі особливо важливий, але ще донедавна такі характеристики не були виявлені навіть для гетероструктурних мультифероїків [2–4].

Найбільш перспективними виявилися нанозеренні кераміки твердих розчинів перовськітів із загальною формулою  $Pb(V'V'')O_3$ . Відкриття однофазних магнітоелектриків, які зберігають високі МЕ властивості при кімнатній температурі, на основі твердого розчину сегнетоелектричних антиферомагнетиків  $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  (PFT) та  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PFN) із  $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$  (PZT) висвітлено в роботах [2–5].

У цій роботі розглянемо тверді розчини  $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$  ( $PFT_xPZT_{1-x}$ ) та  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$  ( $PFN_xPZT_{1-x}$ ) і коротко обговоримо їх властивості при  $T \geq 100$  К. PFN – це антиферомагнетик при температурах нижче температури Нееля,  $T_{Neel} = 143–170$  К [6] і сегнетоелектрик при температурах, нижчих за температуру Кюрі,

© М.Д. Глинчук, Л.П. Юрченко, 2017

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2017. № 12

45

$T_{\text{Curie}} = 379\text{--}393$  К [6]. PFN має константу біквдратичного МЕ зв'язку  $2,2 \cdot 10^{-22}$  см/(В·А) при 140 К [7]. PFT є антиферомагнетиком із температурою Нееля 133–180 К і сегнетоелектриком із фазовим переходом при температурі Кюрі, яка змінюється в інтервалі 247–256 К, залежно від чистоти зразків. Температура Кюрі слабо залежить від частоти зовнішнього поля. PZT — це немагнітний, нормальний сегнетоелектрик із температурою переходу Кюрі, що змінюється в інтервалі 666–690 К, залежно від технології приготування зразка, та значним п'єзоелектричним ефектом.

Величезний ефективний МЕ коефіцієнт у наноструктурованому  $\text{PFT}_x\text{PZT}_{1-x}$ , який сягає  $1,3 \cdot 10^{-7}$  с/м для  $x = 0,3$  і  $0,4$ , є нелінійним ефектом [3]. Набагато менше значення лінійного МЕ коефіцієнта,  $1,3 \cdot 10^{-11}$  с/м, відповідає неструктурованому матеріалу або мікрокераміці [4].

Теоретично визначено [8], що високий лінійний коефіцієнт МЕ можливий завдяки розмірному ефекту в нанорозмірних пластинах матеріалу PFT–PZT [2, 4]. Зокрема, показано, що наноструктура цих керамік відіграє вирішальну роль у сильній МЕ взаємодії, а друга компонента твердого розчину (PZT) індукує феромагнітну фазу шляхом зміни знака температури Кюрі магнітної підсистеми, що визначає поведінку магнітної сприйнятливості при  $T > T_N$ . Теоретичний аналіз вищезгаданих властивостей мікрокераміки  $\text{PFT}_x\text{PZT}_{1-x}$  та  $\text{PFN}_x\text{PZT}_{1-x}$  виявив аномальну залежність сегнетоелектричних та МЕ властивостей від складу  $x$  [9].

Метою цієї роботи є теоретичне моделювання залежності МЕ ефекту в нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів від середнього розміру зерна. Використаний підхід Ландау–Гінзбурга–Девоншира ґрунтується на наших попередніх роботах, в яких було показано, що він здатний описати аномальні МЕ властивості нанокерамік різного хімічного складу. Отримані результати висвітлили фізичні механізми аномалій властивостей і, таким чином, відкрили шлях для створення нових мультифероїків з великим МЕ зв'язком при кімнатній температурі.

