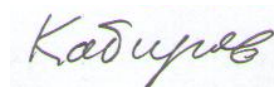


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

*Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования*

«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Кабиров Юрий Вагизович

**МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ И
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ И
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ
ПЕРОВСКИТОВ**

Специальности:

1.3.12. Физика магнитных явлений

1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор

Тополов В.Ю.

Ростов-на-Дону

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список принятых сокращений и обозначений.....	4
Введение	5
Глава 1. Магниторезистивность в неупорядоченных системах	16
Выводы по главе 1.....	31
Глава 2. Методики синтеза и исследования магниторезистивных материалов.....	34
2.1. Синтез, микроструктура и физические свойства композитов с отрицательной магниторезистивностью.....	34
2.2. Положительная магниторезистивность.....	61
Выводы по главе 2.....	74
Глава 3. Магнитодиэлектрические свойства композитных материалов.....	76
Выводы по главе 3.....	89
Глава 4. Магниторезистивные свойства и несобственная пьезорезистивность композитов на основе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ и полиэтилена низкой плотности	91
4.1. Несобственная пьезо- и магниторезистивность в композитах.....	91
4.2. Пьезорезистивные и магниторезистивные свойства композитов LSMO/LDPE.....	92
Выводы по главе 4.....	106
Глава 5. Проявление в неупорядоченных диэлектрических материалах $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ отрицательного значения диэлектрической проницаемости в области частот от 10^{-3} до 10^{-1} Гц. Магнитные свойства композитов $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ для $x=0,05$	108
5.1. Высокая диэлектрическая проницаемость и низкочастотный диэлектрический отклик $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	108
5.2. Результаты исследования магнитных свойств и микроструктуры композитов $x_m\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(1-x_m)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Эффект «подмагничивания» для композитов с $x_m = 0,05$	124
Выводы по главе 5.....	139

Глава 6. Фазовые переходы сложных оксидов CdTiO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита.....	140
6.1.Реконструктивные переходы CdTiO_3 ильменит-перовскит, перовскит-ильменит	140
6.2.Оптические и электрические свойства кристаллов и керамики CdTiO_3	153
6.3. Фазовый переход перовскит-ильменит в CdTiO_3	160
6.4. Последовательность фазовых переходов неупорядоченных твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ в области температур от 293 до 573 К	167
Выводы по главе 6.....	180
Глава 7. Некоторые физические свойства, важные для практических применений неупорядоченных материалов.....	181
7.1. Высокая диэлектрическая проницаемость в области фазового перехода перовскита Pb_2CdWO_6	181
7.2. Радиопоглощающие свойства композитов на основе LSMO	192
Выводы по главе 7.....	208
Заключение	209
Список литературы	212
Список публикаций автора по теме диссертации.....	242

Список принятых сокращений и обозначений

ССТО - сложный оксид $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

CMR - колоссальная магниторезистивность

E_g - ширина запрещенной зоны

GMR - гигантская магниторезистивность

FM - ферромагнетик

Iz - изолятор

LDPE - полиэтилен низкой плотности

LSMO - допированный манганит $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

MD - магнитодиэлектрический коэффициент

MR - магниторезистивность (МС- магнитосопротивление)

МТК - магнитные туннельные контакты

PM - парамагнетик

PR - пьезорезистивность

SFO - гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

T_c - температура Кюри

TMR - туннельная магниторезистивность

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

ЦГС - система твердых растворов цирконат-гафнат свинца $\text{PbZr}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$

ОКР - области когерентного рассеяния

ε' - действительная часть диэлектрической проницаемости

ε'' - мнимая часть диэлектрической проницаемости

РЭМ - растровая электронная микроскопия

НЧД - низкочастотная дисперсия

x - атомная доля химического элемента в твердом растворе

x_m - массовая доля (концентрация) компонента в композите

Неупорядоченные фазы конденсированных сред в практическом отношении никак не менее важны, чем идеализированные монокристаллы, которыми только и занималась физика твердого тела.

Дж. Займан

Введение

Актуальность темы. Проявление новых физических свойств или усиление известных привлекает внимание специалистов к неупорядоченным и композитным материалам. Неупорядоченные системы могут представлять собой керамические твердые растворы и композиты на их основе. Разработка различного рода композитных магниторезистивных материалов, как слоевых, так и поликристаллических, получила стимул в связи с открытием гигантской магниторезистивности (GMR) [1-7]. При этом оказались весьма значительными эффекты туннельной магниторезистивности (TMR) [3-15]. Физическими причинами, обуславливающими эффект туннельной магниторезистивности, являются особые свойства материалов, а именно d-металлов и ряда оксидных составов, таких как допированный манганит $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), возможность существования электронов с преимущественной ориентацией собственного магнитного момента, и межгранульный транспорт электронов в магнитном поле. Между тем, как величина, так и знак магниторезистивности (MR) зависят от вида и размера частиц компонентов, входящих в состав керамических композитов [2, 8-10]. Важно отметить, что при комнатной температуре степень спиновой поляризации электронов в магнитном поле для манганита LSMO выше, чем для ферромагнитных металлов Fe, Ni, Co [9]. До настоящего времени подробного изучения влияния состава магниторезистивных двухкомпонентных композитов на основе LSMO на величины магниторезистивных свойств и знак MR не проводилось. В композитных составах максимальные значения MR обычно наблюдаются на пороге

перколяции, который по физическому смыслу близок к фазовому переходу. Следует отметить, что подобные материалы, находящиеся вблизи фазовой, структурной или иной неустойчивости, имеют высокую чувствительность к внешним воздействиям, что существенно при создании новых функциональных материалов. Эффекты перколяции в составах с LSMO наблюдаются при соотношении массовых долей компонентов около 0,8:0,2 (LSMO и изолирующей фазы (Iz)). Интересен вопрос о влиянии постоянного магнитного поля на диэлектрический отклик с отрицательным знаком (типа Друде) проводящих магниторезистивных композитов LSMO/Iz на частотах ниже плазменной. Этот вопрос впервые поставлен и находит ответ в настоящей работе.

Магниторезистивные керамические материалы имеют явное технологическое преимущество в изготовлении, а также могут быть химически стабильны в агрессивных внешних условиях, хотя и не обладают сверхчувствительностью слоистых структур типа пьезоэлектрик-феррит к малым величинам постоянного магнитного поля.

Синтез и экспериментальное исследование двухкомпонентных композитных материалов типа LSMO/(органическое соединение) вблизи порога перколяции показали, что такие материалы обладают одновременно чувствительностью к давлению и к постоянному магнитному полю. Это представляет интерес для создания функциональных материалов, имеющих одновременно несколько свойств. В настоящей работе в качестве второй диэлектрической фазы использован полиэтилен низкой плотности, что позволило синтезировать композиты, обладающие и магниторезистивными, и пьезорезистивными свойствами. Важно отметить возрастающее значение создания и исследования неупорядоченных материалов, проявление полезных свойств которых обусловлено именно неравновесностью составов [16]. Такие материалы с неустойчивыми состояниями часто предоставляют возможность переключения из одного состояния в другое. Например, диэлектрический отклик сложного твердого раствора с колоссальной

диэлектрической проницаемостью ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), имеющего множество барьеров Шоттки, в области низких частот ($\nu < 10^2$ Гц), становится отрицательным при сохранении диэлектрической фазы при комнатной температуре. Помимо этого, привлекательными могут оказаться и структурированные композиты со связностью 0-3, обладающие значительной площадью контактной прослойки между кристаллитами, например, широко используемый магнитный материал - гексаферрит стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), а межкристаллитная прослойка - парамагнитный диэлектрик - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Изменения магнитных свойств подобных композитов в силу эффекта «подмагничивания» парамагнитной фазы ферритом дает возможность управления магнитными характеристиками этих структурированных материалов. Следует отметить необходимость экспериментальных работ в этой области, обусловленную сложностью теоретического предсказания свойств композитов, состоящих из разнородных материалов.

Экспериментальное изучение фазовых переходов в неупорядоченных системах (керамиках на основе твердых растворов), а также температурно-концентрационных областей существования сегнетоэлектрических свойств твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$, при $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$, Pb_2CdWO_6 (перовскитов), CdTiO_3 (может быть либо со структурой перовскита, либо со структурой ильменита), составляет экспериментальную базу теории фазовых переходов. Например, в двойном оксиде MnTiO_3 обратимый фазовый переход «перовскит - ильменит» изучен только при сверхвысоких давлениях, порядка десятков ГПа. При этом остается невыясненным вопрос: возможен ли такой переход в титанате кадмия, обладающем полиморфизмом при не столь экзотических воздействиях?

Таким образом, представляется **актуальным** научное направление физики конденсированного состояния и магнитных явлений, связанное с созданием и исследованием композитных материалов, которые имеют в своем составе $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SFO), а также исследование структуры твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ и сложных

оксидов PbHfO_3 , CdTiO_3 , Pb_2CdWO_6 , исследование связи их магнитных, диэлектрических, магниторезистивных, магнитодиэлектрических, сегнетоэлектрических свойств со структурными и мезоструктурными особенностями, особенно в области критических явлений: вблизи порога перколяции или фазовых переходов.

Объекты исследования: композитные керамические материалы, содержащие $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, кристаллы и керамика CdTiO_3 , керамики $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$, PbHfO_3 и Pb_2CdWO_6 .

Цель работы - экспериментальное исследование и установление связей магниторезистивных, магнитодиэлектрических свойств композитных систем на основе перовскитов с их структурой, составом и морфологией, а также исследование структурных особенностей и фазовых переходов в таких неупорядоченных системах.

Основные задачи диссертационной работы:

- разработать физические основы конструирования многокомпонентных композитов, содержащих магнитный полупроводник $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и диэлектрическую фазу (Sb_2O_3 , GeO_2 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и другие диэлектрики) или графит, а также полиэтилен низкой плотности (LDPE) с различными массовыми концентрациями, и исследовать электрические, магниторезистивные и пьезорезистивные свойства этих композитов;
- установить связь между величиной отрицательного диэлектрического отклика композита на основе твердого раствора $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с изолирующими фазами GeO_2 или $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ вблизи порога перколяции и величиной напряженности магнитного поля (магнитодиэлектрический эффект);
- показать возможность одновременного существования несобственного пьезорезистивного отклика и магниторезистивности в синтезированных композитах LSMO/полиэтилен (LDPE);

- установить влияние структурных особенностей керамики $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ на проявление отрицательного диэлектрического отклика в ней в области частот от 10^{-3} до 1 Гц;
- выявить причины эффекта «подмагничивания» в новых композитах $0,05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0,95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в магнитном поле;
- провести анализ особенностей синтеза и реконструктивных фазовых переходов в CdTiO_3 «ильменит - перовскит» рентгеноструктурным методом «in situ» и показать возможность обратного перехода «перовскит-ильменит» после механоактивации;
- установить последовательность температурных фазовых переходов в твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ при $x = 0,3; 0,5; 0,7$ по рентгеноструктурным данным методом «in situ»;
- установить корреляции электрофизических параметров и структурных фазовых изменений Pb_2CdWO_6 в области температур от 20 до 500 °С;
- изучить физические причины значительного поглощения композитами на основе LSMO энергии электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне.

Научная новизна

В диссертационной работе *впервые*:

- в результате исследований синтезированных гетерогенных керамических материалов на основе LSMO и изолирующей фазы Sb_2O_3 , GeO_2 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ на пороге перколяции показано проявление отрицательной магниторезистивности на уровне до 15 % в магнитном поле 16 кЭ;
- изучено проявление вблизи порога перколяции положительной магниторезистивности на уровне 15 % в магнитном поле до 15 кЭ в новых композитных материалах на основе LSMO и графита с различным соотношением массовых концентраций компонентов;

- показано, что композитные материалы LSMO/LDPE, проявляют вблизи порога перколяции как магниторезистивные свойства (2% в поле 15 кЭ), так и несобственную пьезорезистивность (17 % при одноосном давлении 275 кПа);
- экспериментально установлено проявление магнитодиэлектрического эффекта с отрицательной диэлектрической проницаемостью для композитов LSMO/GeO₂ при соотношении компонентов вблизи порога перколяции в области частот ниже плазменной. При комнатной температуре значения магнитодиэлектрического коэффициента достигают 23 %;
- обнаружен переход к импедансу индуктивного типа в низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости CaCu₃Ti₄O₁₂;
- показано, что в композите 0,05SrFe₁₂O₁₉/0,95CaCu₃Ti₄O₁₂ при температурах от 200 до 300 К магнитная восприимчивость не является аддитивной суммой значений восприимчивостей компонентов;
- показано существование реконструктивного фазового перехода «перовскит - ильменит» для CdTiO₃, осуществляемого с помощью механического воздействия типа «интенсивной пластической деформации» на перовскитовую фазу поликристаллического CdTiO₃;
- исследованы фазовые переходы в синтезированных твердых растворах PbZr_{1-x}Hf_xO₃ при x = 0,3; 0,5; 0,7 в области температур от 20 до 300 °С, и установлена последовательность фазовых переходов: орторомбическая фаза O₁ (Pbam) - орторомбическая фаза O₂ (A2mm) - кубическая фаза (Pm3m);
- показано корреляционное соответствие температурных трансформаций атомной структуры и электрофизических свойств соединения Pb₂CdWO₆;
- исследованы новые композитные керамические образцы 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF как эффективные радиопоглощающие

материалы. Величина поглощения СВЧ-энергии такими образцами в частотном диапазоне от 3 до 12 ГГц достигает 15 дБ.

Научная и практическая значимость основных результатов

Результаты изучения магниторезистивности двухкомпонентных керамических композитов, содержащих LSMO, показали возможность управления величиной и знаком магниторезистивности синтезированных композитов с различными матричными компонентами. В композитах, синтезированных вблизи порога перколяции, отрицательная изотропная магниторезистивность обусловлена спин-зависимым туннелированием поляризованных электронов. Положительные значения MR наблюдаются в составах с крупнокристаллическим графитом и обусловлены диамагнитным влиянием графита на токи спин-поляризованных электронов. Положительная и отрицательная магниторезистивности материалов могут быть использованы в датчиках постоянного магнитного поля, как по отдельности, так и в их комбинации.

Созданы полимерные композитные материалы LSMO/LDPE, проявляющие вблизи порога перколяции как магниторезистивные свойства - 2% в поле 15 кЭ, так и несобственную пьезорезистивность - 17 % при одноосном давлении 275 кПа.

Предложен новый класс магнитодиэлектрических материалов, имеющих отрицательный диэлектрический отклик в области частот ниже плазменной, – это композиты, синтезированные по соотношению компонентов вблизи порога перколяции, такие как 80%LSMO/20%GeO₂ и 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇. Величина магнитодиэлектрического коэффициента данных композитов зависит от напряженности внешнего магнитного поля H и составляет более 23 % при H = 15 кЭ. Подобные материалы могут быть использованы в качестве чувствительных и химически стабильных датчиков постоянного магнитного поля.

Исследования в области низких частот диэлектрической проницаемости перовскита CaCu₃Ti₄O₁₂, предварительно подвергнутого длительному

высокотемпературному отжигу при 1090 °С, выявили наличие отрицательного диэлектрического отклика этого твердого раствора.

Экспериментально показано существование структурного фазового перехода «перовскит - ильменит» в CdTiO_3 , что представляется важным при сравнительном анализе фазовых переходов других соединений, испытывающих полиморфные фазовые переходы.

Неупорядоченные композиты состава $x_m\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / (1 - x_m)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, где $x_m = 0,05$, показывают измененные магнитные свойства благодаря взаимодействию магнитных подсистем гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и перовскита $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Вблизи полиморфного фазового перехода в парафазу антисегнетоэлектрический перовскит Pb_2CdWO_6 проявляет высокие значения диэлектрической проницаемости, что можно использовать в практических приложениях, формируя морфотропные соединения на основе этого перовскита.

Предложено использовать в качестве радиопоглощающих материалов керамические композиты 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF.

Отмеченные результаты исследований опубликованы в работах [A1-A29].

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Вблизи порога перколяции в композитах LSMO/Sb₂O₃, LSMO/GeO₂, LSMO/Li₄P₂O₇, LSMO/C достигаются высокие значения отрицательного или положительного изотропного магнитосопротивления, что обусловлено спин-зависимым туннелированием электронов в магнитных туннельных контактах и взаимодействием спин-поляризованных носителей заряда с диамагнитными включениями графита.
2. В композитах LSMO/(GeO₂, Li₄P₂O₇), синтезированных вблизи порога перколяции, наблюдается значительный несобственный магнитодиэлектрический эффект, причиной которого является

изменение отрицательного диэлектрического отклика Друде в области частот ниже плазменной при воздействии постоянного магнитного поля.

3. Синтезированные композитные материалы LSMO/LDPE проявляют вблизи порога перколяции как магниторезистивные свойства в постоянном магнитном поле, так и несобственную пьезорезистивность при одноосном давлении.
4. Причина отрицательного диэлектрического отклика (то есть импеданса индуктивного типа) сложного перовскита $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости связана с задержкой выхода носителей из ловушек захвата.
5. В композите $0,05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0,95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ взаимодействие малых ферромагнитных включений $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ приводит к значительному увеличению магнитной восприимчивости в интервале температур от 200 до 300 К.
6. Для двойного оксида CdTiO_3 показано существование двух обратимых структурных фазовых переходов: «ильменит-перовскит», проходящий при высокой температуре, и «перовскит-ильменит», проходящий при интенсивном механическом воздействии со сдвигом.
7. В синтезированных твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ при $x = 0,3; 0,5; 0,7$ наблюдаются следующие полиморфные фазовые переходы в интервале температур от 20 до 300 °С: орторомбическая фаза O_1 (Pbam) - орторомбическая фаза O_2 (A2mm) - кубическая фаза (Pm3m).

Достоверность новых полученных результатов обеспечивается комплексным использованием взаимодополняющих друг друга экспериментальных методик, сравнением полученных результатов с известными литературными данными по родственным материалам и их физическим свойствам, а также непротиворечивостью диссертационных результатов современным физическим представлениям. Физические свойства

композитов исследованы на сериях образцов и отличаются хорошей воспроизводимостью.

Апробация основных результатов работы проведена на 12-й конференции «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 23-26 мая 2011 г.), 11-th International symposium on ferroelectricity (20-24 августа 2012, Екатеринбург), 3th Nanomaterials and Nanotechnology Meeting (June 17-19, 2013, Ostrava, Czech Republic), 12-й международной конференции по наноструктурированным материалам NANO-2014 (13-18 июля 2014 г., Москва), 10-м Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (7-11 сентября 2015 г., Санкт-Петербург), The 2-nd Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials (Voronezh, September 11-14, 2015), IX Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы» (23-26 мая 2016 г., Сыктывкар), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (26-30 сентября, 2016 г., Екатеринбург, УроРАН), 14-й международной конференции «Диэлектрики -2017» (29 мая - 2 июня 2017 г., Санкт-Петербург), 21-й Всероссийской конференции «ВКС – XXI» (25-30 июня 2017 г., Казань), International Workshop on Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides (June 25-30, 2017, Kazan), 9-м Международном семинаре по физике сегнетоэластиков (12-15 сентября 2018 г., Воронеж), International Conference «Radiation and Scattering of Electromagnetic Waves» (June 24-28, 2019, Divnomorskoe, Krasnodar Region, Russia), International Conference «Functional Materials» ICFM-2021 (October 4-8, 2021, Russia, Alushta), 11-й Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (17-21 мая 2021 г., Великий Новгород).

Работа частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований: № 04-03-32039-а, № 10-03-00189-а, № 14-03-00103-а.

Личный вклад автора. Постановка цели, задач исследования, синтез образцов, их характеристика и анализ результатов проводились лично автором и при участии соавторов совместных публикаций. Научный консультант д.ф.-м.н., проф. Тополов В.Ю. принимал участие в координации диссертационных исследований, обсуждении полученных результатов, давал рекомендации по их представлению в печати и в основных научных положениях.

Исследования композитных составов $0,05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0,95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в магнитных полях выполнены при участии д.ф.-м.н. Ереминой Р.М. на установках Казанского физико-технического института.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., проф. Тополову В.Ю., д.ф.-м.н., проф. Захарову А.Ю. и всем соавторам научных статей и коллегам за постоянное внимание к работе и полезные обсуждения результатов исследований.

Публикации. Автор имеет более 50 публикаций, входящих в установленный ВАК при Минобрнауки России перечень ведущих российских и зарубежных изданий, и патент РФ, из них по теме диссертации 29 публикаций, которые отмечены буквой «А». Методики, использованные для синтеза и характеристики образцов, описаны в двух учебниках, написанных с участием автора.

Объем и структура работы. Объем работы - 246 страниц, включая 104 рисунка, 14 таблиц. Структура работы - введение, семь глав, заключение, список литературы из 304 наименований, а также список основных публикаций автора по теме диссертации.

Глава 1. Магниторезистивность в неупорядоченных системах

Магниторезистивностью (MR) называют относительное изменение электрического сопротивления (ΔR) материала в результате приложения внешнего постоянного магнитного поля напряженностью H :

$$MR = \Delta R/R(H), \quad (1)$$

где $R(H)$ - сопротивление образца в постоянном магнитном поле, $R(0)$ - сопротивление образца без постоянного магнитного поля, $\Delta R = R(H) - R(0)$. Многие однофазные среды, такие как металлы или полупроводники меняют свое электрическое сопротивление во внешнем магнитном поле. Такое явление возникает вследствие того, что любой движущийся носитель заряда испытывает на себе воздействие магнитного поля (сила Лоренца). Увеличивающееся рассеяние носителей в процессе движения приводит к возрастанию электрического сопротивления в магнитном поле, поэтому такой магниторезистивный эффект положителен. Величина магниторезистивности при этом обычно невелика и составляет доли процента в достаточно сильных полях (десятки килоэрстед). Обнаружение в тонких многослойных металлических сверхрешетках Fe/Cr отрицательной магниторезистивности со значениями намного большими, чем у чистых металлов, получило название «гигантское магнитосопротивление» (ГМС), в зарубежной литературе - GMR [1, 2]. Открытие ГМС стимулировало развитие исследований в области создания магниторезистивных материалов различных видов. Значения ГМС рассчитываются по формуле

$$ГМС = (R_{AP} - R_P) / R_P, \quad (2)$$

где R_{AP} - сопротивление системы при антипараллельной ориентации намагниченности ферромагнитных слоев, R_P - при параллельной ориентации намагниченности. Величины ГМС достигают десятков процентов при комнатных температурах [3]. ГМС обусловлено сочетанием двух физических явлений: существования спиновой поляризации носителей в ферромагнитных металлах и спин-зависимого транспорта электронов через промежуточную

парамагнитную прослойку (спейсер) между двумя ферромагнитными слоями. Под спиновой поляризацией P понимают отношение избытка ориентированных вдоль вектора индукции магнитного поля электронов $N_{majority}$ к ориентированным против магнитного поля $N_{minority}$ к общему числу электронов:

$$P = \frac{N_{majority} - N_{minority}}{N_{majority} + N_{minority}} \quad (3)$$

Важно, что длина свободного пробега электрона в этом случае больше толщины каждого слоя. Поэтому создание конструкций с ГМС стало возможно лишь после появления технологий приготовления сверхтонких слоев металлов [1-7]. Как отмечают авторы [1-3], существенным фактором для проявления высоких значений ГМС является наличие интерфейсных границ между прослойками и ферромагнитными слоями без шероховатостей и различных дефектов, которые влияют на транспорт спин-поляризованных электронов.

Первоначально исследовалась только геометрия «ток в плоскости». Сопротивление при этом измерялось вдоль плоскостей искусственных планарных конструкций. Однако в геометрии «ток перпендикулярен плоскости» эффект ГМС значительно выше и может существовать в структурах с чередующимися слоями, вплоть до микронных размеров, что было названо эффектом спиновой аккумуляции. При этом существенно, что спин-поляризованный ток может существовать на расстояниях больших, чем длина свободного пробега электрона [4-7]. Если спейсер представляет собой изолятор, то наблюдаемое отрицательное магнитосопротивление получило название туннельного магнитосопротивления (ТМС, или TMR) [8-11]. Например, при использовании в качестве барьерного изолятора MgO толщиной до 10 нм сверхрешетки CoFeB/MgO/CoFeB имеют значения туннельной магниторезистивности 604 % при комнатной температуре [11]. Именно эти физические явления служат основой для создания

магниторезистивных композитных материалов типа «ферромагнетик - диэлектрик».