**Ефективний коефіцієнт МЕ зв'язку у твердих розчинах нанокерамік PZT–PFT і PZT–PFN.** Об'ємна густина вільної енергії Гіббса в рамках торії Ландау–Гінзбурга (Л–Г) має вигляд [10]

$$G_{PM} = g_P + g_L + g_M + g_{el} + g_{ME}, \quad (1a)$$

$$g_P = \frac{\alpha_P}{2} P_i^2 + \frac{\beta_{Pij}}{4} P_i^2 P_j^2 + q_{ijkl}^{(e)} u_{ij} P_k P_l, \quad (1б)$$

$$g_L = \frac{\alpha_L}{2} L_i^2 + \frac{\beta_{Lij}}{4} L_i^2 L_j^2 + q_{ijkl}^{(m)} u_{ij} L_k L_l, \quad (1в)$$

$$g_{el} = \frac{c_{ijkl}}{2} u_{ji} u_{kl} + \frac{A_{ijklmn}}{2} u_{ji} u_{kl} P_m P_n + \frac{B_{ijklmn}}{2} u_{ij} u_{kl} L_m L_n + \frac{C_{ijklmn}}{2} u_{ij} u_{kl} M_m M_n, \quad (1г)$$

де  $g_P$  — поляризаційна енергія;  $g_L$  — антиферомагнітна енергія;  $g_M$  — феромагнітна енергія;  $g_{el}$  — пружна енергія;  $P$  — поляризація;  $L_i = (M_{ai} - M_{bi})/2$  — компоненти вектора антиферомагнітного параметра порядку двох еквівалентних підґраток  $a$  та  $b$ ;  $M_i = (M_{ai} + M_{bi})/2$  — компоненти вектора феромагнітного параметра порядку — намагніченості;  $u_{ij}$  — тензор пружних деформацій;  $q_{ijkl}^{(e)}$ ,  $q_{ijkl}^{(l)}$  і  $q_{ijkl}^{(m)}$  — коефіцієнти електро- та магнітострикції;  $c_{ijkl}$  — компоненти тензора пружних жорсткостей.

Лінійний та біквадратичний внески у МЕ енергію мають такий вигляд:

$$g_{ME} = \mu_{ij} M_i P_j + \frac{\eta_{ijkl}^{FM}}{2} M_i M_j P_k P_l + \frac{\eta_{ijkl}^{AFM}}{2} L_i L_j P_k P_l, \quad (2)$$

$\mu_{ij}$  – компоненти тензора білінійного МЕ зв'язку,  $\eta_{ijkl}^{FM}$  і  $\eta_{ijkl}^{AFM}$  – компоненти тензора біквадратичного МЕ зв'язку. Тензори  $\eta_{ijkl}^{FM}$  і  $\eta_{ijkl}^{AFM}$ , як було показано в роботі [11], містять електро- та магнітострикційні внески:

$$\eta_{ijkl}^{FM}(R) = -\eta_{ijkl} + (q_{ijmn}^{(e)} s_{mnspl}^{(m)} - (\tilde{A}_{ijsp} g_{ksn}^{(m)} g_{lpn}^{(m)} + \tilde{B}_{ijsp} g_{ksn}^{(e)} g_{lpn}^{(e)})) \left( 1 + \frac{R_{\mu 1}}{R} + \left( \frac{R_{\mu 2}}{R} \right)^2 \right), \quad (3)$$

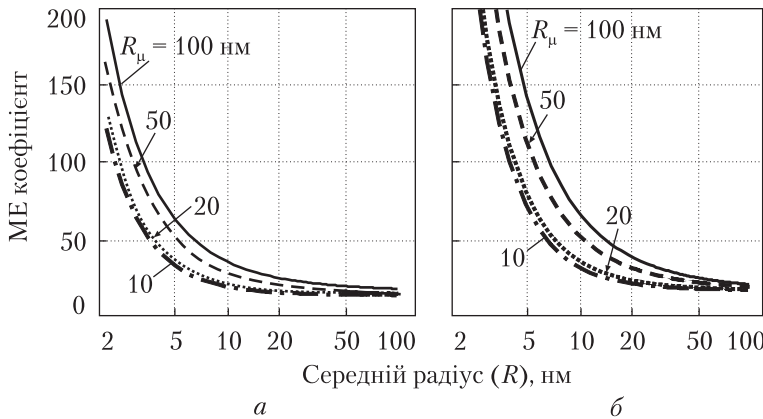
$$\eta_{ijkl}^{AFM}(R) = \eta_{ijkl} + (q_{ijmn}^{(e)} s_{mnspl}^{(l)} - (\tilde{C}_{ijsp} g_{ksn}^{(m)} g_{lpn}^{(m)} + \tilde{D}_{ijsp} g_{ksn}^{(e)} g_{lpn}^{(e)})) \left( 1 + \frac{R_{\mu 1}}{R} + \left( \frac{R_{\mu 2}}{R} \right)^2 \right), \quad (4)$$

де  $\eta_{ijkl}$  – “істинний” тензор МЕ зв'язку;  $s_{mnspl}$  – пружна піддатливість;  $g_{ijk}^{(e)}$  і  $g_{ijk}^{(m)}$  – тензори п'єзоелектричного та п'єзромагнітного ефектів відповідно. Оскільки стрикційний, п'єзоелектричний і п'єзромагнітний тензори сильно залежать від хімічного складу  $x$ , коефіцієнти МЕ зв'язку  $\eta_{ijkl}^{FM}$  та  $\eta_{ijkl}^{AFM}$  можуть істотно варіюватися для PFN і PFT.  $R$  – середній радіус зерна нанокераміки.

Характеристичні радіуси  $R_{\mu 1}$  та  $R_{\mu 2}$  виникають завдяки ефекту поверхневого натягу (коефіцієнт поверхневого натягу  $\mu$ ). Залежно від технологічних умов значення  $R_{\mu 1}$  та  $R_{\mu 2}$  можуть змінюватися від кількох нанометрів до кількох сотень нанометрів і тому внесок  $(R_{\mu 1}/R) + (R_{\mu 2}/R)^2$  у рівняннях (3), (4) може збільшити коефіцієнт МЕ зв'язку в  $10-10^3$  разів для середнього розміру  $R \approx 20-50$  нм.

Коефіцієнт  $\alpha_P$  лінійно залежить від температури,  $\alpha_P = \alpha_{TY} \left( T - T_Y^C \left( 1 - \frac{R_{PY}}{R} \right) \right)$ , де  $Y = “N”$  чи “ $T$ ”,  $T_Y^C$  – температури сегнетоелектричного переходу в однорідному об'ємі. Коефіцієнти  $\alpha_L = \alpha_{LT} \left( T - T_N^Y \left( 1 - \frac{R_{LY}}{R} \right) \right)$  та  $\alpha_M = \alpha_{MT} \left( T - \theta_C^Y \left( 1 - \frac{R_{MY}}{R} \right) \right)$ . Температури Нееля ( $T_N^Y$ ) та Кюрі ( $\theta_C^Y$ ) такі самі, як і для однорідного об'єму. Критичні розміри  $R_{PY}$ ,  $R_{LY}$  і  $R_{MY}$  виникають з ефекту поверхневого натягу, зв'язаного з електрострикцією та магнітострикцією. Критичні розміри можуть бути додатними або від'ємними залежно від форми нанообласті, знаків тензорних коефіцієнтів електро- і магнітострикції і напряму поверхневого напруження (стиснення чи розтягнення). Усі ці величини залежать від складу  $x$  твердих розчинів PFN $_x$ PZT $_{1-x}$  і PFT $_x$ PZT $_{1-x}$ . Їх типові значення  $1-10$  нм.

Для оцінки коефіцієнта лінійного МЕ зв'язку в об'ємному однорідному матеріалі врахуємо, що коефіцієнт МЕ білінійного зв'язку пропорційний  $\mu_{ij} \propto g_{jqs}^{(e)} d_{iqs}^{(m)}$ , де  $g_{ijk}^{(e)}$  і  $d_{ijk}^{(m)}$  – тензори п'єзоелектричного і п'єзромагнітного ефектів відповідно [11, 12]. Тому для оцінки внеску п'єзоелектричного ефекту в білінійний член зв'язку твердого розчину потрібно оцінити добуток  $g_{jqs}^{(e)} d_{iqs}^{(m)}$ . Відповідна спонтанна деформація  $u_{ij}^{(m)} \propto s_{ijps}^{-1} q_{pskl}^{(m)} M_k M_l \propto s_{ijkl} d_{qkl}^{(m)} M_q$ , де  $s_{ijkl}$  – компоненти тензора пружної піддатливості. Використовуючи значення  $s_{ijkl} \approx 5 \cdot 10^{-12}$  Па $^{-1}$ ,