Для описания TMR используется несколько моделей [8-12]. В модели Жульера [8, 9] рассмотрены два ферромагнитных электрода («первый» и «второй») с параллельной и антипараллельной магнитной ориентацией, между которыми находится изолятор, модель «ток перпендикулярен плоскости». В случае параллельной магнитной ориентации электродов проводимость системы максимальна, во втором случае - минимальна. При этом относительное изменение сопротивления ($\Delta R/R$), фактически магниторезистивность (MR) определяется по формуле:

$$\Delta R/R = 2P_1P_2 / (1 + P_1P_2), \quad (4)$$

где P_1 и P_2 – значения спиновой поляризации для первого и второго электродов. Высота энергетического барьера между данными электродами при этом не учитывается. В модели Слончевски этот факт учтен [12]. Согласно модели Слончевски электропроводность системы двух ферромагнитных электродов σ связана с углом между векторами намагниченности θ ферромагнитных электродов:

$$\sigma = \sigma_0 (1 + P^2 \cos \Theta), \quad (5)$$

где P - спиновая поляризация электронов, туннелирующих через барьер. При этом сопротивление в состоянии магнитного насыщения R_S , $\Theta = 0$ минимально, этому соответствует максимальная проводимость σ_0 . Поэтому изменение сопротивления R_H системы в поле напряженностью H характеризуется пропорциональной зависимостью: $(R_S - R_H) \sim (1 - \cos \Theta)$. Дальнейшее развитие модели Слончевски применительно к гетерогенным, гранулированным композиционным материалам позволило связать магнитосопротивление с макроскопическим параметром - относительной намагниченностью M / M_S , где M - намагниченность ферромагнетика, а M_S – намагниченность насыщения [13, 14]:

$$\Delta R/R_0 = - [P^2 (M / M_S)^2] / [1 + P^2 (M / M_S)^2] \quad (6).$$

Или:

$$\Delta R/R_0 \approx -P^2 (M / M_S)^2 \quad (7).$$

Керамические материалы представляют собой беспорядочно расположенные кристаллиты в некоей межкристаллитной прослойке. Наряду с кристаллитами и прослойками в керамических образцах встречаются также области газовых включений или пор. Поэтому в случае магниторезистивной керамики может существовать значительное множество контактов ферромагнетик-диэлектрик-ферромагнетик, формирующих туннельные переходы. Зависимость (7) часто наблюдается в композитах в относительно слабых полях и при низких температурах [13-15]. Следует отметить, даже в общем виде, что проявление полезных физических свойств композитов обусловлено в ряде случаев неравновесностью и сильной неупорядоченностью составов компонентов, существенно различающихся по своим свойствам [16].

Эффект собственного отрицательного колоссального магнитосопротивления, или магниторезистивности (CMR), характерен для манганитов со структурой перовскита $La_xMe_{1-x}MnO_3$, где Me - щелочноземельный металл: Ca, Sr, Ba [17-27]. Замещение трехвалентных ионов La^{3+} двухвалентными ионами в антиферромагнетике – изоляторе $LaMnO_3$ сопровождается возникновением смешанного состояния Mn^{3+}/Mn^{4+} , порождая разнообразные магнитные и электрические свойства [18-34]. Собственная CMR в допированных манганитах при этом наиболее ярко проявляется вблизи концентрационного фазового перехода металл-изолятор [31-33], что связано с наличием ферро- и антиферромагнитных областей в этих веществах [24-28]. Между ферромагнетизмом и металлической проводимостью отмечается сильная корреляция [23]. Интерпретация магнитных свойств манганитов опирается на модель суперобмена электронов между ионами марганца через ион кислорода [35, 36]. При этом также необходимо учитывать эффект Яна - Теллера [37, 38], приводящий к искажению перовскитовой ячейки по типу R_{25} [39]. Экспериментальные данные по неупругому рассеянию поляризованных нейтронов

свидетельствуют о наличии магнитных поляронов – «магнонов», оказывающих сильное влияние на транспортные свойства манганитов в ферромагнитной области допирования [38, 40]. Концентрационная магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ показана на рис. 1.

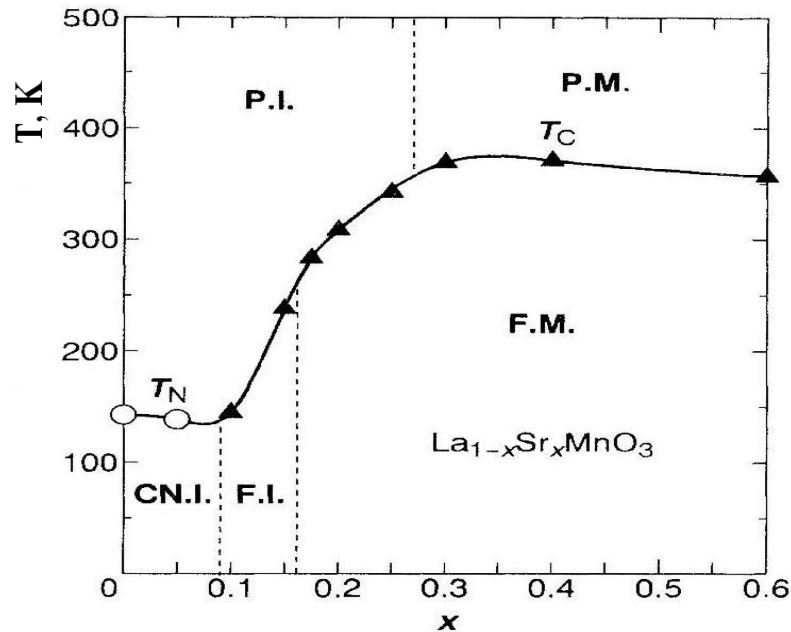


Рис. 1. Фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. P.I. - парамагнитный изолятор, P.M. - парамагнитный металл, CN.I. - скошенная антиферромагнитная фаза, F.I. - ферромагнитный изолятор, F.M. - ферромагнитный металл, x - атомная концентрация стронция [23].

При $x = 0,3$ ферромагнетик $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с наибольшей из всех допированных манганитов температурой Кюри (360 K) имеет дырочную проводимость и значительную степень спиновой поляризации носителей даже при комнатной температуре, со значениями, превышающими аналогичные характеристики для d-металлов Fe, Co, Ni [9, 42-48]. Эксперименты по измерению спиновой поляризации $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ проводились как в монокристаллах, эпитаксиальных пленках, так и в керамике с помощью фотоэмиссионного метода, андреевского отражения, а также с помощью измерения магнитосопротивления туннельных структур. Исходя из отмеченных свойств LSMO, можно отметить перспективность синтеза и использования двухфазных керамических композиционных

составов, имеющих в качестве базового компонента этот манганит в ферромагнитной металлической фазе.

Следует отметить, что в расчетной формуле (1) для MR иногда некоторые авторы в знаменатель ставят $R(H)$, и тогда, как отмечается в работе Э. Нагаева, различия в вычислениях MR у различных авторов могут достигать нескольких порядков [24].

В «чистой» керамике $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ туннельные спин-зависимые эффекты, иначе говоря, несобственная MR, в отличие от CMR, проявляются в межгранульном туннелировании через естественные контактные интерфейсы между кристаллитами. Контактный барьер обычно представляет собой вещество в состоянии близком к аморфному, заполняющему малое межкристаллитное пространство. Считается, что факт существования туннельных барьеров между кристаллитами обуславливает высокие значения изотропного отрицательной магниторезистивности (до 5 %) керамики LSMO в относительно слабых ($H \leq 20$ кЭ) магнитных полях, по сравнению с сильными полями от 50 до 60 кЭ, где MR достигает 10 %, согласно результатам работ [41, 48-50]. При этом, помимо квантовомеханических представлений об энергетическом туннельном барьере, необходимо учитывать свойства приконтактной прослойки между барьерным веществом и кристаллитом LSMO [48, 50]. С уменьшением среднего размера кристаллитов LSMO от 20 мкм до 20 нм слабополевое магнитосопротивление керамики изменяется вследствие увеличения туннельных эффектов между гранулами, что сопровождается уменьшением температуры Кюри T_C и, главное, уменьшением магнитной восприимчивости манганита, а также появлением кулоновского барьера, дополнительно препятствующего туннелированию электронов [50]. А поскольку магнитосопротивление сильно зависит от намагниченности (по квадрату величины согласно выражению (7)), наиболее высокие значения магнитосопротивления соответствуют микронным размерам кристаллитов LSMO со значительной намагниченностью. Наибольшие значения слабополевой

магниторезистивности достигается при размерах от 0,5 до 1 мкм кристаллитов LSMO, согласно данным работ [50, 51]. Таким образом, перовскитовое соединение $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, которое имеет температуру Кюри $T_C \approx 90$ °С и значительную величину спиновой поляризации носителей заряда, обладает значительным потенциалом для практического использования при традиционном твердофазном синтезе магниторезистивных композитов.

Интересно отметить, что «барьерное» вещество, находящееся между кристаллитами LSMO, может играть активную роль в спин-зависимом туннелировании электронов и менять знак магниторезистивности с отрицательного на положительный при инверсии спина в приконтактном слое, как показано в экспериментах на магнитных туннельных переходах планарного типа $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{LSMO}$ [51, 52]. Кроме того, большое влияние на магнитные свойства оказывает кристаллическая структура материала барьера. Близость октаэдрических структур LSMO и барьера приводит к ослаблению двойного обмена в тонких интерфейсных слоях и уменьшению магнитных свойств такой гетероструктуры, резко снижая T_C (на 60 К) для планарных конструкций LSMO/Iz, где Iz - изоляторы - SrTiO_3 , TiO_2 , LaAlO_3 [52]. Основное внимание исследователей уделяется планарным тонкопленочным конструкциям, сверхрешеткам, с учетом их потенциала при миниатюризации электронных устройств [46, 51-55]. Однако, как оказалось, в керамических композитных, двухфазных материалах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Iz}$, где Iz - материал интерфейсной межгранулярной прослойки (барьер между кристаллитами), магнитосопротивление может быть усилено, особенно на границе порога перколяции [56]. Исследования слабополевого магнитосопротивления в керамических гранулированных материалах показали, что потенциал в чувствительности и значениях MR при комнатной температуре таких материалов достаточно велик [54-58]. На сегодняшний день выбор и технология приготовления гранулированных композитных материалов проходят у исследователей в значительной мере интуитивно.

Неясно, например, из каких соображений должно выбираться барьерное вещество (диэлектрик, полупроводник или металл), какими свойствами оно должно обладать для проявления высокого (отрицательного или положительного) магнитосопротивления тех или иных материалов. Не до конца понятно, насколько может быть физически и химически стабилен материал при нормальных условиях.

Следует отметить, что для оценки свойств синтезированной керамики, обладающей высокими значениями магнитосопротивления при комнатной температуре, возможно частичное использование результатов экспериментов и расчетов для планарных многослойных конструкций на основе манганитов. Для практического применения существенно, что слабополевое магнитосопротивление туннельного типа, в отличие от собственного магнитосопротивления манганитов (CMR), имеет высокие значения не только вблизи температуры Кюри T_C , но и при низких температурах [58]. Можно отметить, что явление слабополевого магнитосопротивления - это исключительно несобственное, композиционное свойство поликристаллических манганитов, фактически свойство гетерогенных материалов, «product property», согласно классификации [59]. Как отмечается в работе [60], физические свойства композитов определяются не только их составом, но и связностью, относительными размерами и формой структурных элементов, а также их упорядочением и взаимным расположением. Связность композита характеризуется целыми числами, определяющими число осей прямоугольной системы координат, вдоль которых компоненты распределены непрерывно [61]. Понятие связности для пьезоэлектрических композитов, представленное Р. Ньюнхэмом в работе [61], можно обобщить в первом приближении на многие композитные материалы, в том числе и на синтезированные при проведении настоящих исследований.

В работе [56] впервые показана возможность использования порога перколяции для увеличения значений магнитосопротивления, особенно в

области слабых магнитных полей. При этом вблизи порога перколяции для двух фаз - проводник-диэлектрик - происходит расформирование проводящих сеток из соприкасающихся кристаллитов LSMO. В керамических образцах на основе проводящего компонента LSMO при добавлении изолятора - оксида редкоземельного элемента церия (CeO_2) вблизи порога перколяции происходит усиление магниторезистивности, что связано с увеличением числа туннельных переходов манганит - изолятор - манганит. Порог перколяции в этом эксперименте отмечается при содержании проводящей фазы (а именно LSMO) от 20 % до 30 % по объему. Эффект усиления MR связан со спин-зависимым туннелированием электронов при ориентировании гранул LSMO вдоль приложенного магнитного поля. Выбор CeO_2 связан с химической инертностью этого оксида, что позволило сохранить структуру LSMO при синтезе композитов. Размер гранул LSMO лежит в интервале от 0,5 до 2 мкм. Технология приготовления композитов состоит из двух этапов - синтеза LSMO и последующего спекания при высокой температуре гомогенизированного образца с оксидом церия, LSMO/ CeO_2 . Значение магнитосопротивления при комнатной температуре составляет около 1,8 % в магнитном поле $H = 0,5$ кЭ.

Для создания композитов с барьерной прослойкой между кристаллитами манганита исследователями используются разнообразные оксиды, ферриты, полимеры, иные манганиты, металлы, как ферромагнитные, так и парамагнитные [56-59, 62-68].

В работах [54, 55] проведен краткий анализ выбора барьерных соединений для синтеза поликристаллических композиционных материалов с использованием манганитов. Авторы отмечают, что при применении в качестве барьерных самых различных веществ: частиц серебра, диэлектриков типа оксида кремния, неорганических и органических, ферромагнитных и парамагнитных, - можно добиться высоких значений слабополевой магниторезистивности. Однако для этого следует научиться управлять микроструктурой керамических композитов, так как именно межгранульное

спин-зависимое туннелирование определяет величину несобственного магниторезистивного эффекта.

В работе [58] искусственные интерфейсные барьеры между кристаллитами LSMO созданы с помощью боросиликатного стекла. При этом также использована наиболее распространенная двухэтапная технология приготовления образцов LSMO/SiO₂. Порог перколяции наблюдается при массовой доле стекла 25 %. Средний размер частиц LSMO составил 2 мкм. Наибольшее значение магнитосопротивления при комнатной температуре составляет около 2,5 % в поле напряженностью 0,5 кЭ. Средняя толщина межкристаллитных прослоек достигает 1 мкм, однако туннелирование электронов идет на прослойках с гораздо меньшими толщинами, что в работе не обсуждается, как и причины возрастания MR в композитах LSMO/SiO₂ по сравнению с LSMO/CeO₂. В работе [62] синтезированы одношаговым золь-гельным химическим методом нанокompозиты LSMO/(SiO₂)_{0.20} при различных температурах с целью варьирования размеров частиц манганита. Наиболее высокие значения MR (20 %) соответствуют размерам частиц LSMO около 0,5 мкм при сильных полях 50 кЭ. Слабополевое магнитосопротивление в этой работе не было изучено. В работе [63] проведен синтез поликристаллических композитов LSMO/SrTiO₃, LSMO/SrZrO₃. Показано, что, в отличие от тонкопленочных композиций из заранее синтезированного LSMO с туннельными диэлектрическими слоями, в керамических материалах при высокотемпературном синтезе происходит сильная диффузия межкристаллитных материалов. В частности, дополнительное внедрение ионов La в синтезированный заранее LSMO, при предложенной методике твердофазного синтеза улучшает туннельные свойства барьерного вещества, что позволяет достигнуть значения магнитосопротивления 2,5% в поле $H = 100$ Э. В работе [64] исследовались стеклокомпозитные составы LSMO/SrSiO₃ в виде пластинок толщиной до 200 мкм, приготовленные в плазменном реакторе при 1200 °C одношаговым синтезом с массовым соотношением 1:1. Значения MR при этом составляют

6,5 % в поле $H = 2$ кЭ. Двухстадийный синтез использован в работе [65]. В случае малых добавок (менее 3% массовых) TiO_2 для синтеза композитных составов в заранее приготовленный LSMO наблюдались значения $MR = 20$ % при $H = 8$ кЭ, с концентрацией оксида титана 2 % массовых. Использование оксида титана TiO_2 в качестве барьерного состава также исследовано в работе [66]. В работе [67] отмечен максимум магниторезистивности (около 4 %) при температуре 290 К для состава LSMO/ Ta_2O_5 вблизи концентрации 4 % массовых, что находится вдалеке от порога перколяции. Как отмечают авторы, этот факт, вероятно, связан с внедрением ионов тантала в структуру манганита вблизи поверхности. Однако существенные результаты MR в [62-67] достигнуты лишь при низких температурах (77 К и 290 К) и в области, далекой от порога перколяции. В работе [65] исследованы композиты 97%LSMO/3% Sb_2O_3 , синтезированные двухшаговым методом. Достигнутые значения MR составляют 15 % в поле $H = 20$ кЭ. Судя по электронно-микроскопическим данным [68], окружение частиц LSMO расплавом Sb_2O_3 происходит не столь эффективно, в отличие от наших работ [A1-A13] с одношаговым синтезом композитов. По-видимому, для практического использования необходимы достаточно плотные композиты, что вряд ли наблюдается в работах [62-68] при малых концентрациях диэлектрической фазы, играющей в таких композитах также и матричную роль.

Спин-зависимая туннельная магниторезистивность активно изучается не только в композитных составах на основе манганитов, но и в гранулированных составах на основе d-металлов и диэлектриков [9, 15]. Максимальные значения MR синтезированных композитов на основе d-металлов и изоляторов имеют величины около 10 % в диапазоне постоянных магнитных полей от 0 до 20 кЭ при комнатной температуре вблизи порога перколяции композитов. Однако, как отмечается в работах [24, 28], значения спиновой поляризации электронов в ферромагнитных d-металлах невелики по сравнению с манганитом LSMO, и не превышают 45 %. Поэтому авторы

работ [24, 28] подчеркивают, что возможности создания перспективных туннельных структур существуют с использованием веществ с более высокой спиновой поляризацией, чем у d-металлов, а именно - манганитов.

Следует отметить, что встречающийся в гетерофазных системах ферромагнетик-парамагнетик с использованием d-металлов (ферромагнитных) и парамагнитных, а также других ферромагнетиков так называемый «эффект близости» (proximity effect), заключающийся в неаддитивном влиянии на магнитные свойства композита ферромагнетик-парамагнетик, особенно для керамических составов, еще ждет своего детального изучения [69-73].

Анализ существующей литературы по синтезу и исследованию магниторезистивных свойств композитов на основе LSMO показал, что наиболее эффективными веществами для создания возможного туннельного барьера, которые заполняют межкристаллитное пространство, могут быть химически слабоактивные, стеклообразные материалы, типа оксида кремния, или иные стеклообразующие оксиды [54-58, 62-68]. При этом исследователи обращают внимание на способы приготовления композитов и на их магниторезистивные свойства, а также стабильность композиционных материалов при нормальных условиях. Как отмечается в работе [28], уникальные свойства манганита LSMO - высокая температура Кюри, спиновая поляризация электронов, химическая стабильность дают возможность для использования составов с манганитом в спинтронике. Некоторые данные из опубликованных работ по двухфазным композитам с манганитом LSMO представлены ниже (таблица 1). При этом в таблице 1 указаны матричные вещества, такие как различные оксиды и дисперсные частицы металлов, а также ферриты, и органические полимерные соединения, отмечены отдельные значения ширины запрещенной зоны (E_g). Показаны значения магниторезистивности, достигнутые различными авторами. Отмечено, почему была использована та или иная матрица для создания магниторезистивного состава. Исходя из литературных данных по

характеристикам композитных материалов, приведенных в таблице 1, можно заключить, что в качестве второго компонента магниторезистивного поликристаллического композита исследователи обычно используют разнообразные вещества, исходя из различных соображений. Вследствие изложенных выше причин результаты по MR оказываются различными. Например, авторы работы [77] отмечают, что увеличение ширины запрещенной зоны матричного состава в композите, формирующего туннельные и приповерхностные слои кристаллитов манганита, оказывает некоторое положительное влияние на значения MR в магнитных полях $H \approx 5$ кЭ. Дополнительно можно отметить, что рассеивающая способность ферритов для потоков электронов со спиновой поляризацией оказывает негативное влияние на величины MR, при этом в области комнатной температуры величины MR оказываются незначительными [75, 78-80]. Композиты на основе LSMO и органических филлеров обладают существенным потенциалом для достижения хороших магниторезистивных свойств в сочетании с упругими свойствами [81, 82]. Однако электрические свойства упругих композитов и зависимость их электрического сопротивления от давления в работах [81, 82] не изучались. А ведь подобные эксперименты могут составить экспериментальную базу для исследования и применения многофункциональных материалов, реагирующих как на давление, так и на магнитные поля.

Можно отметить, что немногочисленные эксперименты по синтезу и исследованию композитов LSMO/Me, где Me - парамагнитный или диамагнитный металл, показали неплохие перспективы для дальнейшей разработки способов повышения величин MR [83, 84].

Таблица 1. Величины отрицательной магниторезистивности для композитов на основе LSMO при различных температурах

Литература	Массовый процент барьерного вещества, информация о нем	Напряженность магнитного поля	Максимальная MR при температуре
[56]	20 %, CeO_2 , слабо взаимодействует с оксидами	0,5 кЭ	1,8 %, 300 К
[58]	25 %, SiO_2 , хорошо окружает гранулы	0,2 кЭ	1,8 %, 300 К
[62]	20 %, SiO_2 , хорошо окружает гранулы	50 кЭ	21,4 %, 300 К
[63]	30 %, SrTiO_3 , химическая стабильность	100 Э	1,5 %, 300 К
[63]	30 %, SrZrO_3 , химическая стабильность	100 Э	2,5 %, 300 К
[64]	50 %, SrSiO_3	2 кЭ	6,5 %, 77 К
[65]	1,5 %, TiO_2 , хороший изолятор	8 кЭ	20 %, 77 К
[66]	10%, TiO_2	12 кЭ	19 %, 80 К
[67]	4%, Ta_2O_5 , высокое значение диэлектрической проницаемости	3 кЭ	3,7%, 300 К
[68]	3 %, Sb_2O_3 , окутывание гранул	50 кЭ	15 %, 300 К

Продолжение таблицы 1.

[74]	10%, La_2O_3 , химическая совместимость с LSMO	0,5 кЭ	2,22 %, 300 К
[75]	20%, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, увеличивает спиновое рассеяние	1 кЭ	8,8%, 10 К
[76]	10%, NiO, не взаимодействует с LSMO	3 кЭ	3 %, 300 К
[77]	33 %, CuO, влияние ширины запрещенной зоны и потенциального барьера на MR $E_g = 1,1 \text{ eV}$	50 кЭ 5 кЭ	12 %, 300 К 10 %, 300 К
[77]	33 %, ZnO, $E_g = 3,3 \text{ eV}$	50 кЭ 5 кЭ	10 %, 300 К 12 %, 300 К
[77]	33 %, Al_2O_3 , $E_g = 6,2 \text{ eV}$	50 кЭ 5 кЭ	15 %, 300 К 15 %, 300 К
[78]	1-3 %, CuFe_2O_4 , хороший изолятор	5 кЭ	3 %, 300 К
[79]	3%, ZnFe_2O_4	10 кЭ	3,5 %, 300 К
[80]	20 %, CoFe_2O_4 , химическая стабильность	5 кЭ	2 %, 290 К
[81]	30 %, Polymethyl methacrylate	5 кЭ	0,75 %, 300 К
[82]	73 %, Polyaniline	3 кЭ	52%, 320 К
[83]	5 %, Cu	10 кЭ	6 %, 300 К
[84]	20 %, Zn	3 кЭ	2 %, 300 К

В общем случае следует отметить резкое снижение удельной намагниченности композитов с увеличением концентрации второго компонента, присутствующего помимо манганита LSMO. Поэтому имеет смысл синтезировать композиты с составами лишь вблизи порога перколяции и включающими в состав широкозонный диэлектрик или полупроводник. По-видимому, связность таких композитов относится к типу 0-3, согласно классификации, разработанной авторами [60, 61]. Необходимыми свойствами, по литературным данным, обладают стеклоподобные вещества, такие как оксиды кремния, бора, сурьмы (III), германия (IV). Вероятно, подобные материалы и следует использовать в качестве второго, барьерного компонента керамических магниторезистивных композитов. Отметим, что использование последних двух оксидов (Sb_2O_3 и GeO_2), а также пиррофосфата лития ($Li_4P_2O_7$) для синтеза композитов до настоящего времени практически не изучено.

Выводы по главе 1

Отрицательная магниторезистивность в гранулированных композитах обусловлена спин-зависимым туннелированием между кристаллитами магнитного полупроводника LSMO. При этом согласно ключевому моменту модели Слончевски, квантово-механическая прозрачность туннельных барьеров в магнитном поле зависит от степени сонаправленности собственных магнитных моментов гранул. Кроме того, сами кристаллиты и туннельные барьеры не должны в идеальном случае вызывать изменение направления спина электронов из-за собственных дефектов различного рода [28]. Первостепенно важно, что ферромагнетик LSMO сочетает в себе два важных параметра - спиновую поляризацию и температуру Кюри (последняя намного выше комнатной) [42]. LSMO может быть легко приготовлен с использованием традиционных твердофазных методов. Размеры гранул и особенности состава и дефектности окружающих их слоев можно считать технологическими, а поэтому поддающимся управлению. Важно заметить,

что у синтезированных в ходе настоящих исследований магниторезистивных материалов не наблюдается насыщения величин магниторезистивности до значительной напряженности магнитных полей ($H = 20$ кЭ) [A1-A9]. Именно поэтому для композитов, содержащих LSMO, существуют дополнительные возможности их практического применения в сильных магнитных полях.