Залежність квадратичного МЕ коефіцієнта  $\alpha^{eff}$  від середнього розміру зерна  $R$  нанорозмірних керамік  $PFT_xPZT_{1-x}$  (а) і  $PFN_xPZT_{1-x}$  (б), розрахована з рівняння (5) для хімічного складу  $x = 0,4$  та різних характеристичних радіусів ( $R_\mu$ ) – 10, 20, 50 і 100 нм

максимальний п'єзоелектричний коефіцієнт, який відповідає морфотропній границі  $Pb_{0,5}Zr_{0,5}TiO_3$ ,  $g_{ijk}^{(e)} \propto 0,1 \text{ В} \cdot \text{м/Н}$  при кімнатній

температурі, і спонтанну намагніченість,  $M \sim 5 \cdot 10^3 \text{ А/м}$  та значення магнетострикційної деформації,  $u^{(m)} \propto q^{(m)}M^2/s \sim 10^{-6}$ , розрахуємо, що  $d^{(m)} \propto u^{(m)}/(sM) \sim 10^2 \text{ Па} \cdot \text{м/А}$ . Тому  $g^{(e)}d^{(m)} \sim 10 \text{ В/А}$  і  $\mu_{ij} \propto 10 \text{ В/А}$  або  $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ с/м}$ . Це значення принаймні на три порядки менше, ніж значення ефективного МЕ коефіцієнта,  $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ с/м}$ , наведені в роботі [3] для шаруватих наноструктурних матеріалів, у яких природа МЕ зв'язку виявляється нелінійною, а ефективний коефіцієнт МЕ зв'язку не задовольняє строге визначення лінійного МЕ зв'язку. З іншого боку, для однофазних мультифероїків типовий коефіцієнт лінійного МЕ зв'язку порядку  $10^{-10} \text{ с/м}$ , тоді як для гетероструктур його значення зростає з  $10^{-6}$  до  $10^{-8} \text{ с/м}$ .

Оцінимо ефективний МЕ коефіцієнт для шаруватих наноструктурних матеріалів, враховуючи їх фероїчну нелінійність і розмірні ефекти. Для випадку руху сегнетоелектричних доменних стінок у зовнішньому магнітному полі  $H$  має бути використаний більш складний вираз для  $\alpha_{ij}^{eff}$ :

$$\alpha_{ij}^{eff}(R) = \alpha_{ij} + \beta_{ijk}(R)\epsilon_{kl}^{eff} E_l^{coer} + \gamma_{ijk}(R)\chi_{kl} H_l^{crit} + \eta_{ijkl}(R)\epsilon_{kn}^{eff} E_n^{coer} \chi_{lm} H_m^{crit}. \quad (5)$$

Тут об'ємна  $\epsilon_{kl}^{eff}$  – локальна діелектрична проникність;  $\chi_{kl}$  – магнітна проникність; коефіцієнти  $\beta_{ijk}(R) \propto \left(1 + \frac{R_{\mu\beta}}{R}\right)$ ,  $\gamma_{ijk}(R) \propto \left(1 + \frac{R_{\mu\gamma}}{R}\right)$  і  $\eta_{ijkl}(R) \propto \left(1 + \frac{R_{\mu1}}{R} + \left(\frac{R_{\mu2}}{R}\right)^2\right)$ . Відповідно до

термодинамічної теорії локальна діелектрична проникність  $\epsilon^{eff}$  в безпосередній близькості від сегнетоелектричної доменної стінки може бути набагато вищою, ніж об'ємне значення діелектричної проникності  $\epsilon_{ij} \sim 1000$ .