Таким образом, формирование туннельных слоев между кристаллитами LSMO связано со свойствами матричных веществ композита и оказывает решающее значение на величины MR. В частности, в работе [52] экспериментально показано влияние барьерных туннельных слоев не только на величину магниторезистивности, но и на знак этого эффекта, что наблюдалось при определенных условиях.

Авторы работы [52] - А. Ферт и Де Тереза - использовали инверсию спина электронов в слоистой структуре LSMO/Co/LSMO при напряжении смещения несколько вольт для достижения положительной MR со значением около 50 %. Вообще говоря, это открывает возможности создания не только слоев свехрешеток, но и керамических композитов с положительной изотропной магниторезистивностью, что было выполнено в настоящей работе с использованием синтетического графита, отличающегося наличием сильного диамагнетизма [A3, A4]. В настоящей работе использовалась инверсия спина, происходящая вследствие собственного диамагнетизма матрицы-графита. На основе проведенного анализа можно выделить следующие причины, способные влиять на величины и знак магниторезистивности гетерогенных активных материалов, содержащих манганит LSMO.

1. Диэлектрический компонент должен быть по возможности химически инертным.
2. Одношаговое приготовление композитных составов позволяет достичь окутывания частиц LSMO стеклообразным расплавом или ультрадисперсными частицами.

3. Ширина запрещенной зоны второго изолирующего компонента (I_z) композита LSMO/ I_z должна находиться в диапазоне от 3 до 5 эВ.
4. Составы синтезируемых керамических композитных образцов следует выбирать вблизи порога протекания.
5. Близость температуры плавления барьерного вещества к температуре синтеза LSMO позволит синтезировать материалы в один шаг.
6. При использовании материалов, заполняющих межкристаллитную прослойку и инвертирующих спин электронов в магнитном поле, возможно конструирование композитов с положительной магниторезистивностью.

Глава 2. Методики синтеза и исследования магниторезистивных материалов

В настоящей работе для приготовления образцов во всех случаях использован твердофазный высокотемпературный синтез. Магниторезистивные свойства изучены в постоянном магнитном поле, напряженностью от 0 до 20 кЭ.

2.1. Синтез, микроструктура и физические свойства композитов с отрицательной магниторезистивностью

В таблице 2 приведены данные по магниторезистивности ($MR > 5 \%$) и химической стабильности некоторых составов, синтезированных в настоящей работе. Измерения проведены при температуре 300 К. Напряженность магнитного поля 15 кЭ.

Таблица 2

Величины магниторезистивности (MR) композитных составов, синтезированных в настоящей работе на основе LSMO, вблизи порога перколяции [A1-A9].

№ п/п	Состав	Примечания	
		MR, %	
1	90%LSMO/10% Sb_2O_3	13	Растрескивание
2	85%LSMO/15% $Li_4P_2O_7$	14	Растрескивание
4	80%LSMO/20% GeO_2	13	Хим. устойчив
5	85%LSMO/15% SnO_2^*	11,1	Растрескивание
6	80%LSMO/20% B_2O_3	9	Растрескивание
7	85%LSMO/15% WO_3	9	Хим. устойчив
8	80%LSMO/20% SiO_2	8	Растрескивание
9	85%LSMO/15% ZnO^*	7,1	
10	80%LSMO/20% $SrTiO_3$	7	
11	85%LSMO/15% $LiMn_2O_4$	6,9	
12	85%LSMO/15% $V_2O_5^*$	6,9	
13	90%LSMO/10% Se_2O_3	6,4	
14	85%LSMO/15% ZrO_2^*	5,9	
15	85%LSMO/15% PbO^*	5,8	
16	85%LSMO/15% HfO_2^*	5,7	
17	94%LSMO/6% Ag^*	5,5	
18	85%LSMO/15% SiO_2	5,2	

*Данные композиты синтезированы не по одношаговой технологии, а в две стадии с целью понижения содержания образующихся примесных оксидов. Точность расчета магниторезистивности не превышает 0,5 %.

Ниже приведены составы вблизи порога протекания, которые также были экспериментально исследованы в настоящей работе: 85%LSMO/15% $LiCoO_2^*$, 90%LSMO/10% MgO^* , 90%LSMO/10% $CaCu_3Ti_4O_{12}$, 95%LSMO/5% $SrFe_{12}O_{19}$, 85%LSMO/15% Ga_2O_3 , 85%LSMO/15% PbO^* , 80%LSMO/20% CuO^* , 85%LSMO/15% $Al_2O_3^*$, 85%LSMO/15% $Fe_2O_3^*$, 85%LSMO/15% ZrO_2^* , 85%LSMO/15% $Cr_2O_3^*$, 85%LSMO/15% ZnO^* ,

85%LSMO/15%SnO₂, 85%LSMO/15%Bi₂O₃, 85%LSMO/15%CdO*, 85%LSMO/15%TiO₂*, 85%LSMO/15%NaCl, 85%LSMO/15%LiF (значение звездочек после составов описано в сноске к таблице 2). Эти составы не имели высоких (более 5 %) значений магниторезистивности. Из всех изученных барьерных веществ были отобраны три стеклообразующих матричных соединения, композиты с которыми показали наивысшие значения магниторезистивности: Sb₂O₃, Li₄P₂O₇ и GeO₂. Существенно, что температуры плавления этих оксидных соединений лежат в интервале от 923 до 1320 К, при оптимальной температуре кристаллизации LSMO порядка 1420 К [87]. Следует отметить, что авторы работы [68] использовали Sb₂O₃ для синтеза композитов, близких по составу к материалам, синтезированным в настоящей работе: (1-x_m)(La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃)/x_mSb₂O₃ (x_m = 0,00; 0,03; 0,07; 0,12 и 0,18) [68]. Однако двухшаговый метод приготовления композитов, использованный авторами [68], показал максимальное значение MR (порядка 15 %) при массовой концентрации оксида сурьмы лишь 3%, что вдалеке от порога перколяции. Большим недостатком работы [68] нужно отметить проведение измерений магниторезистивности только в полях с напряженностью 50 кЭ. Тем не менее, авторы отмечают хорошее окутывание оксидом сурьмы кристаллитов манганита, что согласуется также и с результатами настоящей работы [A1].

Вопрос о воздействии давления при формовании стехиометрического состава LSMO/GeO₂ для синтеза с таким содержанием компонентов, которое находится вблизи порога перколяции, на регистрируемые величины магниторезистивности был изучен в настоящей работе следующим образом. Величины давлений при формовании стехиометрических смесей изменялись от 10 до 500 МПа. Оказалось, что образцы, изготовленные после воздействия относительно небольших давлений, около 100 МПа, показали самые высокие значения MR. При более высоких или низких давлениях магниторезистивность синтезированных образцов уменьшается. Плотность керамики менялась соответственно приложенному давлению перед синтезом,

от $5,3 \text{ г/см}^3$ при максимальном давлении (500 МПа), до $2,7 \text{ г/см}^3$ при минимальном (10 МПа). При этом плотность керамики, синтезированной после воздействия оптимального давления по описанной выше технологии, равна $3,2 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$.

Итак, в настоящей работе использованы два метода синтеза керамических магниторезистивных материалов и твердых растворов. Первый и основной - «в один шаг». В смесь оксидов лантана, карбоната стронция и оксида марганца стехиометрии $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ примешивался определенный процент оксида сурьмы (III) с массовой концентрацией от 5 % до 25 %. Итоговая температура синтеза композитов составила около $1120 \text{ }^\circ\text{C}$, а температура плавления Sb_2O_3 значительно ниже - $660 \text{ }^\circ\text{C}$. С целью определения наилучшей температуры синтеза прессованные смеси находились при температурах 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150°C . Таким образом, формирование структуры $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ проходило в присутствии расплава стеклообразующего оксида сурьмы. Этим путем синтезированы серии образцов (в сумме порядка 100) с различным содержанием Sb_2O_3 . Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Микроструктура изучалась на аппарате, позволяющем получать изображение в отраженных электронных пучках Zeiss Supra 25. Рентгеноструктурный анализ проведен с помощью полнопрофильного метода обработки рентгенограмм Fullprof 2013. Для реализации двухэлектродной схемы измерений сопротивления и изучения влияния материала электродов на свойства образцов на поверхность образцов были нанесены электроды из различных веществ, в частности - аквадага, сплава Вуда и меди. В основном был использован метод вжигания серебра с помощью пасты на основе нитрата серебра. Геометрия электрических измерений в магнитном поле - в основном «ток вдоль поля». Вид экспериментального оборудования показан на рис. 2.

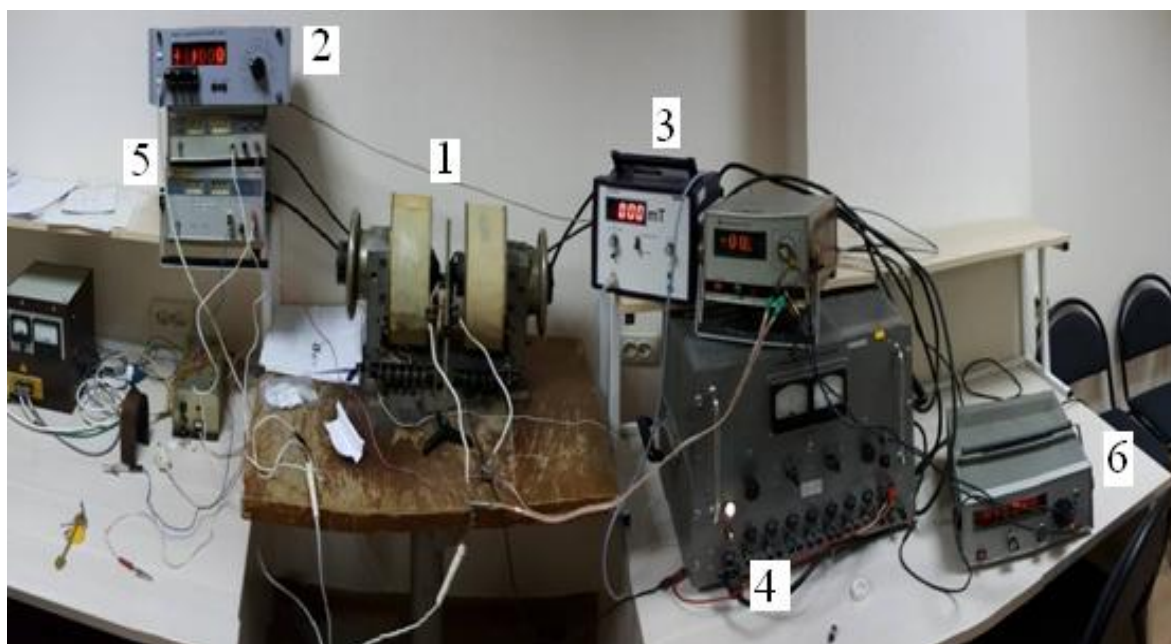


Рис. 2. Вид установки для измерения магниторезистивных, магнитоэлектрических, вольтамперных характеристик композитов: 1 - электромагнит, 2 - комбинированный измеритель Щ-300 (или измеритель иммитанса E7-20), 3 - холловский измеритель напряженности магнитного поля, 4 - источник питания электромагнита, 5 - дополнительные источники питания, 6 - цифровые приборы контроля напряжения и тока.

Схема измерения электрических свойств - метод вольтметра-амперметра. Дополнительно использован измеритель Щ-300, а также E7-20. Отметим, что эффект магниторезистивности являлся изотропным, не зависел от взаимной ориентации тока и вектора индукции магнитного поля. То есть влияние эффекта Холла было чрезвычайно малым, за пределами точности измерений. Для расчета магниторезистивности использована стандартная формула (1). Исследования влияния температуры, при которой синтезируются образцы, на величину магниторезистивности в зависимости от массового содержания оксида сурьмы, привели к выводу, что образцы необходимо синтезировать при 1100°C, рис. 3. Выше температуры 1100 °C поверхность составов LSMO/Sb₂O₃ несколько разрыхляется. Здесь и далее экспериментальные ошибки не превышают размера знака на рисунках.

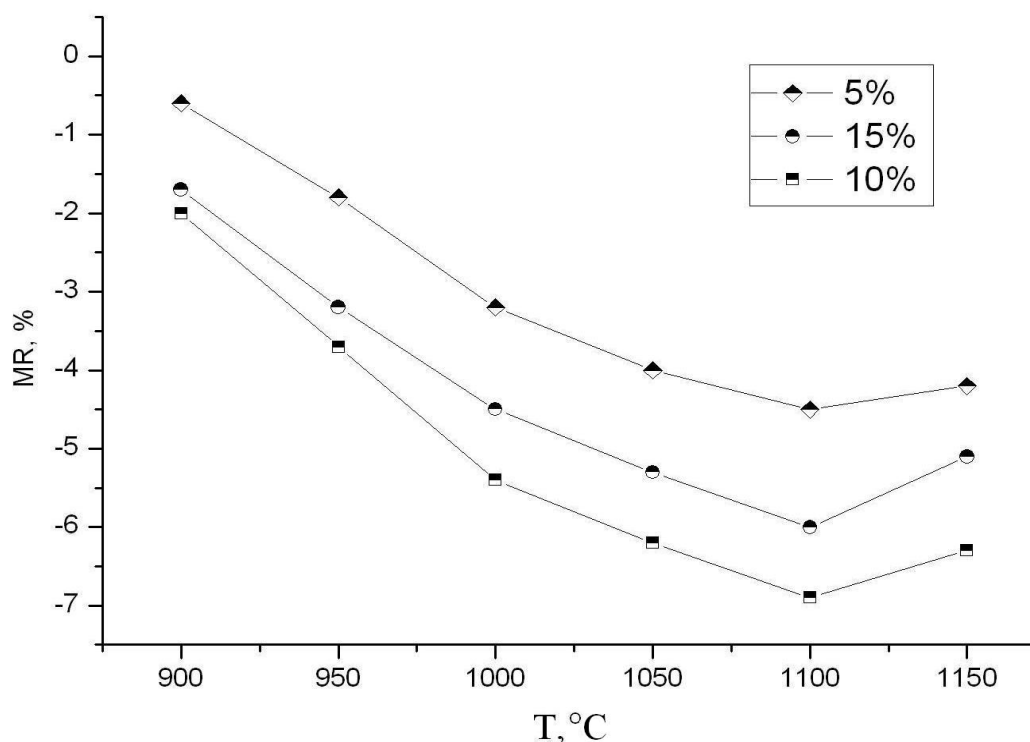


Рис. 3. Зависимости магниторезистивности (MR) композитов LSMO/Sb₂O₃ для различного массового содержания Sb₂O₃, показанного на вставке, от температуры синтеза. Измерения MR проведены в магнитном поле 10 кЭ [A1].

Перколяционный характер зависимости удельного сопротивления образцов, изготовленных при 1100 °С, от массового содержания добавки Sb₂O₃, можно видеть на рис. 4. Магниторезистивный эффект наиболее значительно проявлялся в образцах LSMO/Sb₂O₃ при массовом содержании стеклообразующей добавки оксида сурьмы около 10 % массовых.

Таким образом, экспериментальные результаты по изучению магниторезистивности и удельного сопротивления образцов LSMO/Sb₂O₃ приводят к выводу, что наиболее высокие значения MR имеют составы вблизи порога протекания, в составе 90%LSMO/10% Sb₂O₃.

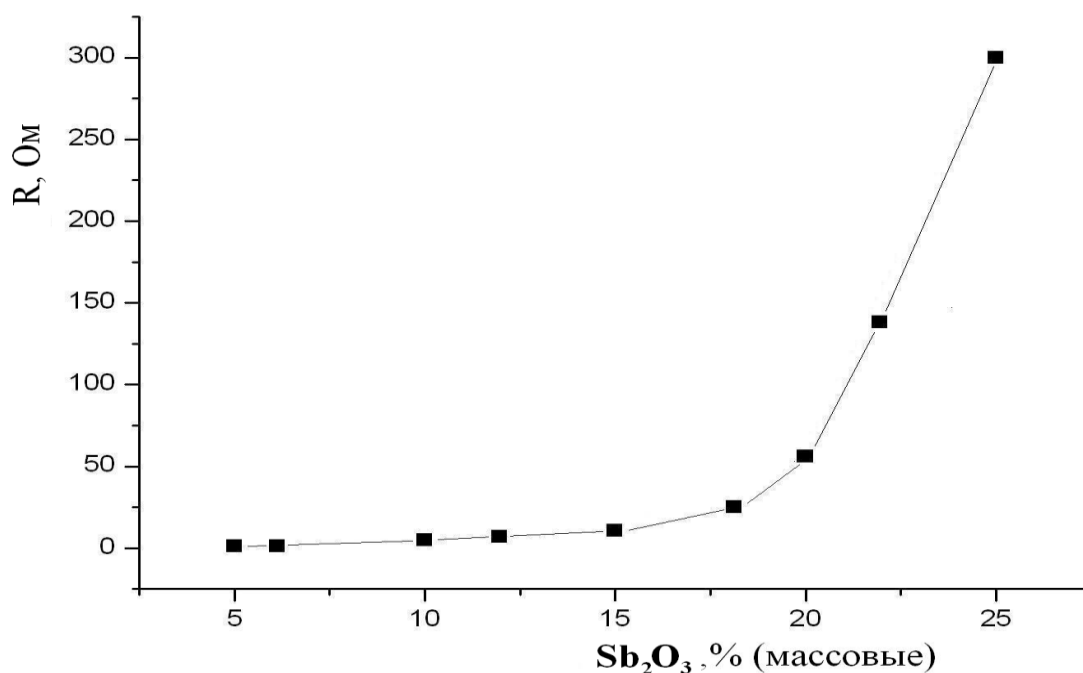


Рис. 4. Сопротивление R композитов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Sb_2O_3$ в зависимости от массового содержания оксида сурьмы [A1].

Исследование композитов $LSMO/Sb_2O_3$, находящихся вблизи порога перколяции, с помощью рентгеноструктурного анализа выявило наличие преобладающей фазы - манганита $LSMO$, со следующими структурными параметрами: пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$, № 167 (D_{3d}^6), $a = 5,526 \text{ \AA}$, $c = 14,447 \text{ \AA}$. Увеличенные параметры, по сравнению с литературными данными, свидетельствуют о некоторой дефектности структуры синтезированного манганита в расплаве оксида сурьмы (III) по сравнению с чистым $LSMO$. На рентгенограмме присутствуют примеси окиси сурьмы (III), а также оксида лантана (III), в сумме до 3 % массовых [A1]. Рентгенограмма одного из композитов приведена на рис. 5.

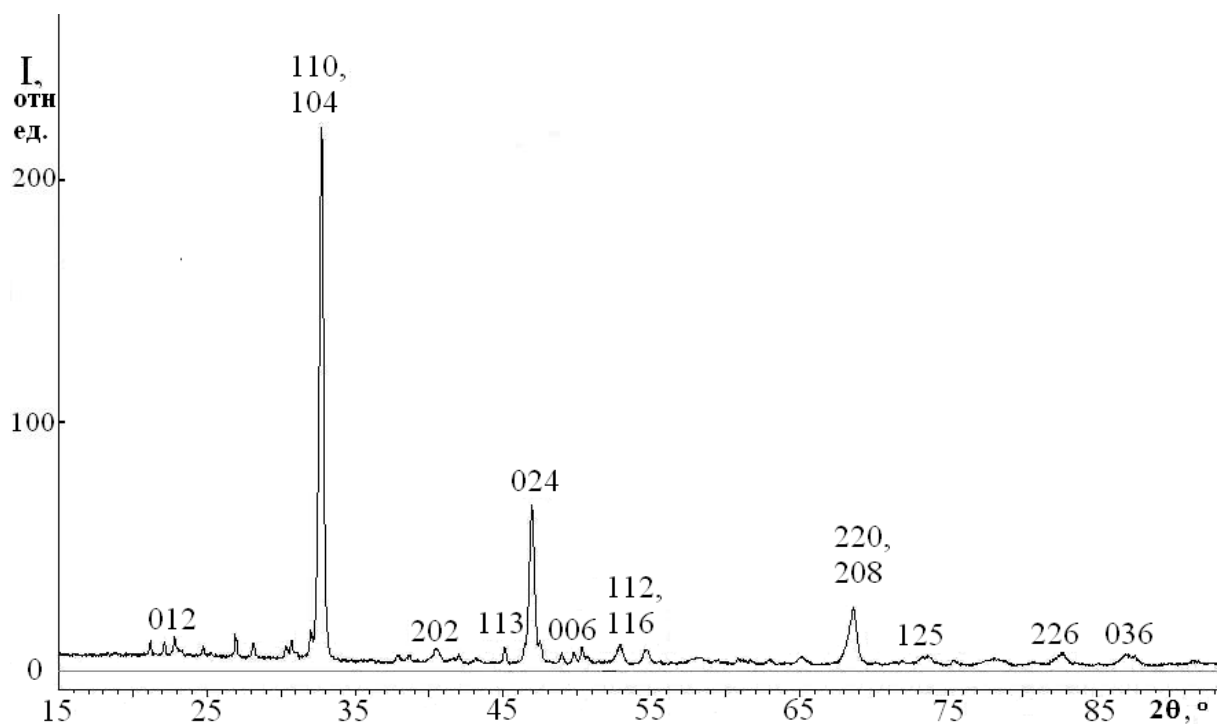


Рис. 5. Рентгенограмма композита 90% LSMO/10% Sb_2O_3 . Отмечены отражения LSMO.

Оценка средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) LSMO проведена по следующей формуле Селякова - Шеррера:

$$D = K_f \lambda / \beta \cos \theta , \quad (8)$$

где λ - длина волны падающего излучения, β - полуширина рентгеновского дифракционного отражения, θ - угол дифракции, K_f - коэффициент формы, $K_f = 0,96$. Расчет показал, что области совершенства LSMO имеют размеры около 50 нм.

Для примера на рис. 6 показана микроструктура скола синтезированного композита 90% LSMO/10% Sb_2O_3 . Гранулы манганита с большей электропроводностью, чем окружающее вещество, на снимках в отраженных электронах обычно имеют темный оттенок, как это видно на рис. 6, а диэлектрический материал - светлый.

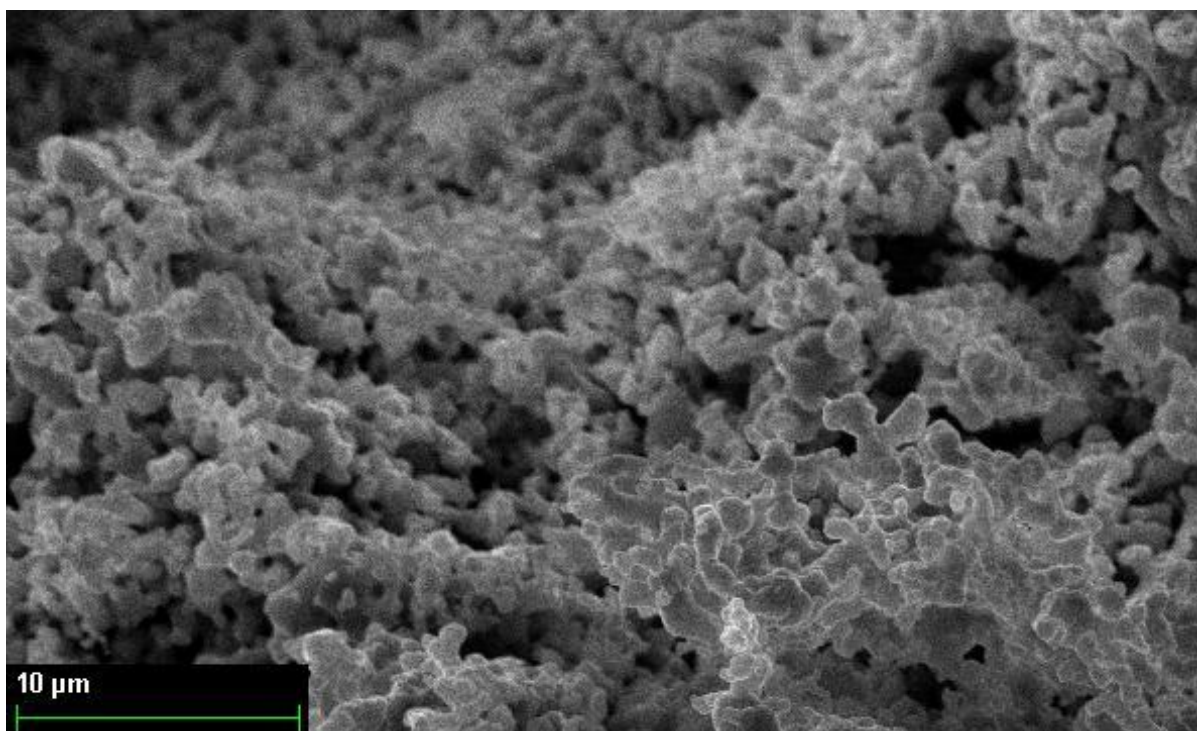


Рис. 6. Снимок скола керамики 90% LSMO/10% Sb_2O_3 [A1].