Залежність квадратичного МЕ коефіцієнта  $\alpha^{eff}$  від середнього радіуса зерна  $R$  нанорозмірних керамік  $PFT_xPZT_{1-x}$  і  $PFN_xPZT_{1-x}$  розрахована з рівняння (5) для  $x = 0,4$  і наведена на рисунку. Величина  $\alpha^{eff}$  нормована на об'ємне значення  $\alpha$ . Критичне магнітне поле  $H_j^{crit} = 3 \text{ кЕ}$ , коерцитивне електричне поле, "об'ємне" коерцитивне поле  $E_i^{coer} = 15 \text{ кВ/см}$  і діелектрична проникність узяті з роботи [2] для  $x = 0,4$ . Усі інші матеріальні параметри  $PFT_xPZT_{1-x}$  і  $PFN_xPZT_{1-x}$  наведені в роботах [8, 9]. З рисунка видно, що МЕ коефіцієнти різко зростають (від 50 до 200) із зменшенням радіуса зерна менше 10 нм. Таким чином досягається велике значення  $\alpha^{eff} \sim (10^{-8} - 10^{-7}) \text{ с/м}$  для наноструктурних матеріалів на відміну від звичайного об'ємного значення  $\alpha \sim (10^{-11} - 10^{-10}) \text{ с/м}$ .

Підведемо підсумки роботи. Нещодавно були виявлені феромагнітна і магнітоелектрична фази при кімнатних температурах із достатньо сильним лінійним і біквадратичним МЕ зв'язками у твердих розчинах PFN–PZT і PFT–PZT [2–4]. Механізм цього явища полягає в тому, що PZT має великі п'єзоелектричні коефіцієнти і сегнетоелектричну поляризацію, які посилюють лінійний і нелінійний МЕ зв'язок, біквадратичний МЕ зв'язок істотно підсилюється розмірними ефектами. Однак у чистих PFN і PFT, так само як і в звичайному не нанорозмірному  $(\text{PFN})_x(\text{PT})_{1-x}$ , внесок від біквадратичного МЕ зв'язку виявляється недостатнім для переходу у феромагнітний стан.

У випадку нанокерамік з твердих розчинів  $\text{PFT}_x\text{PZT}_{1-x}$  та  $\text{PFN}_x\text{PZT}_{1-x}$  їх високі (за рахунок домішки PZT) п'єзо- і електрострикційні коефіцієнти, значення констант МЕ зв'язку разом із достатньо великою поляризацією сприяють підтримці феромагнітної фази навіть при кімнатних температурах. Нами показано, що теоретичний розгляд ефектів поверхневого натягу на границі нанорозмірного зерна в  $\text{PFT}_x\text{PZT}_{1-x}$  і  $\text{PFN}_x\text{PZT}_{1-x}$  дає можливість пояснити основні експериментальні результати, які спостерігав Еванс із співавт. [3] і Санчес із співавт. [2]. А саме аномально великий ефективний коефіцієнт МЕ зв'язку  $\alpha_{ij}^{\text{eff}}$  виникає в нанокераміці за рахунок розмірних та локальних ефектів, які спричиняють його підвищення на 1–3 порядки порівняно зі звичайними кераміками. Тож існує реальна можливість збільшити величину  $\alpha_{ij}^{\text{eff}}/\alpha_{ji}$  на 1–3 порядки завдяки розмірним ефектам і доменній структурі. Таким чином, розглянута в роботі нанозеренна кераміка з розмірами зерен 20–50 нм завдяки великому МЕ ефекту при кімнатній температурі є дуже перспективною.

Отримані результати відкривають спосіб контролю властивостей наноматеріалу за допомогою вибору відповідного складу для створення новітніх нанозеренних керамік з великим МЕ ефектом при кімнатній температурі для нового покоління електронної техніки.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Scott J.F. Applications of magnetoelectrics. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**. P. 4567–4574. doi: <https://doi.org/10.1039/C2JM16137K>
2. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A., Roque-Malherbe R., Polanco R., Scott J.F., Katiyar R.S. Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tantalate–lead zirconate titanate (PFT/PZT). *AIP Adv.* 2011. **1**. 042169. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3670361>
3. Evans D.M., Schilling A., Kumar A., Sanchez D., Ortega N., Arredondo M., Katiyar R.S., Gregg J.M., Scott J.F. Magnetic switching of ferroelectric domains at room temperature in multiferroic PZTFT. *Nat. Commun.* 2013. **4**. 1534. doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms2548>
4. Sanchez D.A., Ortega N., Kumar A., Sreenivasulu G., Katiyar R.S., Scott J.F., Evans D.M., Arredondo-Arechavala M., Schilling A., Gregg J.M. Room-temperature single phase multiferroic magnetoelectrics:  $\text{Pb}(\text{Fe},\text{M})_x(\text{Zr},\text{Ti})_{(1-x)}\text{O}_3$  [M = Ta, Nb]. *J. Appl. Phys.* 2013. **113**. 074105. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4790317>
5. Evans D.M., Schilling A., Kumar A., Sanchez D., Ortega N., Katiyar R.S., Scott J.F., Gregg J.M. Switching ferroelectric domain configurations using both electric and magnetic fields in  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Ta})\text{O}_3$  single-crystal lamellae. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2014. **372**. 20120450. doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0450>
6. Mishra R.K., Choudhary R.N.P., Banerjee A. Bulk permittivity, low frequency relaxation and the magnetic properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. **22**, Iss. 2. 025901. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/2/025901>
7. Kleemann W., Shvartsman V.V., Borisov P., Kania A. Coexistence of antiferromagnetic and spin cluster glass order in the magnetoelectric relaxor multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* 2010. **105**, Iss. 25. 257202. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.257202>



8. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Morozovska A.N. New room temperature multiferroics on the base of single-phase nanostructured perovskites. *J. Appl. Phys.* 2014. **116**. 054101. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4891459>
9. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Morozovska A.N. Theoretical description of anomalous properties of novel room temperature multiferroics  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_x(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{1-x}\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{1-x}\text{O}_3$ . *J. Appl. Phys.* 2016. **119**. 024102. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4939584>
10. Glinchuk M.D., Morozovska A.N., Eliseev E.A., Blinc R. Misfit strain induced magnetoelectric coupling in thin ferroic films. *J. Appl. Phys.* 2009. **105**. 084108. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3108483>
11. Glinchuk M. D., Eliseev E.A., Morozovska A.N., Blinc R. Giant magnetic effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods. *Phys. Rev. B.* 2008. **77**. 024106. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.024106>
12. Eliseev E.A., Glinchuk M.D., Khist V., Skorokhod V.V., Blinc R., Morozovska A.N. Linear magnetoelectric coupling and ferroelectricity induced by the flexomagnetic effect in ferroics. *Phys. Rev. B.* 2011. **84**. 174112. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.174112>