Электронно-микроскопические исследования согласно идеологии пространственной связности композитных материалов, предложенной Ньюнхэмом Р.Е. [61], приводят к заключению, что наиболее вероятной связностью синтезированных материалов LSMO/ Sb_2O_3 является связность типа 0-3. Частицы LSMO при этом окружены некоей аморфной субстанцией, которая не дает заметных дифракционных отражений. По-видимому, оксид сурьмы и формирует тончайшие туннельные слои. Следует отметить, что подавляющую частоту встречаемости имеют гранулы LSMO с размером в поперечнике 2 мкм.

Для 90%LSMO/10% Sb_2O_3 на рис. 7 показана характерная для подобных образцов зависимость магниторезистивности MR от напряженности магнитного поля H при изменении последнего от 0 до 20 кЭ. В зависимости MR(H) можно выделить две области, где скорость роста MR при увеличении напряженности поля отличаются.

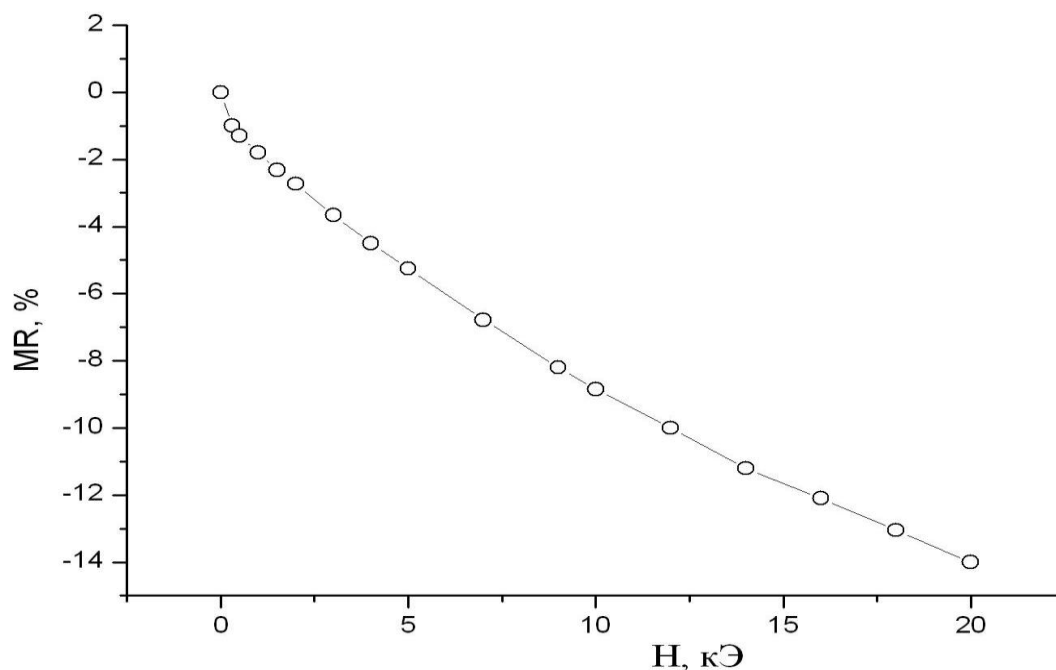


Рис. 7. Характер поведения магниторезистивности MR состава 90%LSMO/10% Sb_2O_3 при изменении напряженности постоянного поля H [A1].

В диапазоне напряженности поля H от 0 до 0,25 кЭ зависимость $MR(H)$ имеет линейный характер, и при $H = 0,25$ кЭ MR имеет значение - 1,2 %. А в диапазоне H от 0,25 до 20 кЭ имеет экспоненциальный вид:

$$|MR| = A_0 + A_1 \exp(-H/s), \quad (9)$$

где $A_0 = 1$, $A_1 = 2$, $s=1$. Каков возможный физический механизм наблюдаемой зависимости $MR(H)$? При появлении внешнего поля H ориентирование вдоль вектора напряженности прежде всего происходит у гранул LSMO, имеющих меньшее отклонение собственного вектора намагниченности \mathbf{M} от вектора \mathbf{H} внешнего. Сопротивление при этом уменьшается. Дальнейший рост напряженности внешнего поля ($H > 0,25$ кЭ) после исчерпания возможностей легкого намагничивания приводит к постепенной ориентации векторов \mathbf{M} вдоль поля иных гранул, у которых различается направление \mathbf{M} от \mathbf{H} . Экспоненциальный характер зависимости $MR(H)$ показывает, что ориентирование гранул вдоль направления внешнего поля \mathbf{H} имеет некоторые черты релаксационного процесса.

Таким образом, зависимость $MR(H)$ в области слабых полей до 0, 25 до 20 кЭ имеет экспоненциальный характер. Этот вывод несколько противоречит данным работ [50, 53-56], где отмечается квадратичная зависимость $MR(H)$ туннельного типа по выражению (7). Однако квадратичная зависимость обычно наблюдается при низких температурах и в случае наноразмерных частиц LSMO. При комнатной температуре и для значительных размеров частиц LSMO более 500 нм обычно наблюдается линейный характер этой зависимости. Следует отметить уровень чувствительности наших образцов 90%LSMO/10% Sb_2O_3 – это величина около 1,2%/кЭ. Максимальные достигнутые величины MR для таких образцов порядка 14 % при напряженности поля 20 кЭ. Незначительные величины коэрцитивной силы в LSMO обуславливают отсутствие гистерезиса в зависимости магниторезистивности от напряженности внешнего поля. Согласно данным работы [85], коэрцитивная сила H_c для LSMO имеет величины от 50 до 100 Э.

Наиболее подробно в настоящей работе исследованы композиты серии LSMO/ GeO_2 , что связано с их высокой химической стабильностью и возможностью практического применения. Рентгендифракционные исследования приготовленных образцов композитов с GeO_2 показали наличие LSMO и следы $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 , рис. 8. В составах LSMO/ $Li_4P_2O_7$ помимо основного компонента - манганита, имеются следы $LiPO_3$, $Li_4P_2O_7$ и $LaPO_4$ с суммарным содержанием до 5 % массовых. При увеличении содержания GeO_2 в составах LSMO/ GeO_2 удельное сопротивление образцов возрастает, и это особенно заметно при увеличении содержания оксида германия более 25 % массовых. Такая зависимость характерна для эффектов перколяции [15, 23]. Ионная проводимость пирофосфата лития, вероятно, сглаживает эффекты перколяции в образцах LSMO/ $Li_4P_2O_7$. Можно отметить низкую энергию активации наших образцов серии LSMO/ Sb_2O_3 и составов LSMO/ GeO_2 . Так, для состава LSMO/ $Li_4P_2O_7$

вблизи порога перколяции порядка энергия активации носителей заряда E_a составляет величину около 0,2 эВ.

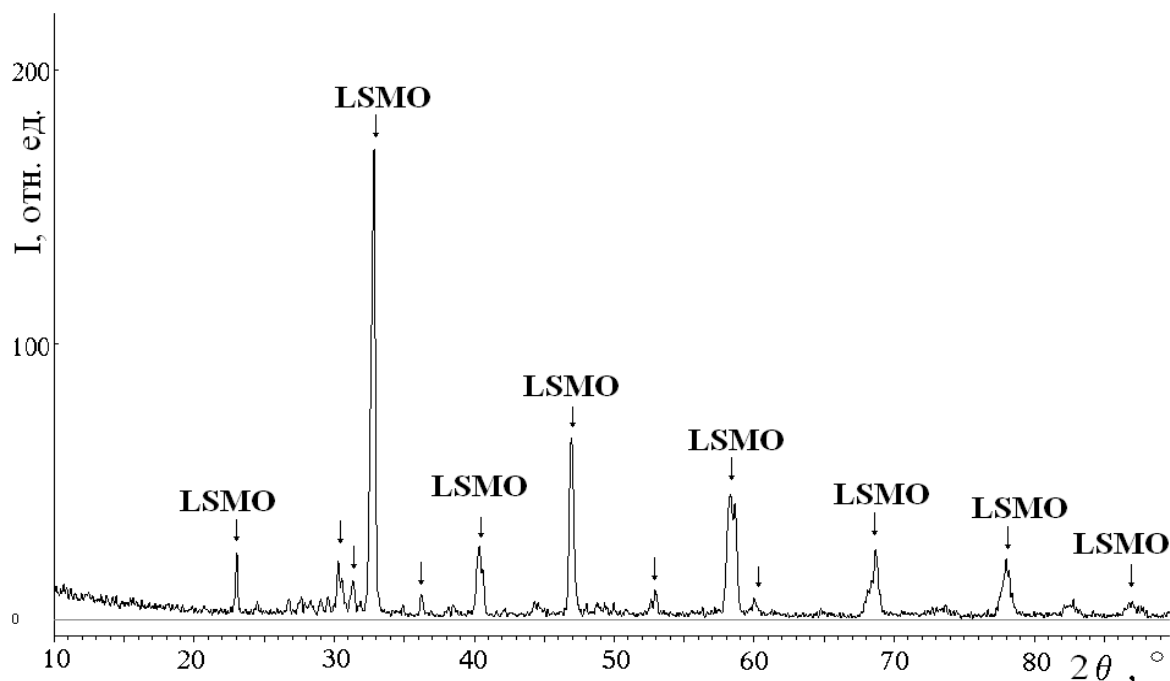


Рис. 8. Рентгендифракционная картина 80%LSMO/20%GeO₂. Помимо LSMO видны примеси оксидов - GeO₂, MnGeO₃ и Mn₂GeO₄ с содержанием до 5%, они отмечены стрелками [A18].

Измерение знаков термоэдс с использованием эффекта Зеебека для составов LSMO/Sb₂O₃ показало, что при увеличении концентрации Sb₂O₃ прохождение порога перколяции для композитов сопровождается сменой типа проводимости с р-типа на n-тип в области концентраций Sb₂O₃ около 20%.

На рис. 9 представлен снимок скола керамики 80%LSMO/20%GeO₂, которая приготовлена по методике, использованной в настоящей работе «в один шаг». В основном средний диаметр гранул LSMO составляет около 5 мкм. Последствия синтеза в расплаве оксида германия, как видно на снимках, состоит в том, что гранулы LSMO окружены аморфным компаундом, состоящим из рентгеноаморфного стекла GeO₂. Близкая по

характеру окружающей частиц LSMO микроструктура существует в композитах LSMO/Sb₂O₃, (рис. 6), LSMO/Li₄P₂O₇ [A1, A2].

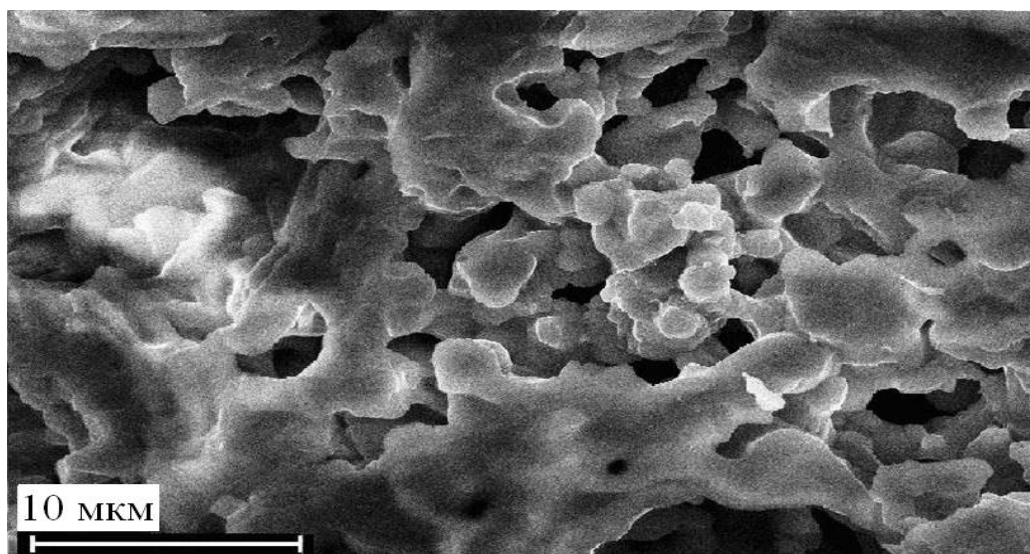


Рис. 9. Снимок растровой электронной микроскопии скола состава 80%LSMO/20%GeO₂ [A2].

Интересно отметить, что вольтамперная характеристика композитного образца 90%LSMO/10%Sb₂O₃ в постоянном магнитном H поле является линейной, рис. 10.

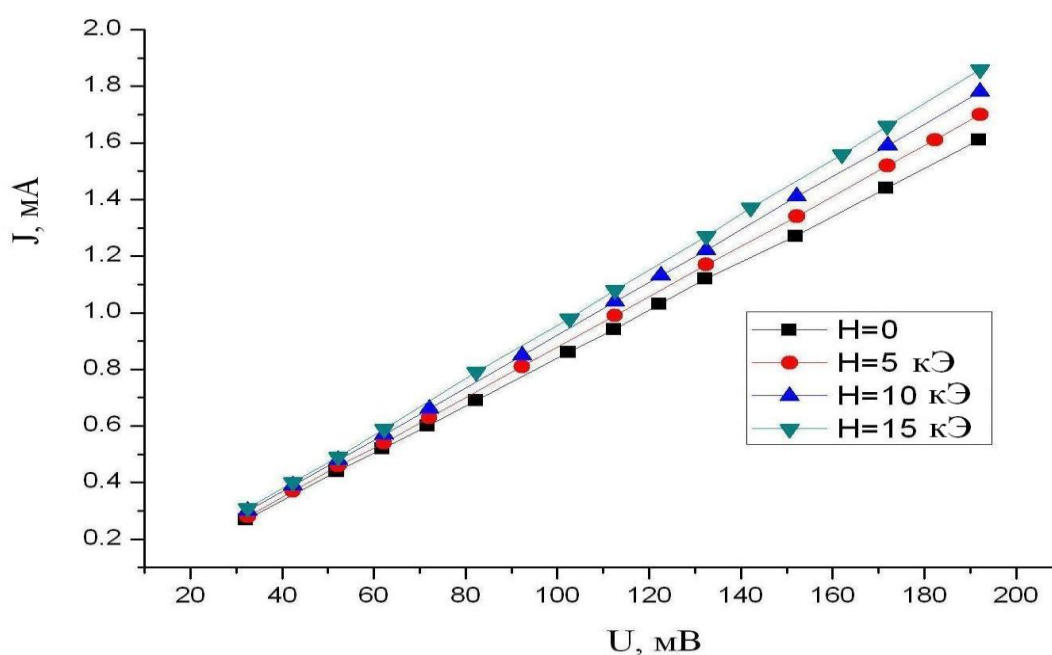


Рис. 10. Вольтамперная характеристика композита 90%LSMO/10%Sb₂O₃ в магнитных полях до 15 кЭ [A5].

Такая омическая зависимость характерна для металлической проводимости чистого LSMO [23, 24], однако изменение электросопротивления в наших композитах с температурой напоминает полупроводниковый (активационный) характер, температурный коэффициент сопротивления отрицателен, рис. 11.

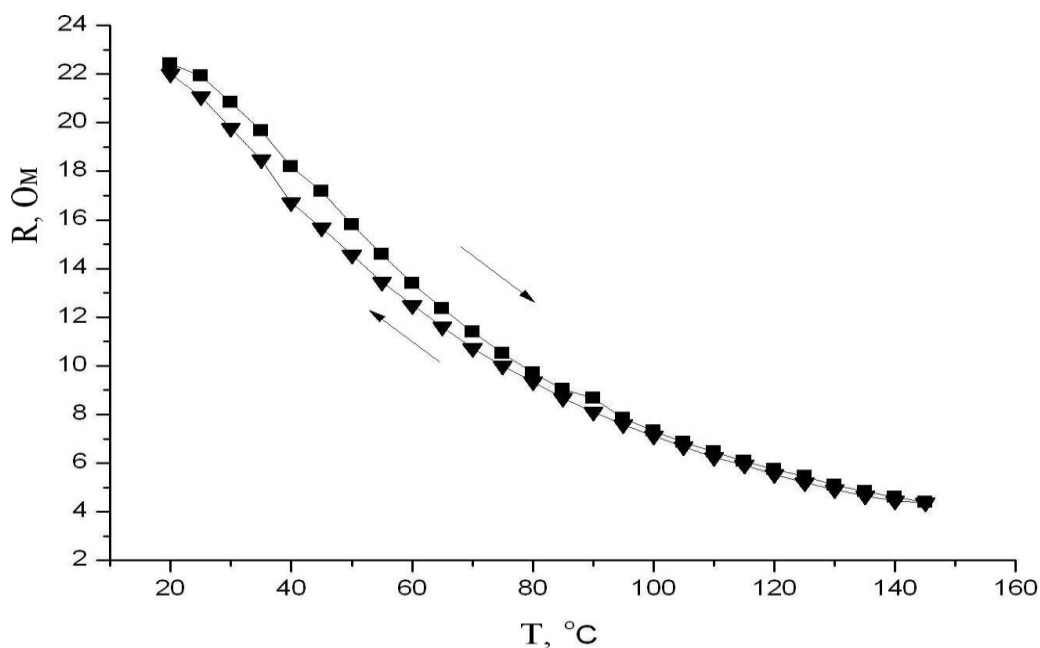


Рис. 11. Температурная зависимость электросопротивления образца 90%LSMO/10%Sb₂O₃.

Температурные зависимости сопротивления для образцов 90%LSMO/10%Sb₂O₃ исследованы в диапазоне температур от 20 до 150 °C. На рис. 12 показана зависимость проводимости (σ) от температуры в координатах Аррениуса, имеющая линейный характер. Согласно современным представлениям, проводимость композитов (σ) на пороге перколяции складывается из проводимости по сеткам, составленным из проводящих частиц (σ_{Π}) и туннельной части (σ_{T}) [88-90]:

$$\sigma = \sigma_{\Pi} + \sigma_{T} \quad (10)$$

Проводимость перколяционных композитов 90%LSMO/10%Sb₂O₃ имеет активационно-туннельный характер, аналогичный перколяционным составам гранулированных пленок типа металл-диэлектрик Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ [15].

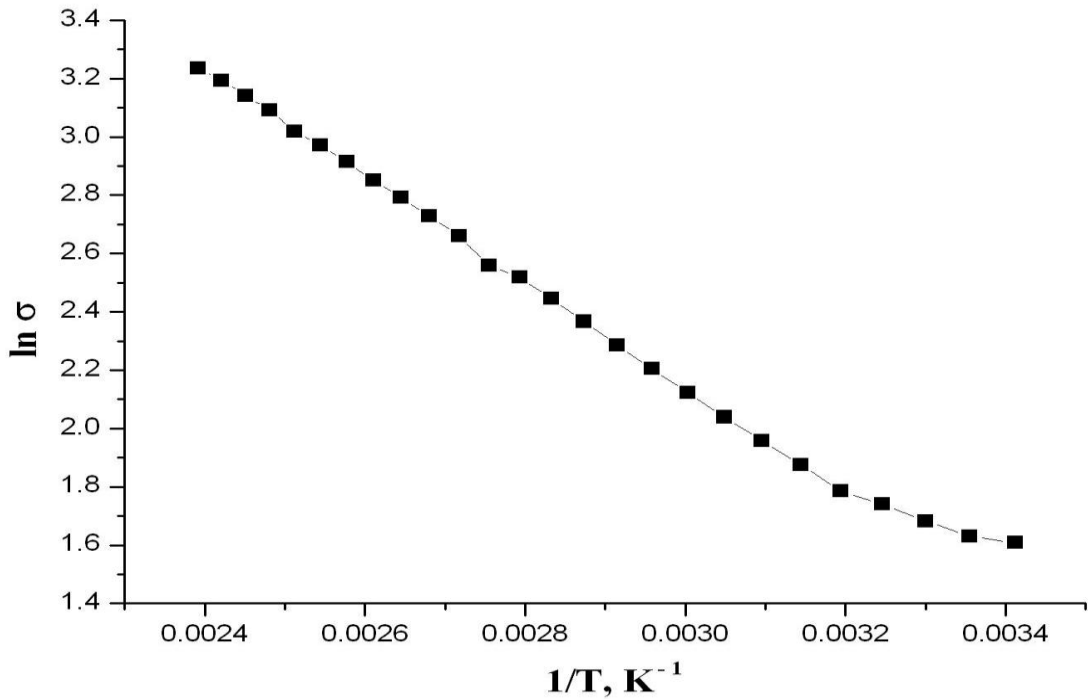


Рис. 12. Зависимость логарифма удельной проводимости σ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) от обратной температуры $1/T$ для образца 90%LSMO/10%Sb₂O₃.

Энергия активации проводимости (E_a) для исследованной керамики вблизи порога перколяции 90%LSMO/10%Sb₂O₃ составила 0,31 эВ, что намного меньше ширины запрещенной зоны оксида сурьмы: $E_a = 4,2$ эВ.

Итак, керамические составы вблизи порога перколяции 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇, 90%LSMO/10%Sb₂O₃, 80%LSMO/20%GeO₂ имеют активационный тип проводимости с энергиями: 0,10 эВ, 0,31 эВ, и 0,35 эВ соответственно. Характерный для этих составов экспоненциальный вид температурной зависимости электросопротивления постоянному току можно видеть и для 80%LSMO/20%GeO₂ на рис. 13. Важно отметить, что измерения вольтамперных характеристик выполнялись в зависимости от сопротивлений образцов так, чтобы выделяемая тепловая мощность не приводила к неконтролируемому разогреву образцов, который может отразиться на результатах измерений.