Надійшло до редакції 27.09.2017

## REFERENCES

1. Scott, J. F. (2012). Applications of magnetoelectrics. *J. Mater. Chem.*, 22, pp. 4567-4574. doi: <https://doi.org/10.1039/C2JM16137K>
2. Sanchez, D. A., Ortega, N., Kumar, A., Roque-Malherbe, R., Polanco, R., Scott, J. F. & Katiyar, R. S. (2011). Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tantalate–lead zirconate titanate (PFT/PZT). *AIP Adv.*, 1, 042169. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3670361>
3. Evans, D. M., Schilling, A., Kumar, A., Sanchez, D., Ortega, N., Arredondo, M., Katiyar, R. S., Gregg, J. M. & Scott, J. F. (2013). Magnetic switching of ferroelectric domains at room temperature in multiferroic PZTFT. *Nat. Commun.*, 4, 1534. doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms2548>
4. Sanchez, D. A., Ortega, N., Kumar, A., Sreenivasulu, G., Katiyar, R. S., Scott, J. F., Evans, D. M., Arredondo-Arechavala, M., Schilling, A. & Gregg, J. M. (2013). Room-temperature single phase multiferroic magnetoelectrics:  $\text{Pb}(\text{Fe},\text{M})_x(\text{Zr},\text{Ti})_{(1-x)}\text{O}_3$  [M = Ta, Nb]. *J. Appl. Phys.*, 113, 074105. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4790317>
5. Evans, D. M., Schilling, A., Kumar, A., Sanchez, D., Ortega, N., Katiyar, R. S., Scott, J. F. & Gregg, J. M. (2014). Switching ferroelectric domain configurations using both electric and magnetic fields in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Ta})\text{O}_3$  single-crystal lamellae. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 372, 20120450. doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0450>
6. Mishra, R. K., Choudhary, R. N. P. & Banerjee, A. (2010). Bulk permittivity, low frequency relaxation and the magnetic properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 22, Iss. 2, 025901. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/2/025901>
7. Kleemann, W., Shvartsman, V. V., Borisov, P. & Kania, A. (2010). Coexistence of antiferromagnetic and spin cluster glass order in the magnetoelectric relaxor multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 105, Iss. 25, 257202. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.257202>
8. Glinchuk, M. D., Eliseev, E. A. & Morozovska, A. N. (2014). New room temperature multiferroics on the base of single-phase nanostructured perovskites. *J. Appl. Phys.*, 116, 054101. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4891459>
9. Glinchuk, M. D., Eliseev, E. A. & Morozovska, A. N. (2016). Theoretical description of anomalous properties of novel room temperature multiferroics  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})_x(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{1-x}\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{1-x}\text{O}_3$ . *J. Appl. Phys.*, 119, 024102. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4939584>
10. Glinchuk, M. D., Morozovska, A. N., Eliseev, E. A. & Blinc, R. (2009). Misfit strain induced magnetoelectric coupling in thin ferroic films. *J. Appl. Phys.*, 105, 084108. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3108483>
11. Glinchuk, M. D., Eliseev, E. A., Morozovska, A. N. & Blinc, R. (2008). Giant magnetic effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods. *Phys. Rev. B*, 77, 024106. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.024106>
12. Eliseev, E. A., Glinchuk, M. D., Khist, V., Skorokhod, V. V., Blinc, R. & Morozovska, A. N. (2011). Linear magnetoelectric coupling and ferroelectricity induced by the flexomagnetic effect in ferroics. *Phys. Rev. B*, 84, 174112. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.174112>

Received 27.09.2017

М.Д. Глинчук, Л.П. Юрченко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича  
НАН Украины, Киев  
E-mail: glin@ipms.kiev.ua

БОЛЬШОЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ  
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В НАНОЗЕРЕННЫХ КЕРАМИКАХ  
МУЛЬТИФЕРРОЙКОВ-ПЕРОВСКИТОВ С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ  $Pb(B'B'')O_3$

В рамках подхода Ландау–Гинзбурга–Девоншира проведено теоретическое моделирование магнитоэлектрического эффекта в нанозеренных керамиках мультиферроиков-перовскитов. Рассмотрены ферромагнитные сегнетоэлектрики  $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$  и  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ , имеющие значительные магнитоэлектрические свойства при температурах выше 100 К, включая аномально большой магнитоэлектрический эффект при комнатной температуре. Показано, что благодаря размерным эффектам в нанокерамике возможно увеличить коэффициент магнитоэлектрической связи на 1–3 порядка.

**Ключевые слова:** нанозеренная керамика, мультиферроики, магнитоэлектрический эффект, моделирование свойств.

M.D. Glinchuk, L.P. Yurchenko

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science  
of the NAS of Ukraine, Kiev  
E-mail: glin@ipms.kiev.ua

HIGH MAGNETOELECTRIC EFFECT AT ROOM TEMPERATURE  
IN NANOGRAINED CERAMICS OF MULTIFERROIC-PEROVSKITES  
WITH GENERAL FORMULA  $Pb(B'B'')O_3$

Using the Landau–Ginzburg–Devonshire approach, the theoretical modeling of the magnetoelectric effect in nanograined ceramics of multiferroic-perovskites is carried out. We consider ferromagnetic ferroelectrics  $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$  and  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_x(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{1-x}O_3$ , which have pronounced magnetoelectric properties at temperatures higher than 100 K, including the high magnetoelectric effect at room temperature. It is shown that the coefficient of magnetoelectric effect can increase by 1–3 orders due to size effects in nanoceramics.

**Keywords:** nanograined ceramics, multiferroics, magnetoelectric effect, modeling of properties.