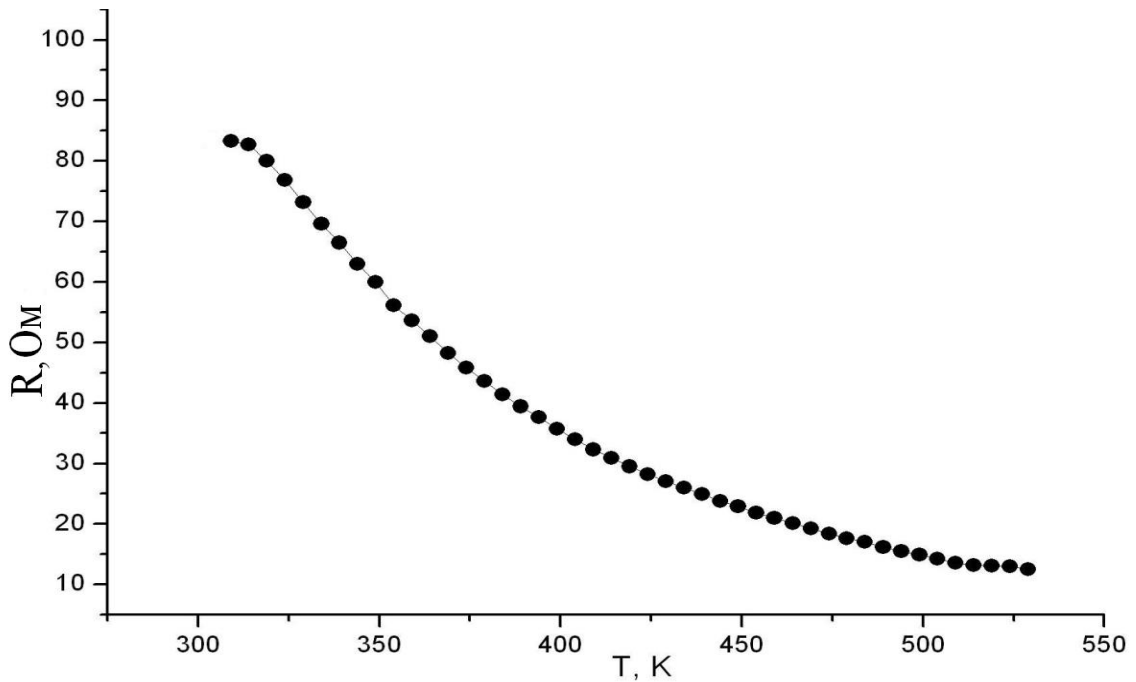
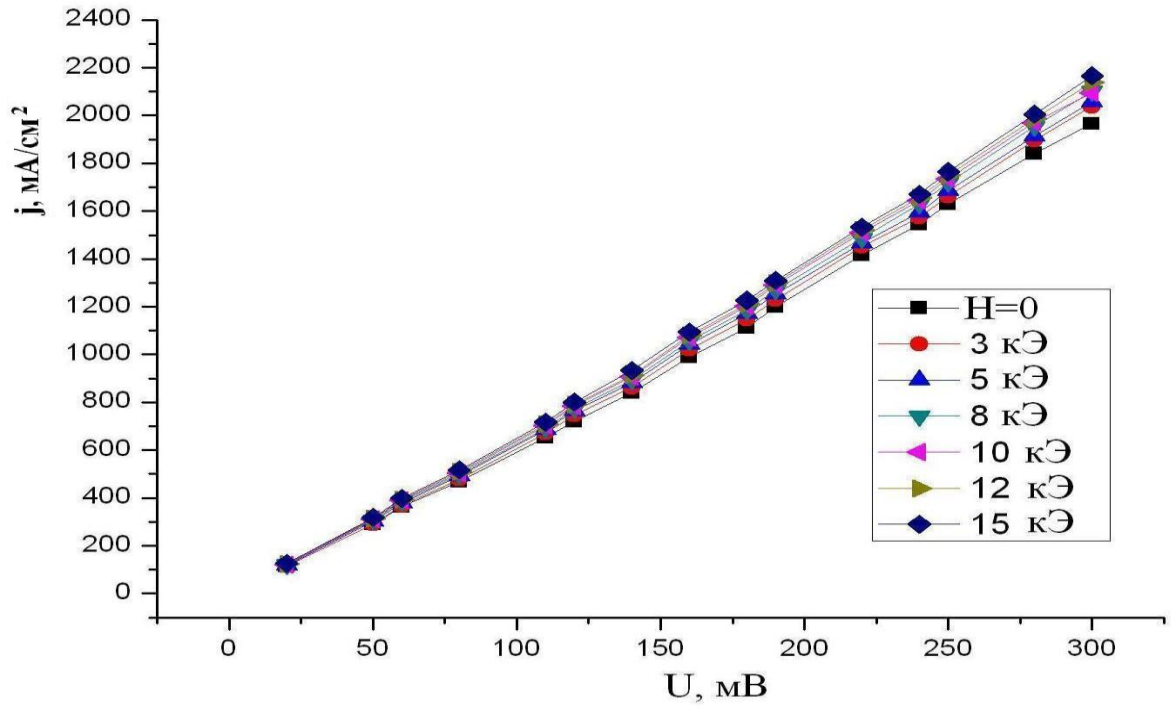
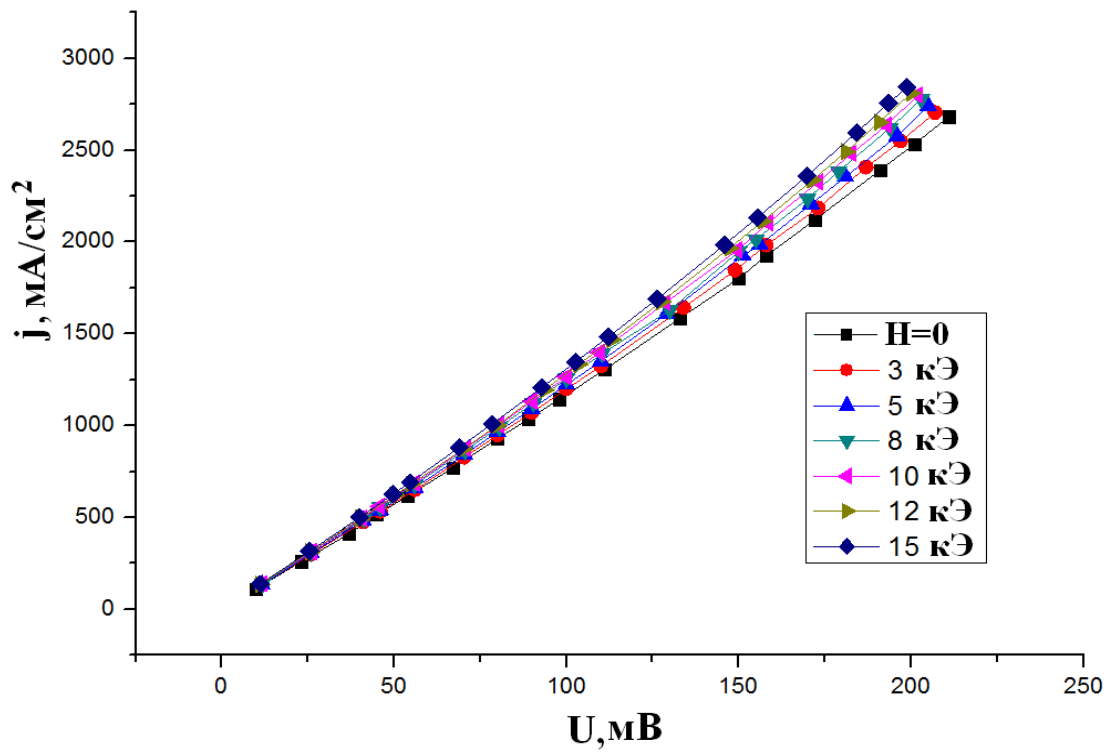


Рис. 13. Температурная зависимость электросопротивления состава 80%LSMO/20%GeO₂ [A5].

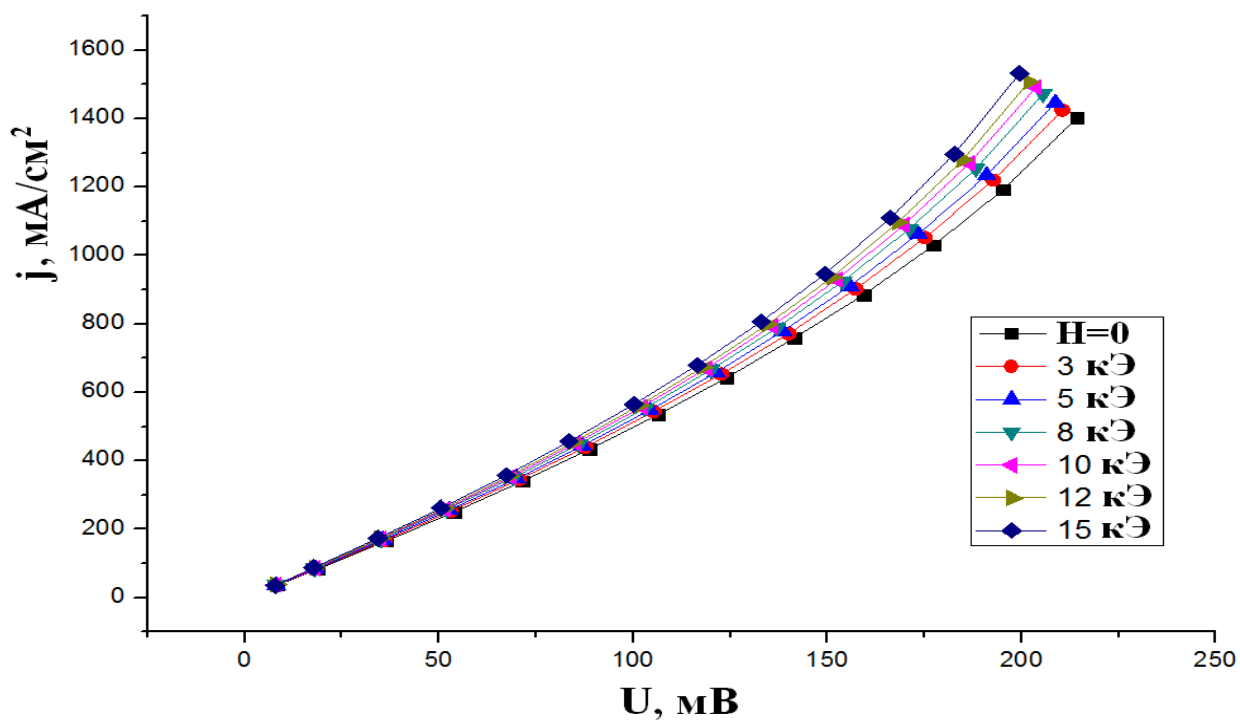
Для композитов наиболее устойчивой стеклокерамики LSMO/GeO₂ изучены зависимости плотности тока от напряжения образцов с LSMO при содержании 5, 10, 15, 17, 20 % массовых GeO₂, рис. 14 (a, b, c, d) соответственно. Синтезированные в настоящей работе композитные материалы с содержанием компонентов вблизи порога протекания, например, 85%LSMO/15%GeO₂, имеют ярко выраженные нелинейные вольтамперные характеристики (рис. 14, c), что свидетельствует о наличии многочисленных туннельных барьеров проводник-диэлектрик, согласно аналогичным данным для ультрадисперсных ферромагнитных металлов в диэлектрической матрице [86, 88, 89].



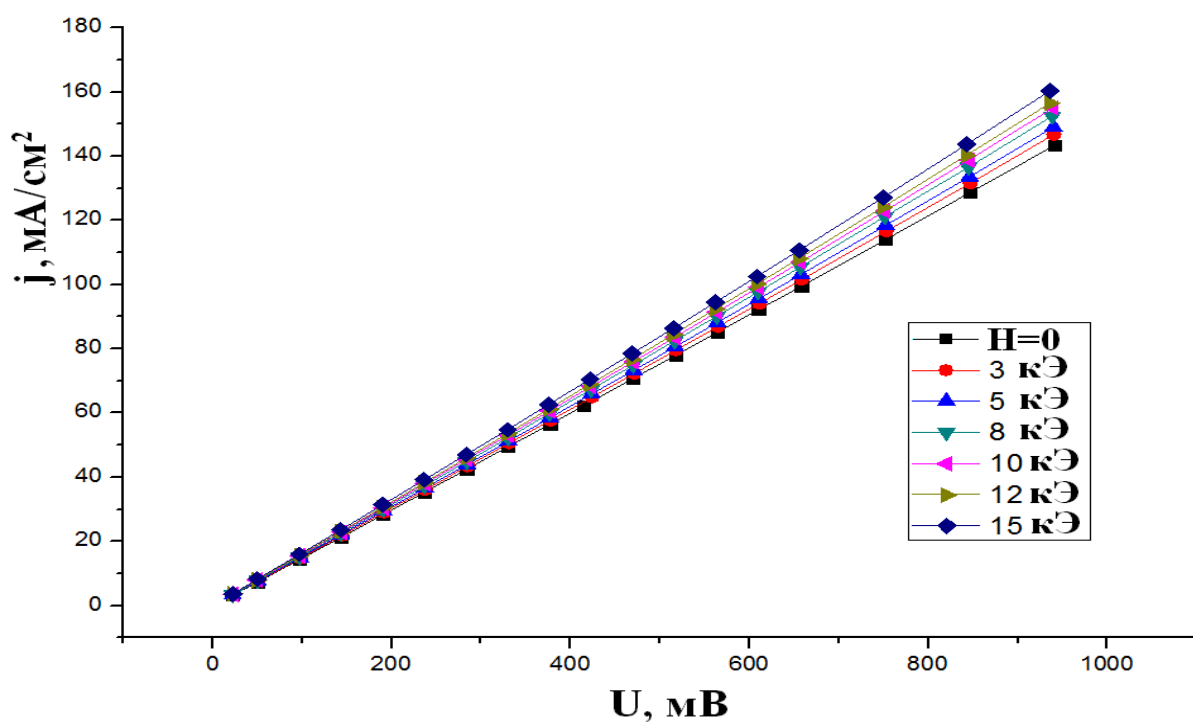
a)



b)



c)



d)

Рис. 14. Характеристики плотности тока для керамики LSMO/GeO₂ в области полей до 15 кЭ: 95%LSMO/5%GeO₂ (a), 90%LSMO/10%GeO₂ (b), 85%LSMO/15%GeO₂ (c), 80%LSMO/20%GeO₂ (d) [A5].

Как видно, степень нелинейности зависимостей плотности тока в результате заметного туннелирования в магнитном поле возрастает (рис. 14с). Можно ли численно оценить вклад спин-зависимого тока, а точнее - плотности тока? Для такой оценки вне зависимости от площади основания образца (S) используем значение плотности тока $j(0)$ в поле напряженностью $H=0$ с током J_0 , при этом: $j(0) = J_0/S$, и в поле $H=15$ кЭ, плотность тока при этом: $j(15) = J_{15}/S$, где J_{15} - величина тока в поле $H=15$ кЭ. Обозначим такой вклад δ . Тогда:

$$\delta = \left| \frac{j(0) - j(15)}{j(0)} \right| \quad (11)$$

Как зависит δ от состава композита, в частности от массового содержания оксида германия? Такая зависимость показана на рис. 15.

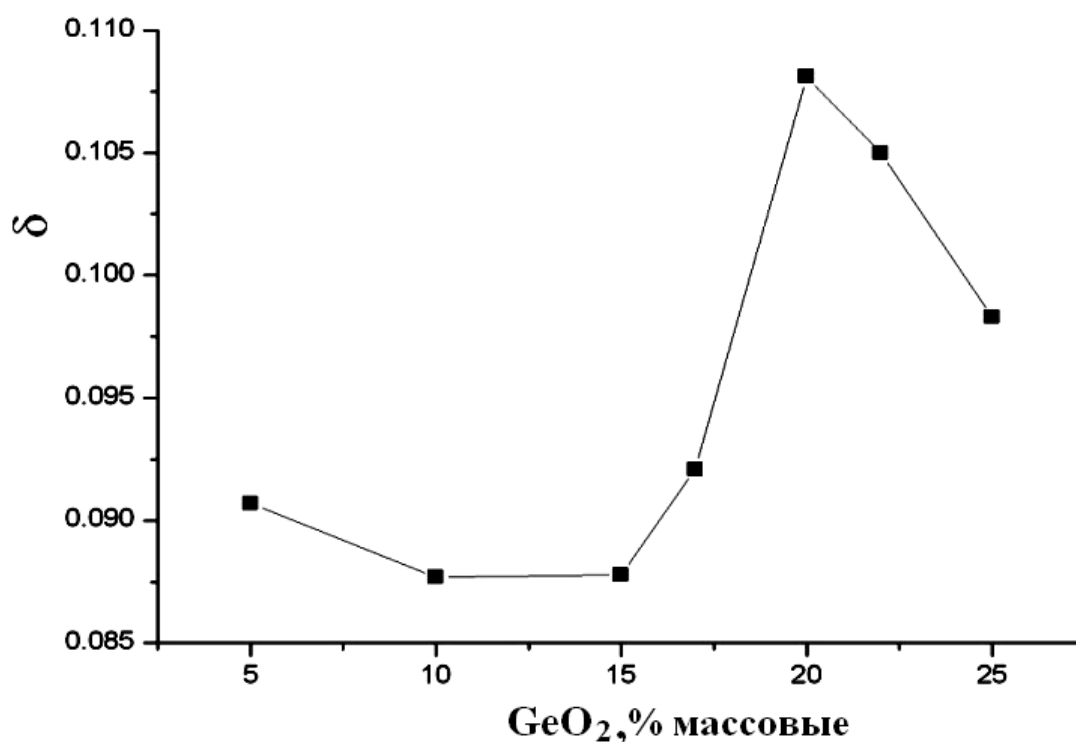


Рис. 15. Влияние массового содержания GeO_2 на величину δ в композитах LSMO/GeO_2 при $H = 15$ кЭ, $U = 200$ мВ [A5].

Как видно из зависимости рис. 15, характеристика δ имеет экстремальное значение (максимум) при таком содержании в композитах

диэлектрика, которое отвечает порогу протекания для синтезированной серии композитов манганит-оксид германия (IV). Таким образом, характеристика δ позволяет оценить величину спин-зависимого тока (или плотности тока) поляризованных электронов относительно тока, возникающего без магнитного поля [A5].

Вопрос о влиянии толщины магниторезистивных образцов 80%LSMO/20%GeO₂ на значения MR был изучен в серии композитов с толщиной от 0,2 мм до 7 мм. Наилучшие стабильные результаты получены при толщинах около 2 мм. При малой толщине (менее 0,7 мм) возрастают токи, приводящие к электрическому пробую. Толщины образцов более четырех миллиметров соответствуют уменьшенным значениям магниторезистивности.

Какова же стабильность синтезированных композитов с наилучшими значениями магниторезистивности? Возможно ли ее использование в условиях агрессивных сред, таких как морская вода, или в условиях повышенного радиационного фона? Такие вопросы имеют практическое значение.

Для изучения этого вопроса керамические составы 80%LSMO/20%GeO₂ на время до 60 суток помещались в водный раствор хлористого натрия такой концентрации, которая соответствует морской воде (35 грамм на литр). Изменение характера зависимости магниторезистивности от напряженности поля показано на рис. 16. Измерения MR проведены в начале опыта и после него. Следует отметить как стабильность нашей керамики, так и некоторое уменьшение величин магниторезистивности с течением времени нахождения в растворе H₂O/NaCl. Один и тот же образец был изучен с целью влияния на зависимость MR от напряженности магнитного поля: на воздухе и после длительной экспозиции в растворе H₂O/NaCl с концентрацией, соответствующей морской воде, рис. 16.

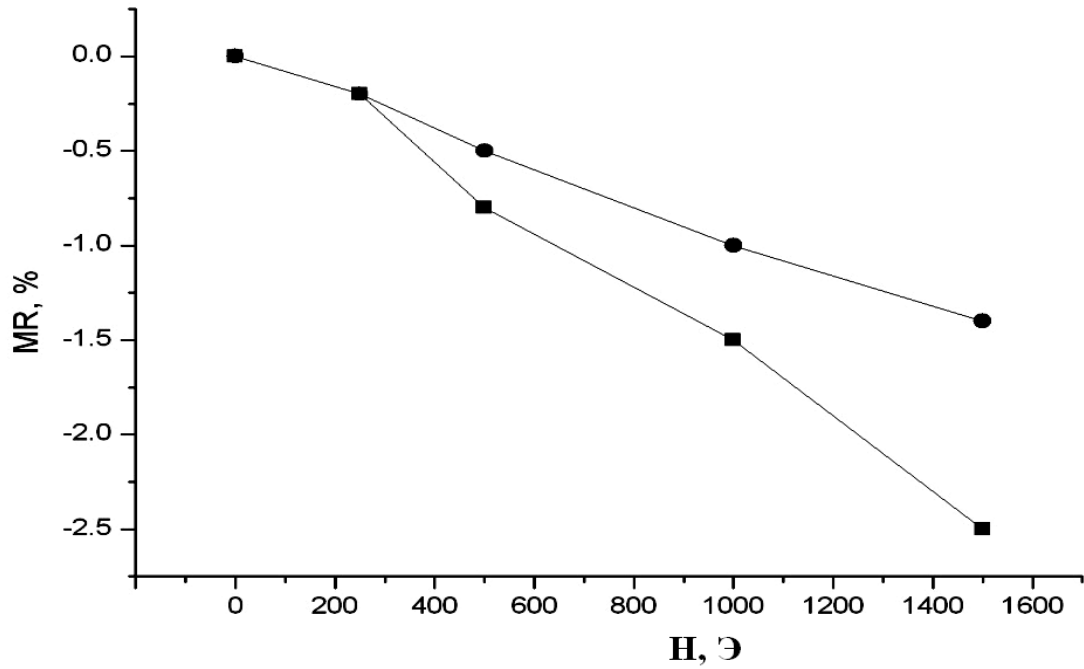


Рис. 16. Изменение MR в двух случаях: ■ - на воздухе до опыта, ● - после выдержки в растворе $H_2O/NaCl$, [A14].

При нахождения композитного образца в водном растворе $NaCl$ величина MR этого образца изменялась со временем t , рис. 17.

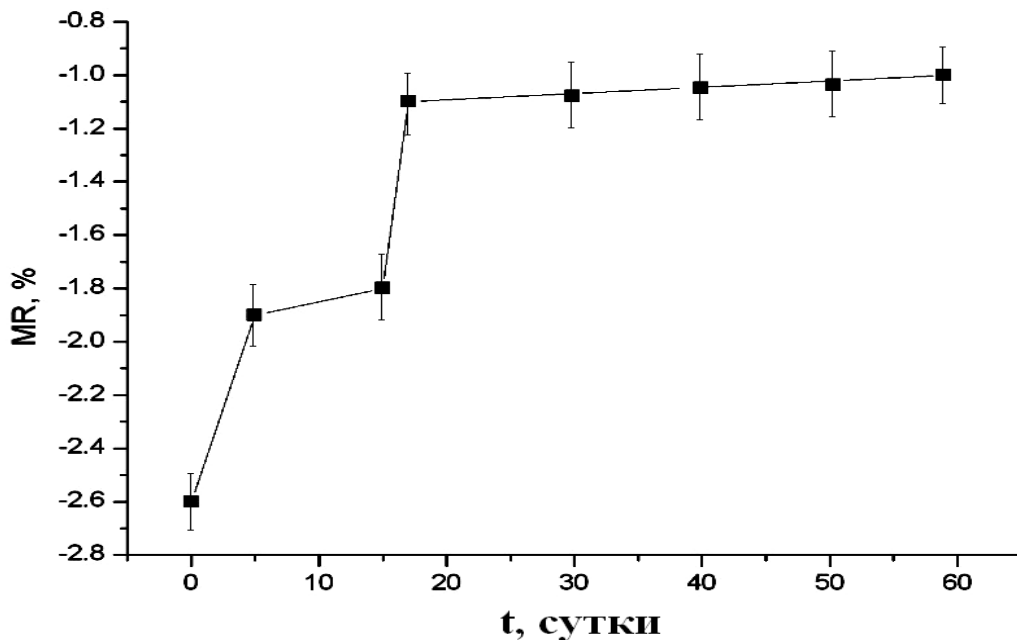


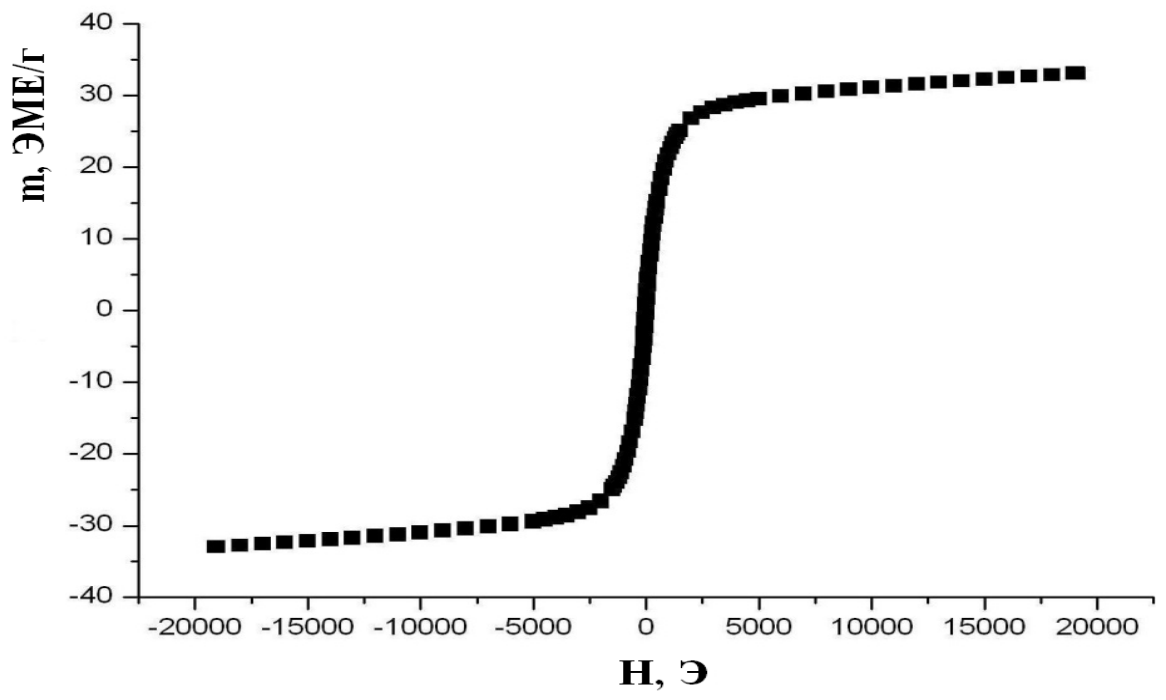
Рис. 17. Влияние длительности нахождения керамики $80\%LSMO/20\%GeO_2$ в растворе $NaCl$ на максимальные величины магниторезистивности [A5].

Как следует из зависимости $MR(t)$ на рис. 17, деградация магниторезистивных свойств исследуемого образца идет неравномерно, и наибольшее падение величин MR наблюдается в течение первых 20 суток. Увеличенная ошибка измерений (до 5 %) связана с тем, что измерения проведены непосредственно в емкости с раствором.

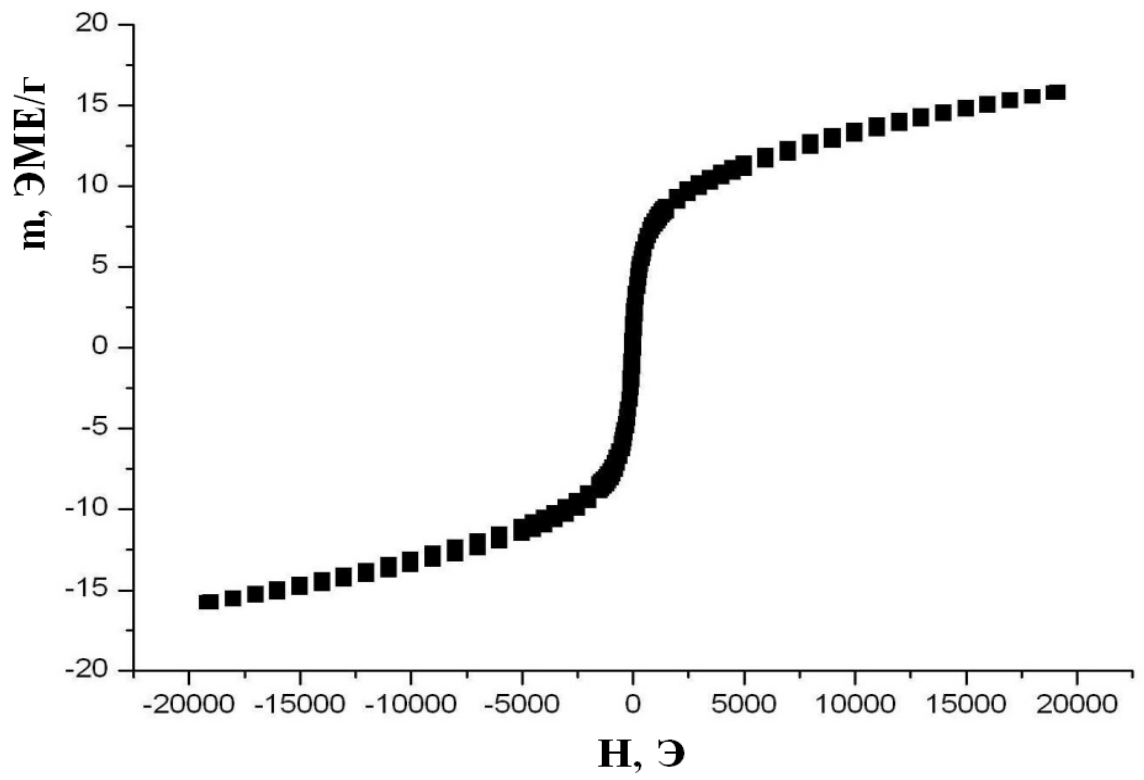
Для оценки радиационной стабильности образцов $80\%LSMO/20\%GeO_2$ с целью возможного применения таких составов при значительных радиационных воздействиях, были проведены следующие эксперименты. Для этого было использовано гамма-излучение источника Co^{57} с энергией 120 кэВ. Время воздействия составило около 30 суток. Величина поглощенной дозы составила 7 Гр. Результаты измерения электрического сопротивления и магниторезистивности после такого длительного воздействия рентгеновского излучения показали высокую устойчивость свойств образца к радиационным дефектам и практическую неизменность электрического сопротивления и магниторезистивности в пределах точности измерений до 3 %.

Итак, наиболее чувствительные к магнитному полю композиты вблизи порога перколяции, обладают как высокими значениями MR , так и стабильностью свойств при воздействии ряда факторов: повышенного радиационного фона и химического влияния соленой среды [A5].

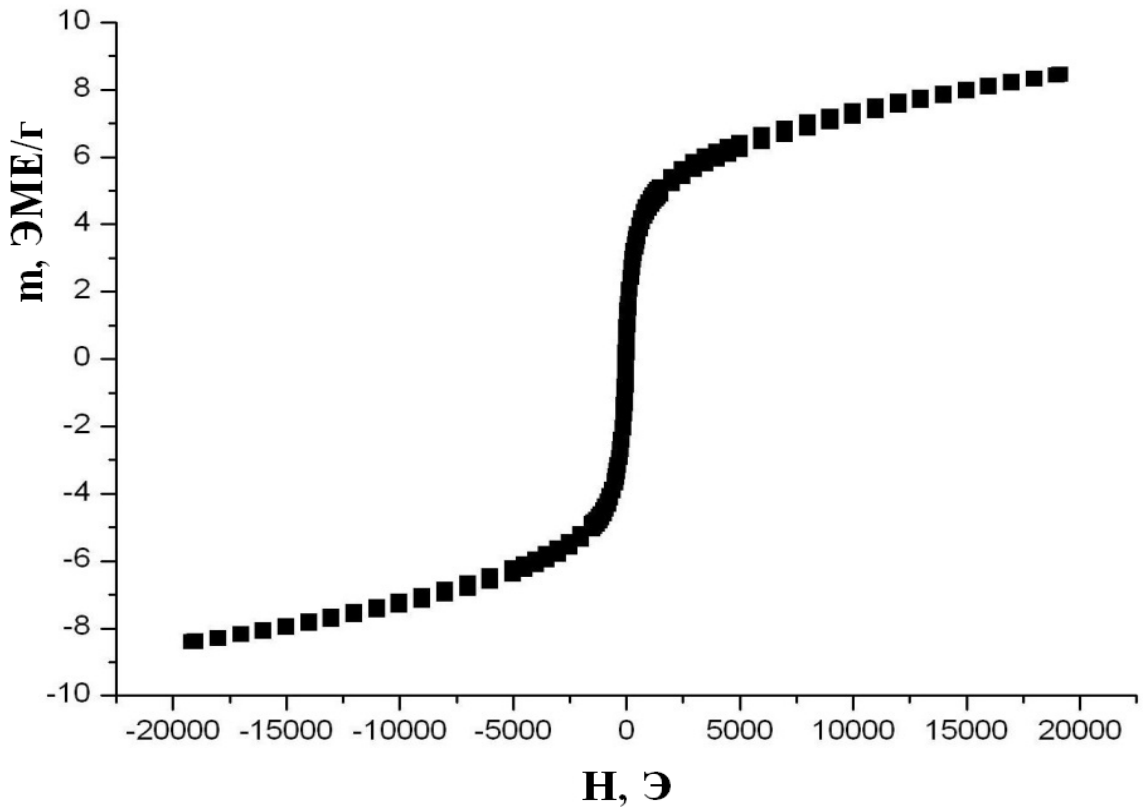
Измерения удельной намагниченности m образцов $LSMO/GeO_2$ показывают ее снижение при увеличении концентрации компонента GeO_2 , как показано на рис. 18, а, б, в соответственно. Следует отметить уменьшение напряженности коэрцитивного поля H_C с увеличением концентрации компонента GeO_2 в исследованных композитах. Как следует из полученных экспериментальных данных, значение H_C уменьшается с 18,80 Э для чистого манганита $LSMO$ до $H_C = 5,48$ Э для состава $80\%LSMO/20\%GeO_2$. Можно заметить, что в композитах $LSMO/GeO_2$ не достигается насыщения намагниченности m вплоть до напряженности поля $H = 20$ кЭ.



a)



b)



с)

Рис. 18. Зависимость удельной намагниченности m от напряженности внешнего поля H для LSMO, 85% LSMO/15% GeO₂ и 80% LSMO/20% GeO₂: а, b, с соответственно.

Температурная зависимость удельной намагниченности $m(T)$ 80% LSMO/20% GeO₂ представлена графически на рис. 19. Как видно из рис. 19, температура Кюри T_C исследованных нами композитов LSMO/GeO₂ оказалась сниженной по сравнению с чистым LSMO (360 К). Скачки зависимости $m(T)$ вблизи $T = 40$ К, исходя из данных рентгеноструктурного анализа, обусловлены магнитными фазовыми переходами малых количеств MnGeO₃ и Mn₂GeO₄. Из общих соображений, следовало бы предположить некоторое влияние колоссальной магниторезистивности в чистых кристаллитах LSMO на суммарный магниторезистивный отклик композитов на основе LSMO. Однако можно отметить, что используемые в настоящей работе магнитные поля невелики для того, чтобы этот вклад был значителен, учитывая данные работ [22-25].

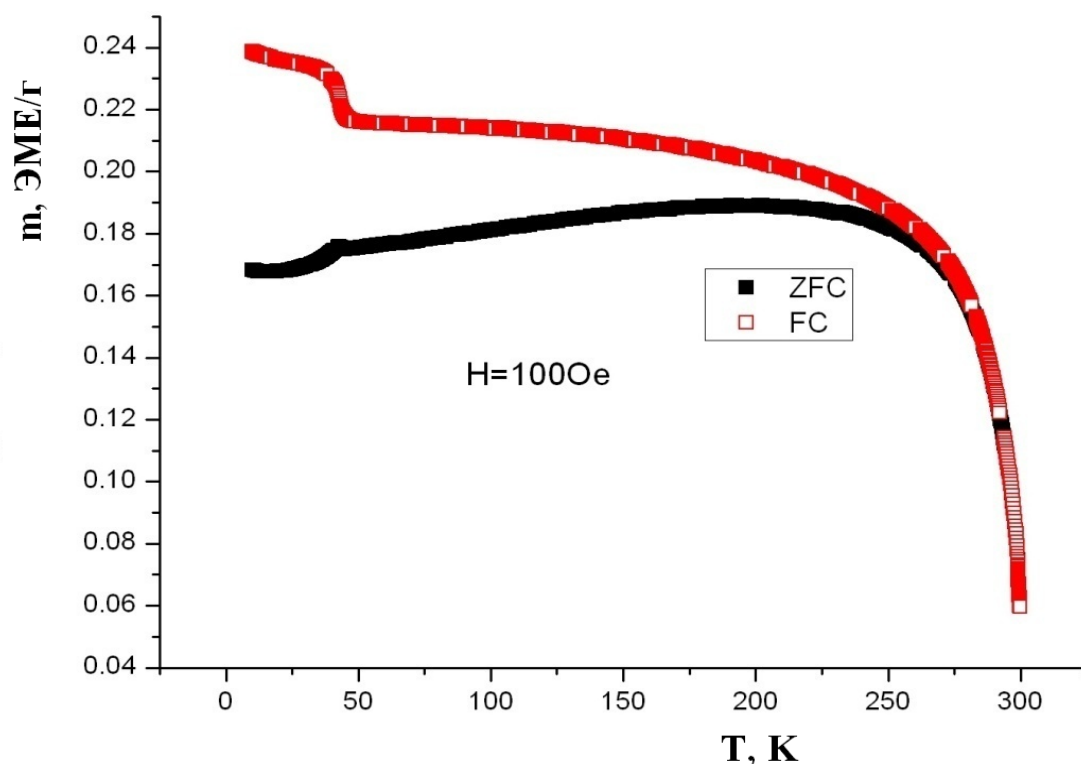


Рис. 19. Характер поведения удельной намагниченности керамики 80%LSMO/20%GeO₂ в зависимости от температуры.

И наиболее явно композиционный эффект подтверждается тем, что определяющее влияние на значения MR оказывает соотношение компонентов - LSMO и оксида германия или иного диэлектрика.

Синтезированный в настоящей работе композит 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ показывает наибольшие значения MR в серии LSMO/Li₄P₂O₇ и при этом не имеет перколяционных изменений электрического сопротивления в отличие от составов систем LSMO/GeO₂ и LSMO/Sb₂O₃. Используемый здесь пирофосфат лития Li₄P₂O₇ имеет значительную ионную проводимость. Такое свойство пирофосфата обуславливает применение его как катодного материала в литий-ионных аккумуляторах [91]. Рентгеновская дифракция композита 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ представлена на рис. 20.

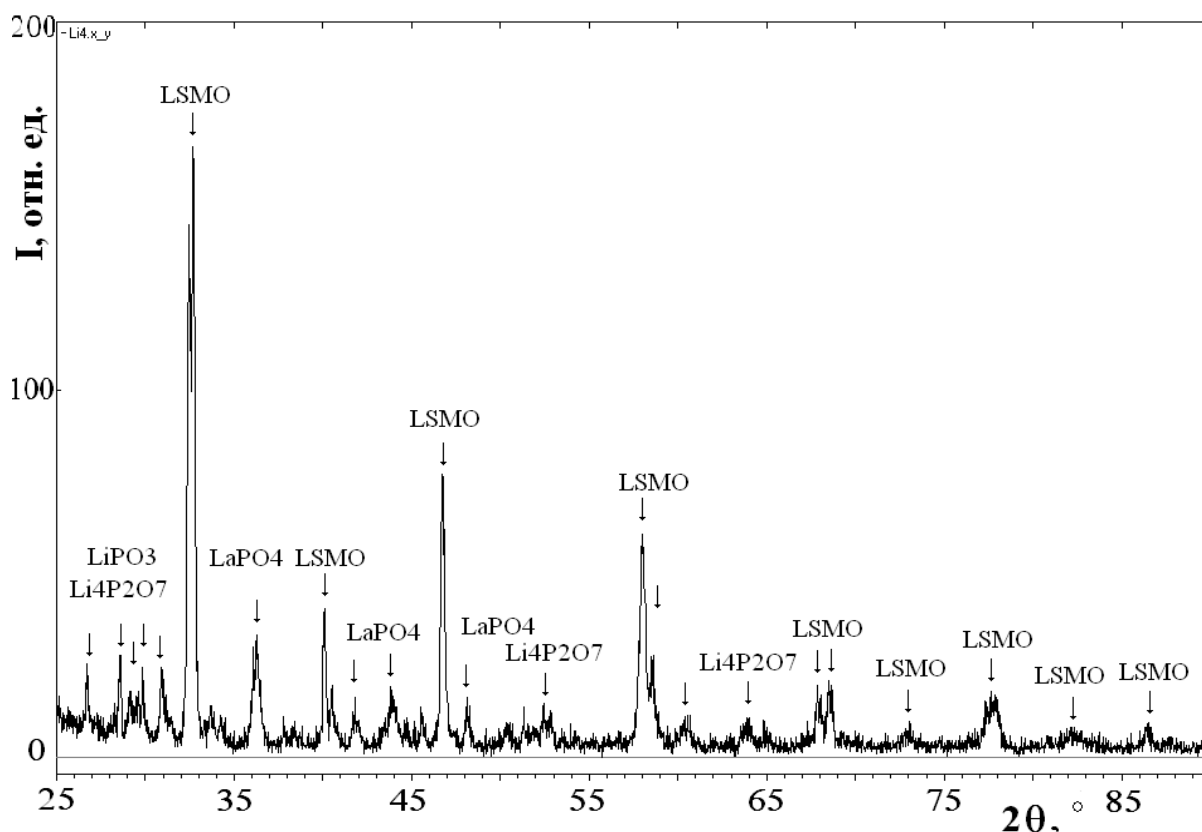


Рис. 20. Рентгендифракционная картина керамики
85%LSMO/15%Li₄P₂O₇.

Согласно рентгеноструктурным данным, в составе 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ кроме LSMO присутствуют образовавшиеся в процессе синтеза LiPO₃, Li₄P₂O₇, LaPO₄ с суммарным содержанием порядка 5 %. Плотность образцов 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ около $\rho=3,5$ г/см³, что составляет приблизительно 0,7 рентгеновской идеальной плотности. Этот факт свидетельствует о высокой пористости приготовленных образцов 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇. Наиболее окристаллизованной фазой, как видно, здесь является LSMO с параметрами ячейки $a=5,4855\text{\AA}$, $c=13,3495\text{\AA}$. Оценка средних размеров ОКР для LSMO по соотношению Селякова - Шеррера (согласно (8)) дает величину 60 нм.

Микроструктурное исследование морфологии композитов показывает, что кристаллиты LSMO, имеющие размеры порядка 3 мкм окружены диэлектрическими частицами (рис. 21), которые являются более светлыми на микрофотографии.

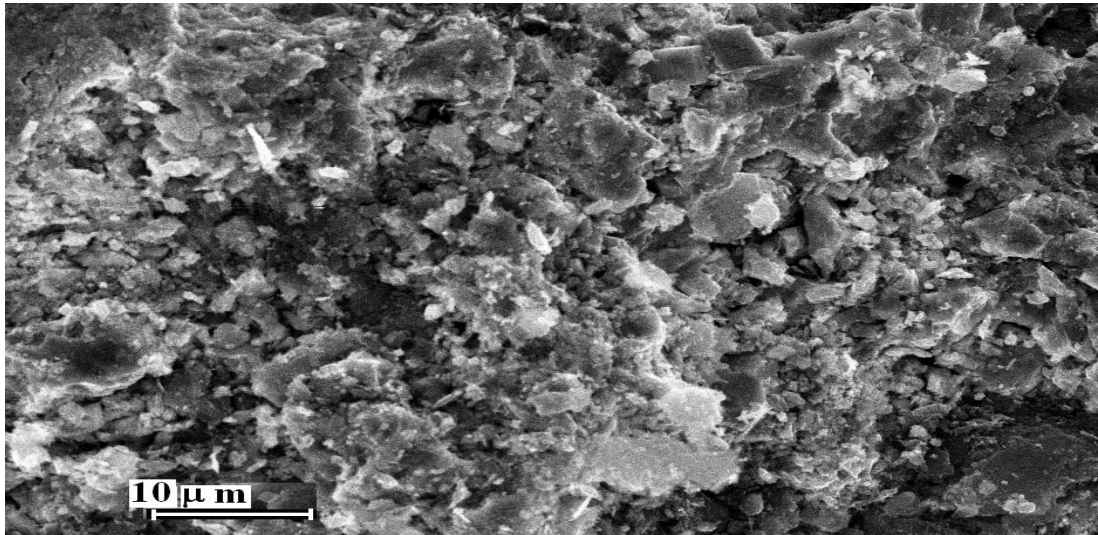


Рис. 21. Микроструктура скола композита 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇.

Характер поведения магниторезистивности MR композита 80%LSMO/20%GeO₂ (1) и 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ (2) в магнитном поле H до 18 кЭ показан на рис. 22.

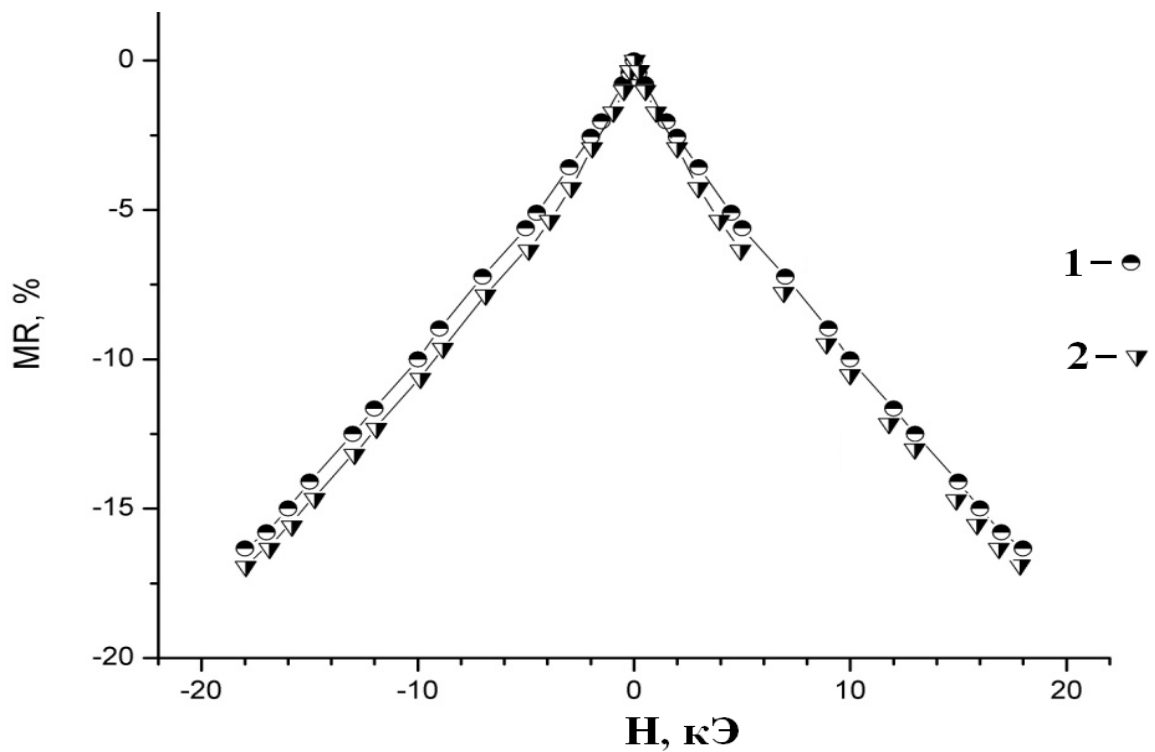


Рис. 22. Магниторезистивность MR материалов 80%LSMO/20%GeO₂ (1) и 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ (2) в магнитных полях при напряженности H до 18 кЭ [A2].

Таким образом, синтезированные нами материалы 90%LSMO/10% Sb_2O_3 , 80%LSMO/20% GeO_2 и 85%LSMO/15% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ имеют высокие значения магниторезистивности, т.е. MR около 15 % при $H = 18$ кЭ. Отметим, что магниторезистивность имеет изотропный характер. В настоящей работе нами исследованы образцы в форме прямоугольного параллелепипеда, шара и т.д. Все эти образцы характеризуются отрицательной магниторезистивностью того же порядка, что и дисковые. Таким образом, форма магниторезистивных образцов предложенных составов может быть различной. Экологическим преимуществом таких композитов являются их невысокая токсичность и отсутствие в их составе тяжелых металлов.

2.2. Положительная магниторезистивность композитов

Лоренцевское влияние магнитного поля на транспорт носителей заряда в металлах приводит, как известно, к эффекту положительной магниторезистивности (PMR), который отличается квадратичным характером зависимости магниторезистивности от напряженности магнитного поля, что отмечается в работе П.Л. Капицы [92]. Что касается полупроводников, то согласно работам [93-95], при достаточно сильных магнитных полях 28 и 140 кЭ величины PMR могут достигать 10^5 %, что связано с уменьшением электронной плотности примесных электронов в полупроводниках в поперечном направлении и резкому возрастанию прыжкового сопротивления. Интересно, что в слабых магнитных полях (до 1000 Э) полупроводники с вырожденным электронным газом могут проявлять отрицательную магниторезистивность при низких температурах, связанную с локализацией магнитных моментов [93, 96, 97].

В двухкомпонентных композитах спин-зависимое межгранульное туннелирование обычно приводит к уменьшению электрического сопротивления материала в постоянном магнитном поле, то есть к отрицательной магниторезистивности. В керамических образцах,

естественно, этот эффект изотропен. Однако при использовании некоторых соединений возможно обращение знака MR, появление положительной магниторезистивности (PMR). Спиновая инверсия для туннелирующих электронов через барьеры в магниторезистивных гетероструктурах может приводить к положительной магниторезистивности, как например, в работе Де Тереза и А. Ферта [52]. Авторы работ [98-102] отмечали наличие PMR в крупнокристаллическом графите, а также некоторое возрастание PMR в композитах на основе графита и d-металлов Ni, Co, Fe, таблица 3. Использование микрокристаллических добавок переходных металлов (Fe, Co, Ni) от 10 % до 40 % массовых в композитах графит/металл несколько увеличивает величины PMR приготовленных композитов [98-100, 102].

Таблица 3. Экспериментальные значения PMR в композитных составах вблизи порога перколяции.

Литература	Составы, значения PMR, напряженности магнитного поля при температуре 300К
[98]	80%С/20%Ni, 12 % при 20 кЭ
[99]	90%С/10%Co, 6 % при 20 кЭ
[100]	80%С/20%Fe, 15 % при 20 кЭ
[101]	С, 6 %, при 20 кЭ
[A3-A4]	60%LSMO/40%С, 15 % \pm 1%, при 15 кЭ

Эффект положительной магниторезистивности в составах С/Me, где Me – Ni, Co, Fe, связан с наличием токов спин-поляризованных электронов никеля, кобальта и железа. Следует отметить, что для практического использования подобных материалов с положительной магниторезистивностью более выгоден стабильный в атмосфере оксид LSMO.

Использование в наших экспериментах LSMO, с большей спиновой поляризацией электронов, чем у d-металлов позволило несколько повысить

значения PMR по сравнению с работами [98-100]. В случае диамагнитного окружения частиц манганита графитом, с ростом напряженности внешнего магнитного поля, инверсия преобладающих («majority») спинов электронов увеличивается из-за возрастания индуцированного внутреннего поля, ориентированного противоположно внешнему магнитному полю \mathbf{H} , что находит экспериментальное подтверждение в настоящей работе [A3, A4].

Важно отметить, что при уменьшении размеров кристаллитов графита согласно литературным данным [102], а также нашим экспериментам, значения PMR уменьшаются, и для образцов с наноразмерными частицами графита наблюдается отрицательная магниторезистивность (менее 1 %) в полях порядка 1 кЭ. Этот факт связан с увеличением спин-зависимого туннелирования электронов на границах многочисленных ультрадисперсных частицах графита и ферромагнетика, а также с резким подавлением диамагнитных свойств частиц графита менее 200 Å [102-104]. Удельная намагниченность использованного нами синтетического графита показана на рис. 23.

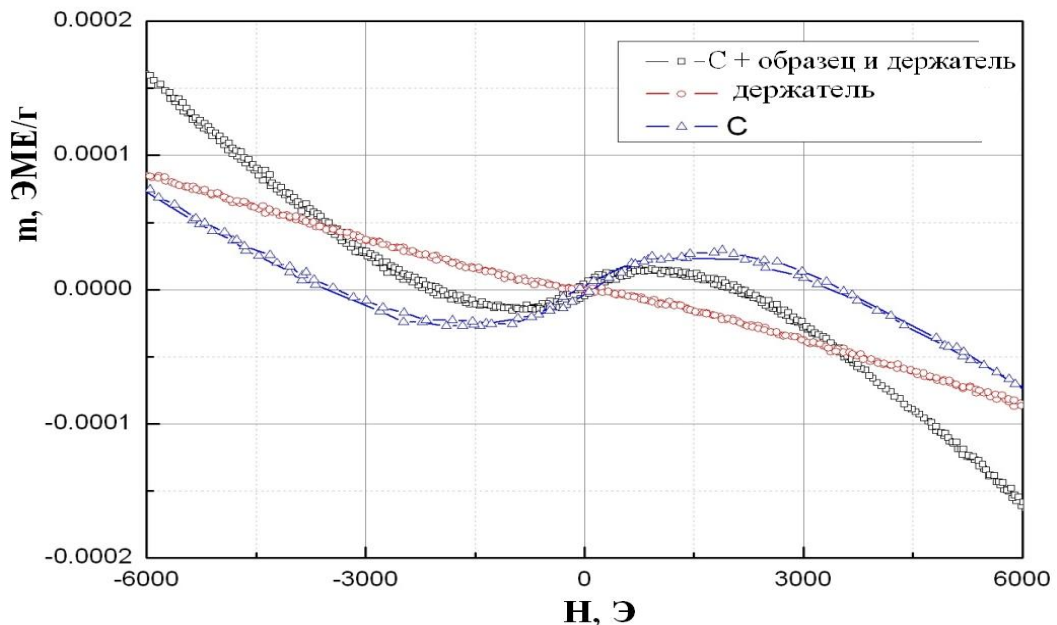


Рис. 23. Удельная намагниченность использованного в экспериментах графита. Виден характерный диамагнитный отклик образца графита.

Синтезированные в нашей работе композитные материалы $(100 - x_m)\text{LSMO}/x_m\text{C}$, где x_m от 15 до 100 % массовых, а С - графит, имеют высокие значения положительной магниторезистивности до 15 % в поле 15 кЭ, превышающие литературные данные для композитов графит / металл.

Отметим что отрицательная магниторезистивность туннельного типа исследовалась многочисленными авторами [7-15, 24, 28]. При этом физические причины проявления положительной магниторезистивности остаются на сегодняшний день слабо исследованными. Так, при изучении магниторезистивных свойств нестехиометрических оксидов Ag_2Se , Ag_2Te оказалось, что положительное магнитосопротивление этих веществ может быть связано с квантово-механической интерференцией электронов при рассеянии на дефектах в магнитном поле, при этом не может отсутствовать и сила Лоренца, также приводящая к PMR [105, 106]. Отметим, что ни одна из этих привлекаемых моделей в работах [98-101] для объяснения PMR не учитывает сильных диамагнитных свойств графита [103, 104, 107]. В связи с этим, авторы работ [98-101] скромно заключают: «причины проявления PMR в композитах графит-металл не ясны». Однако именно наличие спиновой поляризации электронов Ni, Co, Fe, в сочетании с диамагнетизмом графита, по-видимому, приводят к увеличению величин PMR в композитах графит/d-металл по сравнению с составами с чистым графитом. Этот эффект, естественно, проявляется наиболее ярко при максимальном числе контактов в кристаллитах ферромагнетик-графит. Можно ли увеличить величины PMR, если вместо d-металлов применить в композитах с графитом манганит LSMO с более высокой величиной спиновой поляризации электронов в магнитном поле? Для ответа на этот вопрос в настоящей работе синтезирован ряд композитов с высококачественным синтетическим графитом (а также и натуральным) и заранее приготовленным манганитом $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Массовое содержание манганита в композитных материалах с графитом составляло от 5 до 85%. Перед формованием композитов смесь LSMO/С была перемешана. Давление прессования 100 МПа. Размеры образцов -

диаметр 10 мм, толщина 3 мм. Электроды - серебряные, нанесенные методом вжигания при температуре не выше 450 °С, до значительного окисления графита. Электрические свойства таких композитов изучены методом вольтметра-амперметра. Была использована различная геометрия: вектор магнитной индукции направлен как вдоль электрического тока, так и перпендикулярно ему. Рентгеновская дифракция приготовленных составов проведена на ARL-XTRA, ДРОН-3М. На рентгенограммах композитов (рис. 21) обнаружены графит, (пространственная группа симметрии $R\bar{6}3/mmc$, № 194, параметры элементарной ячейки $a = 2,4582 \text{ \AA}$, $c = 6,7475 \text{ \AA}$) и LSMO ($R\bar{3}c$, № 167, $a = 5,4797 \text{ \AA}$, $c = 13,5608 \text{ \AA}$).

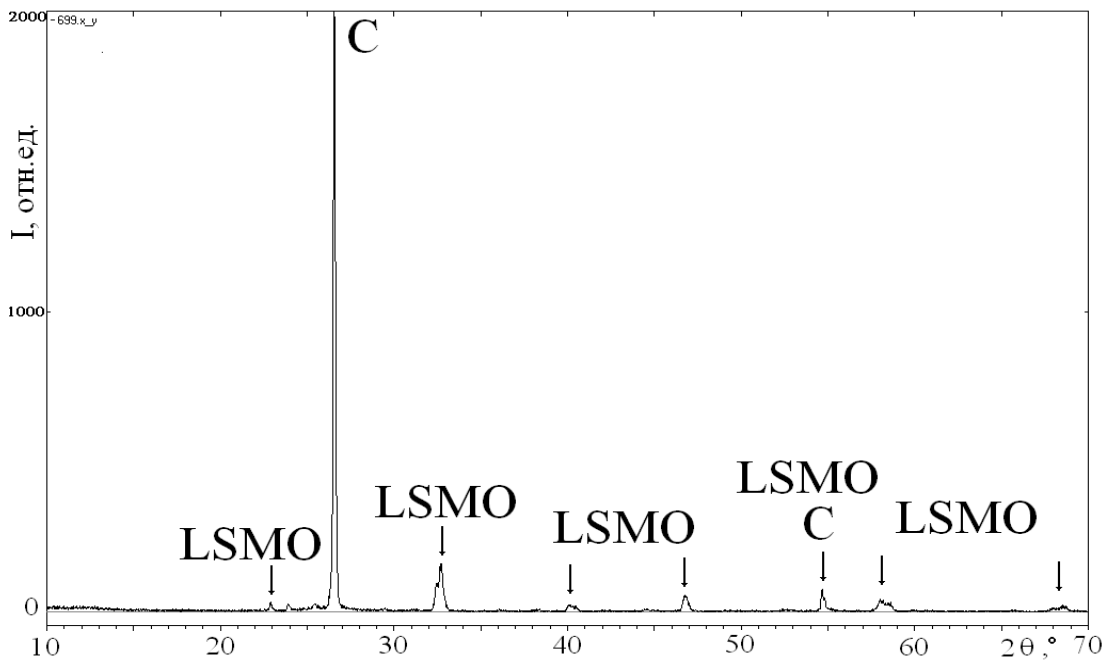


Рис. 24. Фрагмент рентгенограммы образца 60%LSMO/40%С [А4].

Известно, что графит имеет скомпенсированную проводимость носителями разных знаков [103]. Каков же тип проводимости образцов графит-манганит? Следует отметить, что уже при добавке манганита LSMO 5% массовых, и выше, композиты приобретают электронный тип проводимости, что показали исследования знака термоэдс в композитах.

Следует отметить неоднозначное влияние увеличения концентрации LSMO на электрическое сопротивление составов LSMO/С, рис. 25. Укажем,

что зависимость температурного коэффициента электрического сопротивления (ТКС) вблизи значений концентрации от 60 до 70 % массовых LSMO в композитных образцах претерпевает существенные изменения. У чистого графита в настоящих экспериментах наблюдается $\text{ТКС} < 0$. При превышении содержания 70 % массовых LSMO знак ТКС изменяется с отрицательного на положительный. В этой области концентраций и наблюдается порог перколяции в исследованных композитных образцах.

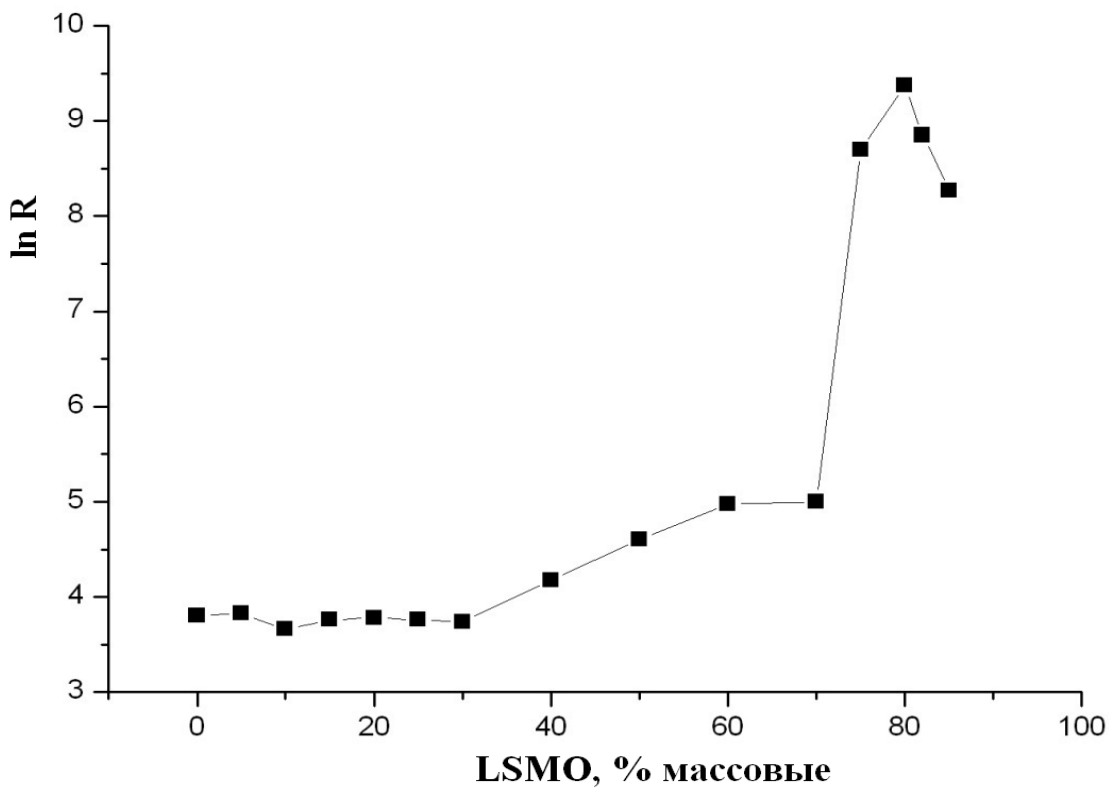


Рис. 25. Влияние относительного содержания LSMO (в массовых процентах) на сопротивление составов LSMO/C, [A3]. Для сопротивления R введена логарифмическая шкала, R - в мОм.

Электронно-микроскопический снимок фрагмента типичного образца графита, использованного в настоящей работе, показан на рис. 26.

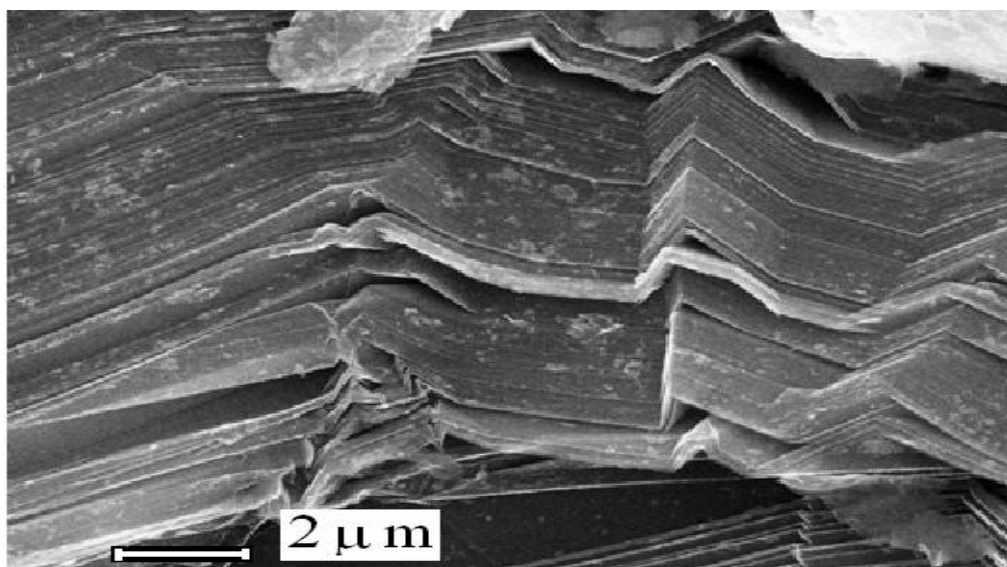


Рис. 26. Вид микроструктуры графита, использованного в настоящей работе [А3].

Расположение слоев графита в исследованных нами композитах является неупорядоченным, что служит причиной изотропности магниторезистивного эффекта в таких образцах и в самом графите. На рис. 27 показана микроструктура композита 60%LSMO/40%С.

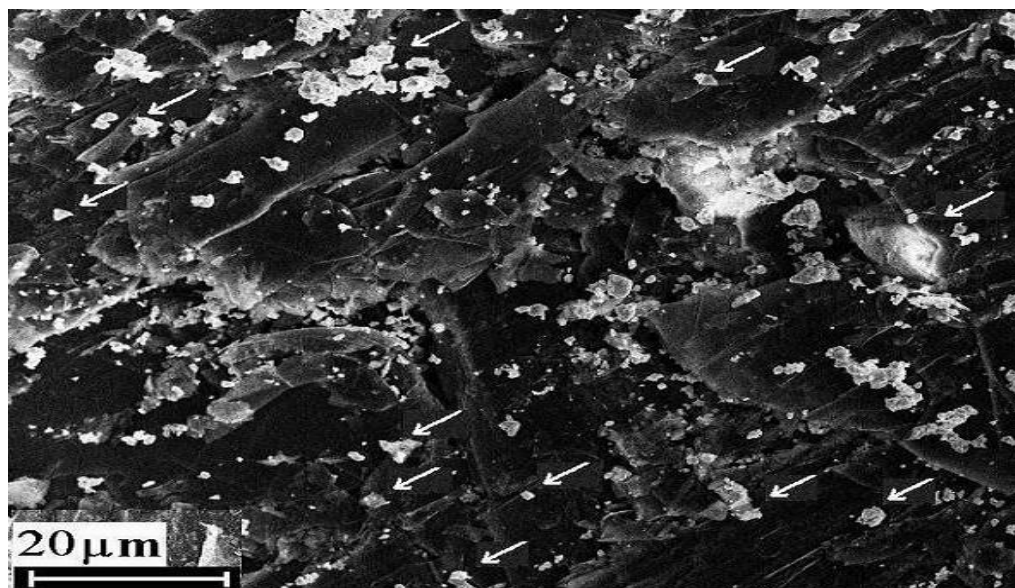


Рис. 27. Микроструктура композита 60%LSMO/40%С. Стрелками отмечены частицы LSMO [А4].

Средний диаметр гранул графита составляет около 40 мкм. С увеличением содержания частиц манганита расстояние между ними уменьшается. Вблизи определенного соотношения компонентов (LSMO и графит) возникают, по-видимому, наилучшие условия для проявления PMR. Каков же вероятный механизм усиления PMR в композитах LSMO/C?

Для ответа на этот вопрос, было изучено влияние содержания LSMO в композитах LSMO/C на величины MR в нескольких сериях образцов. Усредненные величины магниторезистивности LSMO/C показаны на рис. 28. Удельное сопротивление графита и манганита различается примерно на порядок (для LSMO - $\rho = 10^{-4}$ Ом·м, для C - $\rho = 10^{-5}$ Ом·м), поэтому, вообще говоря, существует возможность проявления перколяционных эффектов в составах LSMO/C.

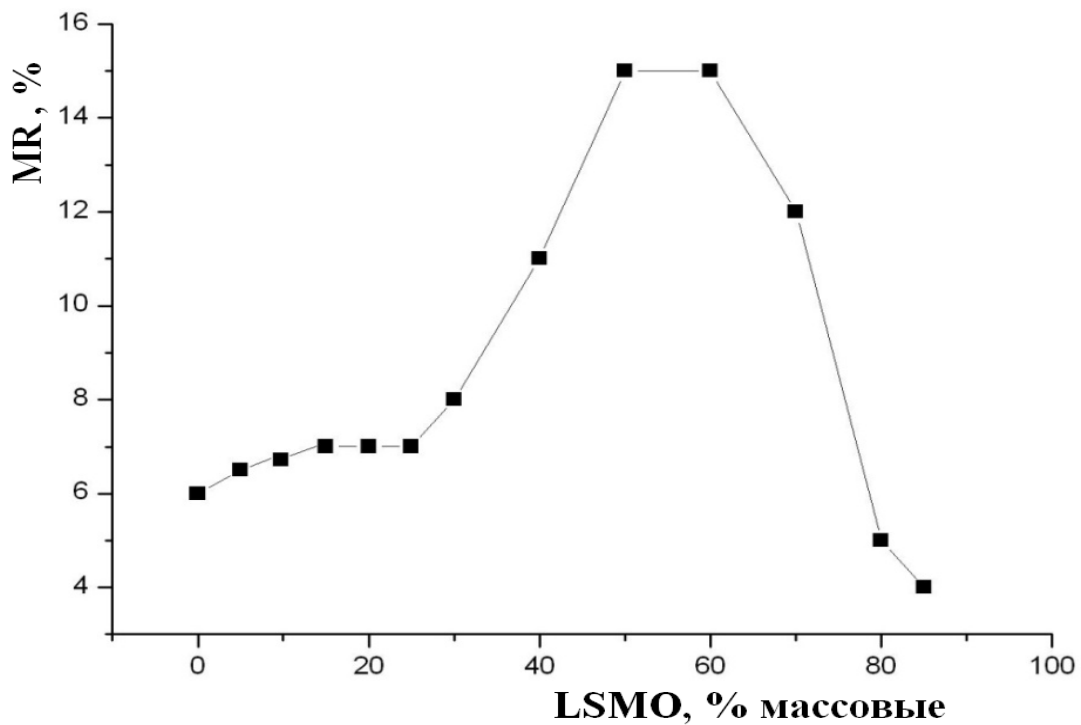


Рис. 28. Магниторезистивность MR композитов LSMO/C в зависимости от массового содержания манганита LSMO [A3]. Измерения проведены при напряженности постоянного магнитного поля $H = 15$ кЭ.

Ясно, что особую роль в величинах положительной магниторезистивности играет число контактов LSMO-C-LSMO: чем больше

таких контактов, тем выше возможности рассеяния поляризованных электронов графитом. Такое соотношение концентраций манганита и графита отвечает области перколяционных соотношений концентраций графит-манганит. В упомянутой выше концентрационной области как раз и наблюдается увеличенное значение положительной магниторезистивности. Ниже подробнее рассматривается это утверждение. В настоящей работе экспериментально показано, что наибольшие величины PMR в составах LSMO/C обнаруживаются при содержаниях LSMO порядка 50%-60%, что соответствует границе перколяции. Аналогичные соотношения для относительного содержания компонентов в композитах (графит и никель, графит и железо, графит и кобальт) при максимальной PMR получены в работах [98-100].

Характер поведения магниторезистивности в зависимости от напряженности магнитного поля для составов с разным массовым содержанием манганита и графита поле довольно схож и представлен на рис. 29.

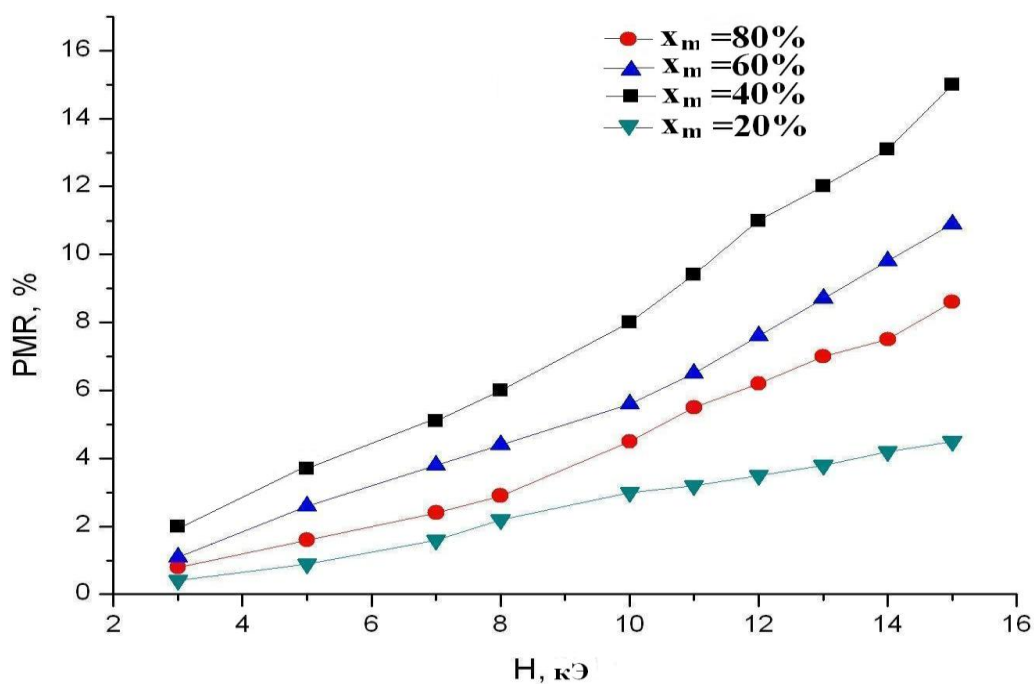


Рис. 29. Влияние магнитного поля H на величины PMR в зависимости от массового содержания (x_m) графита в образцах $(100 - x_m)\text{LSMO}/x_m\text{C}$ [A4].

В области слабых полей аналогичные зависимости для составов металл-графит в работах [98-101] также близки к линейным. Следует заметить, что в работах [98-101] магниторезистивный отклик композитов Me/C, где Me - ферромагнитный металл, а C - графит, описывается суперпозицией следующих трех эффектов: лоренцевская PMR, квантово-интерференционная PMR и отрицательная MR туннельного типа. При этом авторы полностью игнорируют аномально высокий диамагнетизм графита. В настоящей работе зависимость PMR(H) близка к линейной и является, по-видимому, суперпозицией четырех факторов, если учесть также и диамагнетизм графита, влияющий на спиновую инверсию электронов между гранулами LSMO, три из этих факторов указаны в работах [98-101]. Косвенным подтверждением влияния диамагнетизма графита могут служить приведенные ниже два факта:

Первый факт. Линейная зависимость намагниченности графита от приложенного внешнего поля, согласно [108, 109]:

$$M = \chi H, \quad (12)$$

где M - намагниченность графита, H - напряженность внешнего поля, χ - магнитная восприимчивость. Величина χ имеет наивысшее значение для графита среди несверхпроводящих соединений при комнатной температуре. Отметим, что для поликристаллов аномального диамагнетика графита значения χ отрицательны и лежат в пределах: $\chi = - (7...20) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ [103, 104, 107, 110]. Второй факт. Диамагнетизм гранул графита наиболее ярко проявляется при их размерах, превышающих 200 Å [103].

Таким образом, в случае малого содержания поликристаллического манганита в графитной среде движение носителей заряда в таком составе полностью зависит от графита. Об этом свидетельствуют величины удельного сопротивления этих образцов ($\rho = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$), близкие к ρ чистого графита. При повышении содержания манганита величины PMR возрастают. Для объяснения магниторезистивных свойств композитов манганит-графит можно воспользоваться моделью, предложенной в работе

[107]. Суть модели состоит в том, что ферромагнитные частицы, находящиеся в графите, окружены некоей «шубой» поляризованных по собственному магнитному моменту электронов. При небольших толщинах таких «шуб», порядка 10 нм, они могут составить некий интерфейс манганит-графит, который сильно влияет на прохождение электронов через него в нашем случае. Далее, при наибольшем числе контактов LSMO-C в магнитном поле происходит наибольшее рассеяние носителей заряда в связи с диамагнетизмом графита. Это соответствует увеличению электрического сопротивления с увеличением напряженности магнитного поля. Такое изменение видеть на зависимостях, показанных на рис. 29 и 30.

Следует отметить, что электродный эффект в нашем случае весьма незначителен. В этом можно убедиться, сравнивая близкий характер зависимости плотности тока j от напряжения U для образцов с отрицательной магниторезистивностью и с положительной, см. рис. 14 и 30.

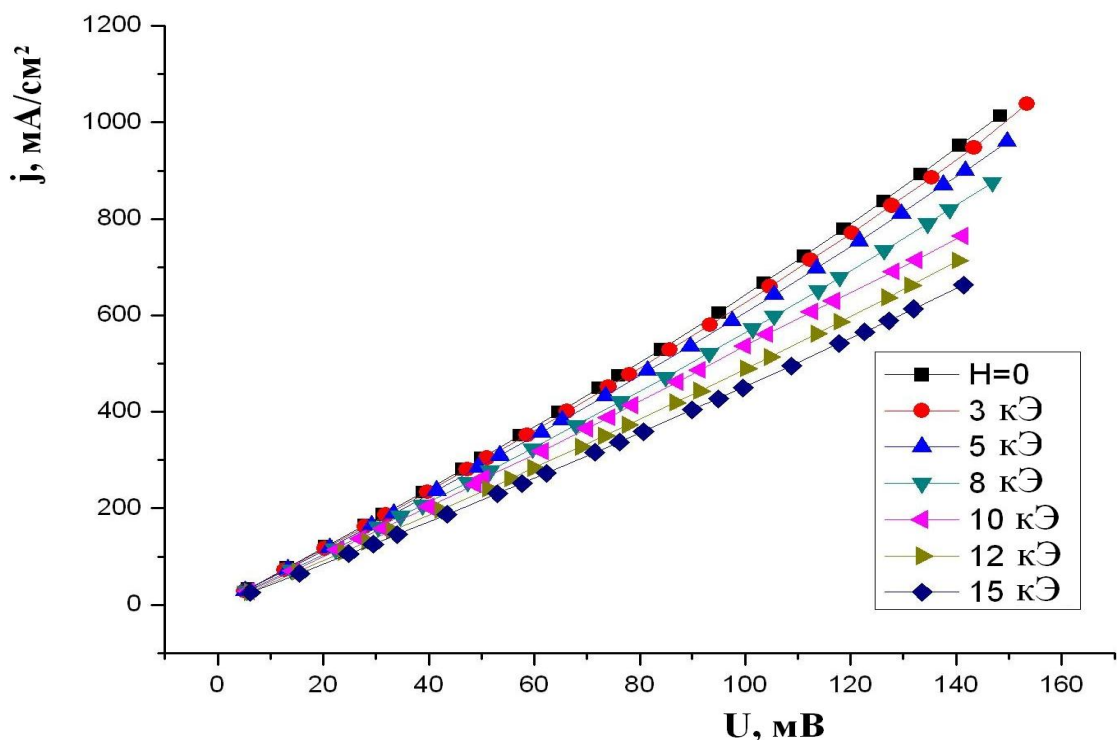


Рис. 30. Зависимость плотности тока от напряжения для образца 60%LSMO/40%C в постоянном магнитном поле различной напряженности

[A4].

Можно считать, что в приведенных выше зависимостях магниторезистивности как функции напряженности магнитного поля отражаются именно свойства синтезированного композитного материала - отрицательная или положительная магниторезистивность.

Итак, синтезированные в нашей работе составы LSMO/C вблизи порога перколяции имеют электронный тип проводимости. При соотношении компонентов 60% массовых манганита и 40 % массовых графита PMR имеет наивысшие значения, составляющие около 15 % в поле $H = 15$ кЭ.

При движении электронов со спином, ориентированных по внешнему полю, при попадании в интерфейсную среду с противоположной ориентацией магнитных моментов возможна смена ориентации их спина, как это показано, например, в работе [111]. Авторы [111] наблюдали PMR в комбинации слоев $Fe_3O_4/STO/LSMO$ именно по этой причине. При использовании в настоящей работе графита с малыми частицами, порядка 30 нм (Timrex), положительной магниторезистивности не наблюдалось ни в каком случае: ни в композитах, ни в чистом виде. Экспериментально в настоящей работе определено следующее: для положительной магниторезистивности необходимы большие гранулы графита, более 1 мкм, даже порядка 10 мкм, что соответствует данным работ [102, 103]. Это необходимо для эффективного воздействия локальных диамагнитных полей атомов углерода на движение электронов с ориентацией спина по полю. При этом внутренние магнитные поля частиц графита ориентированы против поля, что приводит к перевороту спина электронов, попадающих в графит. Согласно известному соотношению (12), магнитный отклик графита на внешнее поле имеет линейный характер. Несомненно, это оказывает влияние на характер поведения магниторезистивности наших композитов LSMO/C в магнитном поле.

Итак, диамагнетизм ярко проявляется в гранулах графита, имеющих значительные размеры [102, 103]. Поэтому при движении через такие частицы в магнитном поле электроны могут сменить ориентацию спина.

После этого, пройдя контакт на границе раздела с кристаллитами LSMO, обладающими высокой спиновой поляризацией, и гранулы графита, электроны могут не попасть в следующую частицу LSMO. Для этого у них должна быть преимущественная ориентация спина, если не учитывать дефекты строения кристаллитов LSMO. Поэтому электрон, выходящий с преимущественной ориентацией спина из манганита, а затем сменивший ориентацию в диамагнитном графите (в идеале), далее не может попасть в LSMO и рассеивается. Сопротивление композитов в магнитном поле при этом возрастает. Вблизи определенного соотношения компонентов такой эффект заметен наиболее ярко, рис. 28.

Один из экспериментов, косвенно подтверждающий эти представления, был проведен авторами работы [112]. В качестве диамагнетика и одной из фаз композита, был использован $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) в сверхпроводящем состоянии. Второй фазой, окружающей YBCO являлся ферромагнетик LSMO. Такой поликристаллический композит показал высокую положительную магниторезистивность. Помимо идеального диамагнетизма сверхпроводника YBCO, роль которого очевидна и отмечается в работе [112], LSMO за счет своих свойств высокой спиновой поляризации разрывал куперовские пары, разрушая тем самым сверхпроводящее состояние и повышая сопротивление композита. Магниторезистивность в постоянных магнитных полях напряженностью до 5,8 кЭ при этом достигает 260% [112].

Итак, в настоящей работе удалось добиться повышения положительной магниторезистивности в образцах LSMO/C по сравнению с ранее достигнутыми результатами авторов работ, использовавшими d-металлы с графитом [98-102], см. таблицу 3. Следует отметить, что для синтеза следует использовать искусственный (или натуральный) графит с большими частицами - порядка десятков микрометров. Также, естественно, необходимо синтезировать образцы, в которых имеется максимально возможное число контактов графит-манганит для данного сочетания размеров частиц этих двух компонентов.

Выводы по главе 2

Для создания магниторезистивных композитов с высокими значениями изотропной отрицательной TMR манганит $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ является весьма привлекательным материалом, особенно при использовании предложенного в настоящей работе метода синтеза в один шаг. Наиболее подходящими изолирующими наполнителями, окутывающими кристаллиты LSMO, могут являться стеклоподобные вещества, имеющие температуру плавления немного ниже температуры синтеза композитов LSMO/Iz, где Iz – изолятор- Sb_2O_3 , GeO_2 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Синтезированные в нашей работе низкоомные (5...100 Ом) магниторезистивные материалы связностью 0-3 вблизи порога перколяции имеют потенциал практического применения как сенсоры в широком диапазоне напряженности магнитных полей, датчиков тока, сконструированных по типу работ [113-119], реагирующих на величину протекающего тока в проводнике, расположенного вблизи магниторезистивного материала. Магниторезистивные характеристики композитов LSMO/Iz отличаются линейностью в области средних и сильных магнитных полей и имеют чувствительность около 2 %/кЭ. При этом они не нуждаются в подмагничивающем поле, необходимом для работы слоистых магнитоэлектрических композитов [113-115], не требуют питания, но нуждаются только в измерителе электрического сопротивления. В отличие от традиционных элементов Холла, стеклокерамические магниторезистивные материалы, синтезированные в нашей работе, индифферентны по отношению к вектору напряженности магнитного поля и направлению электрического тока, а также имеют большой запас механической и химической прочности, виброустойчивости. Единственным ограничением для синтезированных композитов является температура Кюри LSMO - вблизи 360 К, или немного ниже для композитов на основе LSMO.

В сравнении с датчиками на основе анизотропного магниторезистивного эффекта или магнитоэлектрического эффекта в

слоистых композитах [113-116] керамика LSMO/Iz отличается отсутствием насыщения в магнитных полях вплоть до 20 кЭ, а также простой технологией приготовления и, как показано в наших исследованиях, высокой химической и радиационной стойкостью. Синтезированные в настоящей работе магниторезистивные материалы не отличаются высочайшей чувствительностью к постоянному магнитному полю, как в работах [113-119], однако просты в возможной эксплуатации и стабильны во внешних условиях.

Синтезированные композиты LSMO/C с соотношением компонентов 60% LSMO и 40% массовых крупнокристаллического графита, имеют величины положительной магниторезистивности около 15% при 15 кЭ. Основным фактором для существования положительной магниторезистивности в таких составах является естественный диамагнетизм графита. Таким образом, высокий потенциал композитов на основе LSMO далеко не исчерпан.

Основное содержание второй главы составляет первое научное положение.

Глава 3. Магнитодиэлектрические свойства композитных материалов

Магнитодиэлектрический эффект (MD), или магнитоемкость - это эффект влияния магнитных полей на диэлектрическую проницаемость. Обнаруживается как в мультиферроиках, так и в композитах [115, 119-134]. В таких материалах воздействие магнитных полей приводит к появлению электрической поляризации (прямой магнитоэлектрический эффект, ME), а внешнее магнитное поле индуцирует появление намагниченности (обратный ME эффект). Прямой магнитоэлектрический эффект приводит к зависимости диэлектрической проницаемости от внешнего магнитного поля, MD эффекту. Расчет магнитодиэлектрического коэффициента осуществляется по формуле:

$$MD = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} \cdot 100\%, \quad (13)$$

где $\varepsilon(H)$ - значение диэлектрической проницаемости объекта в магнитном поле, $\varepsilon(0)$ - в его отсутствии. Так как применение большинства гомогенных сегнетомагнетиков ограничивается областью температур ниже комнатной, например, [120-125], а также использованием очень сильных полей, внимание исследователей уделяется синтезу и исследованию композитных материалов, обладающих MD эффектом без магнитоэлектрического спаривания магнитных и электрических подсистем соединений [123-138]. Это такие материалы, как релаксорные сегнетоэлектрики, и многие иные неупорядоченные материалы: редкоземельные манганиты [34, 123], керамика Fe_2O_3 [132], ферриты [133], двойные перовскиты [125-131, 134-141]. Так, на диэлектрическую проницаемость находящегося вблизи фазового перехода металл-диэлектрик кристалл манганита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ постоянное внешнее магнитное поле оказывает значительное воздействие [34]. В магнитном поле резко увеличивается расслоение проводник-диэлектрик (ферромагнитная и антиферромагнитная фаза $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$), что сказывается на увеличении диэлектрической проницаемости образца. Исследователи также изучают

эластомеры, содержащие ферромагнитные наполнители, с целью придания им магнитоэлектрических свойств [135]. Проявление зависимости диэлектрической проницаемости в них связано с анизотропией магнитных частиц с размерами порядка микрометра в постоянном магнитном поле. При этом значения магнитоэлектрического коэффициента зависят от ориентации измерительных обкладок образца. Большое развитие получили двухкомпонентные композиты типа магнитоэлектрический ферромагнетик - сегнетоэлектрик (пьезоэлектрик), имеющие большой магнитоэлектрический коэффициент [115, 136-141]. В таких композитах диэлектрическая проницаемость изменяется из-за появления деформаций сегнетоэлектрика (пьезоэлектрика) вследствие магнитоэлектрического эффекта ферромагнетика, который находится в механическом контакте, при воздействии магнитного поля. Во всех упомянутых выше в главе 3 и во многих других работах диэлектрический отклик исследуемых композитов положителен.

Исследователи синтезируют композиты, следуя идее Г. Каталана [128], согласно которой магнитоэлектрические свойства в материалах могут проявляться при одновременном наличии максвелл-вагнеровской релаксации и магниторезистивности. Согласно Г. Каталану, следующие выражения (14) описывают действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости [128]:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{1}{C_0(R_i+R_b)} \frac{\tau_i+\tau_b-\tau+\omega^2\tau_i\tau_b\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

и

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega C_0(R_i+R_b)} \frac{1-\omega^2\tau_i\tau_b\tau+\omega^2\tau(\tau_i+\tau_b)}{1+\omega^2\tau^2}. \quad (14)$$

В формулах (14) нижние индексы i и b относятся к интерфейсным и к гранульным слоям, R - сопротивление, C - емкость, ω - частота переменного тока, $\tau_i = C_i R_i$, $\tau_b = C_b R_b$, $\tau = (\tau_i R_b + \tau_b R_i) / (R_i + R_b)$, $C_0 = \varepsilon_0 A / d$, A - площадь конденсатора, d - толщина интерфейса или гранул. Анализ формул

(14) показывает, что на самом деле толщина неважна, а вместо этого важно учитывать отношение толщин интерфейса и размера гранул: d_i/d_b [128]. Модель гетерогенной среды может быть описана в этом случае двумя конденсаторами с утечкой, соединенными последовательно, с сопротивлением, изменяющимся вследствие магниторезистивности в магнитном поле, что приводит к изменению диэлектрической проницаемости. Следует отметить, что подобные модели были также рассмотрены в теоретических работах [142-144].

Конструктивно композиционные материалы с MD эффектом представляют собой гетерогенные системы. Для осуществления связи между магнитными и диэлектрическими свойствами используются два эффекта: магнестрикционный и традиционный пьезоэлектрический. Два компонента композита обычно являются хорошими диэлектриками. Поэтому диэлектрический отклик получаемых гетерогенных материалов имеет положительный знак, а знак MD эффекта бывает как отрицательный, так и положительный [120-134, 136-141]. Например, в неоднородном материале $Ni_{0.9-y}Cu_yZn_{0.1}Fe_{1.98}O_{3.97}$ ($y = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$), при $y > 0,2$ наблюдается положительный магнитодиэлектрический эффект [129]. Вследствие сильного различия между межгранульной прослойкой и гранулами по их электрическим свойствам, этот объект, имеющий также собственную магниторезистивность, показал значения коэффициента MD около 7 % в поле $H = 350$ Э. Авторы [129] объясняют это тем, что в некоторых ферритах в силу мозаичности микроструктуры (зерно - прослойка) может возникать электрическая поляризация в переменном электрическом поле по концепции Максвелла-Вагнера. Кроме того, из-за влияния магнитного поля на электрическое сопротивление материала изменяется его диэлектрическая проницаемость, согласно модели Г. Каталана [128]. Используя поликристаллический ферромагнитный манганит $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ как магнестрикционный компонент и сегнетоэлектрический твердый раствор $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ в качестве диэлектрического компонента, авторы работы [137] получили

композит, в котором достигнута величина отрицательного магнитодиэлектрического эффекта $MD \approx -31\%$ в постоянном магнитном поле $H = 600$ Э.

Однако, возможно ли, в противоречии с идеей Г. Каталана, без эффектов Максвелла - Вагнера, в проводящих магниторезистивных композитах на частотах ниже плазменной, изменять диэлектрическую проницаемость с помощью постоянного магнитного поля? Для ответа на этот вопрос были в настоящей работе проведены исследования нескольких серий композитных образцов, находящихся вблизи порога перколяции; их составы - $80\%LSMO/20\%GeO_2$ и $85\%LSMO/15\%Li_4P_2O_7$.

В образцах, имеющих соотношения проводящих и диэлектрических компонентов на пороге перколяции, например, $80\%LSMO/20\%GeO_2$, имеется отрицательный диэлектрический отклик на частотах ниже 1 МГц. Этот факт в настоящей работе проверен на различной аппаратуре, измеряющей диэлектрическую проницаемость, к примеру: комплекс Novocontrol, НЮКИ 3270 и Е7-20. При этом, в расчете, естественно, было использовано выражение для емкости плоского конденсатора. Такие композиты характеризуются удельным электрическим сопротивлением порядка 0,1 Ом·м [A2]. Расчет величины MD проведен нами по выражению (13). Отметим, что состав $80\%LSMO/20\%GeO_2$ фактически представляет собой проводящие гранулы в диэлектрической среде, которая обеспечивает благодаря тончайшим слоям значительные величины отрицательной магниторезистивности полученного композита. Это означает увеличение проводимости образцов во внешнем магнитном поле. При этом изменяется и величина диэлектрической проницаемости. Экспериментально исследованный характер поведения диэлектрического отклика композитных образцов с увеличением частоты измерительного поля имеет явную аналогию с частотными характеристиками диэлектрической проницаемости плазмы на частотах ниже плазменной. В наших экспериментах при увеличении частоты (ω , f) уменьшается абсолютное значение действительной

части диэлектрической проницаемости ε' . Плазмоподобный характер функции $\varepsilon'(f)$ сохраняется при приложении магнитного поля. В исследованном интервале частот от 5 кГц до 1 МГц диэлектрический отклик образцов сохраняет отрицательный знак. Известно, что такое явление обычно наблюдается при наличии высокой проводимости материалов [146-151]. Модель Друде хорошо описывает следующий плазмоподобный отклик [151]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_{\tau}^2}, \quad (15)$$

где ω - частота измерительного электромагнитного поля, ω_p - плазменная частота, ω_{τ} - параметр затухания, $\varepsilon'(\omega)$ - действительная часть диэлектрической проницаемости, ε_{∞} - диэлектрическая проницаемость на «бесконечно высокой частоте», полагаем $\varepsilon_{\infty} = 1$.

Экспериментальные и расчетные данные для одного из образцов представлены на рис. 31.

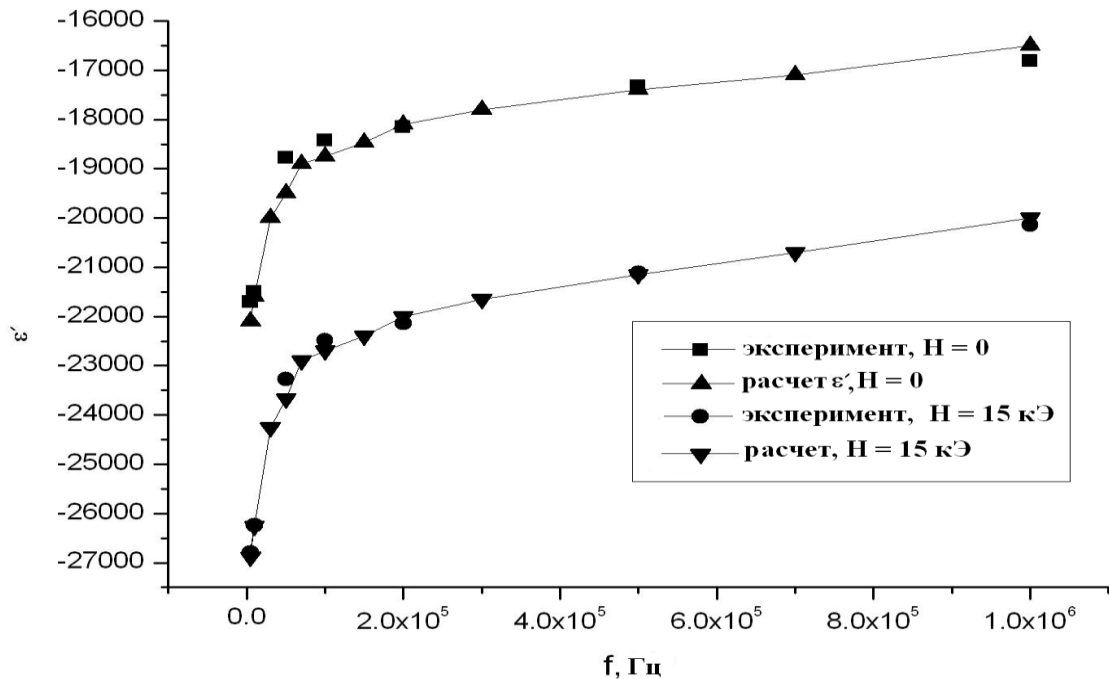


Рис. 31. Экспериментальные и расчетные значения действительной части диэлектрической проницаемости ε' композита 80%LSMO/20%GeO₂ при $H = 0$ и при $H = 15$ кЭ [А6]. Расчеты проведены согласно формуле (15).

Для сравнения на рис. 31 показан характер поведения диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ в магнитном поле H и при его отсутствии. Отметим, что авторы работы [146] описывают отрицательную диэлектрическую проницаемость чистого LSMO (металлическая ферромагнитная фаза) в диапазоне частот f от 0 до 1 ГГц, используя соотношение Друде с учетом затухания. В перколяционных составах медь/диэлектрик с дисперсными металлическими частицами авторами [147] показано наличие плазмopodobного характера диэлектрической дисперсии вплоть до частот $f = 10$ ГГц. Для композитных составов на основе дисперсных металлических частиц железа, никеля и диэлектрической фазы авторы [148, 149] получили близкие результаты по частотному поведению действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' . Как отмечают авторы [150], расчет частотных характеристик композитных материалов вблизи порога перколяции с помощью модели Друде хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Анализ поведения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' по модели Друде позволил нам определить следующие величины плазменной частоты ω_p и параметра затухания ω_τ для композита 80%LSMO/20%GeO₂: $\omega_p = 1,28 \cdot 10^8$ rad/s (при $H = 0$), $\omega_p = 1,41 \cdot 10^8$ рад/с (в поле $H = 15$ кЭ), ω_τ изменяется от $6,85 \cdot 10^5$ rad/s (область высоких частот) до $9,3 \cdot 10^5$ рад/с (область низких частот). Параметры затухания для различных частот заметно различаются. Можно заметить, что аналогичное поведение известно для плазмы и, как отмечено В.Л. Гинзбургом в работе [151], параметр затухания зависит от частоты внешнего поля. Относительная ошибка использования модели Друде в расчете, по сравнению с экспериментом, составляет менее 5 %. В случае проводящих материалов плазменная частота рассчитывается так же, как описано в работах [145-151]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{eff} e^2}{m_{eff} \epsilon_0}}, \quad (16)$$

где n_{eff} - число носителей заряда на единицу объема, m_{eff} - эффективная масса электрона, e - алгебраический заряд электрона. Некую усредненную подвижность и соответствующую эффективную массу носителей заряда в этом расчете предполагаем постоянной.

Итак, по характеру поведения диэлектрической проницаемости от частоты можно предположить, что она описывается моделью Друде, согласно формуле (15). Тогда в этом случае справедливо соотношение $\varepsilon(0)/\varepsilon(H) = (\omega_p(0))^2 / (\omega_p(H))^2$ для определенной внешней частоты. Однако, используя выражение (16), можно видеть, что $(\omega_p(0))^2/(\omega_p(H))^2 = n_{eff}(0)/n_{eff}(H)$. Отношение плотности носителей заряда равно отношению электрического сопротивления образца в магнитном поле к сопротивлению образца в отсутствии поля: $R(H)/R(0)$. Таким образом, должно выполняться следующее равенство: $\varepsilon(0)/\varepsilon(H) = R(H)/R(0)$. Действительно, экспериментальные результаты подтверждают корректность последнего равенства. Рассмотрим один из примеров. В нем экспериментальные значения такие: $R = 4.46$ Ом (в поле $H = 15$ кЭ), $R = 5.17$ Ом (при $H = 0$). Получаем: $R(H)/R(0) \sim \varepsilon(0)/\varepsilon(H) \sim 0,845$. Измерительная частота $f = 1$ МГц. Выполнение таких соотношений для серии экспериментов показало, что для оценки диэлектрического отклика с отрицательным знаком керамических магниторезистивных материалов, синтезированных вблизи порога перколяции, применение соотношения (15) вполне допустимо.

Наиболее интересные для практического применения зависимости о влиянии величин напряженности поля и частоты на ε' показаны на рис. 32. Как видно из зависимостей, приведенных на рис. 32, зависимость $\varepsilon'(H)$ имеет линейный характер. Это соответствует результатам настоящей работы, где показано, что магниторезистивность и электрическое сопротивление композитных образцов 80%LSMO/20%GeO₂ демонстрируют линейные зависимости в исследованном диапазоне напряженности магнитного поля [A2].

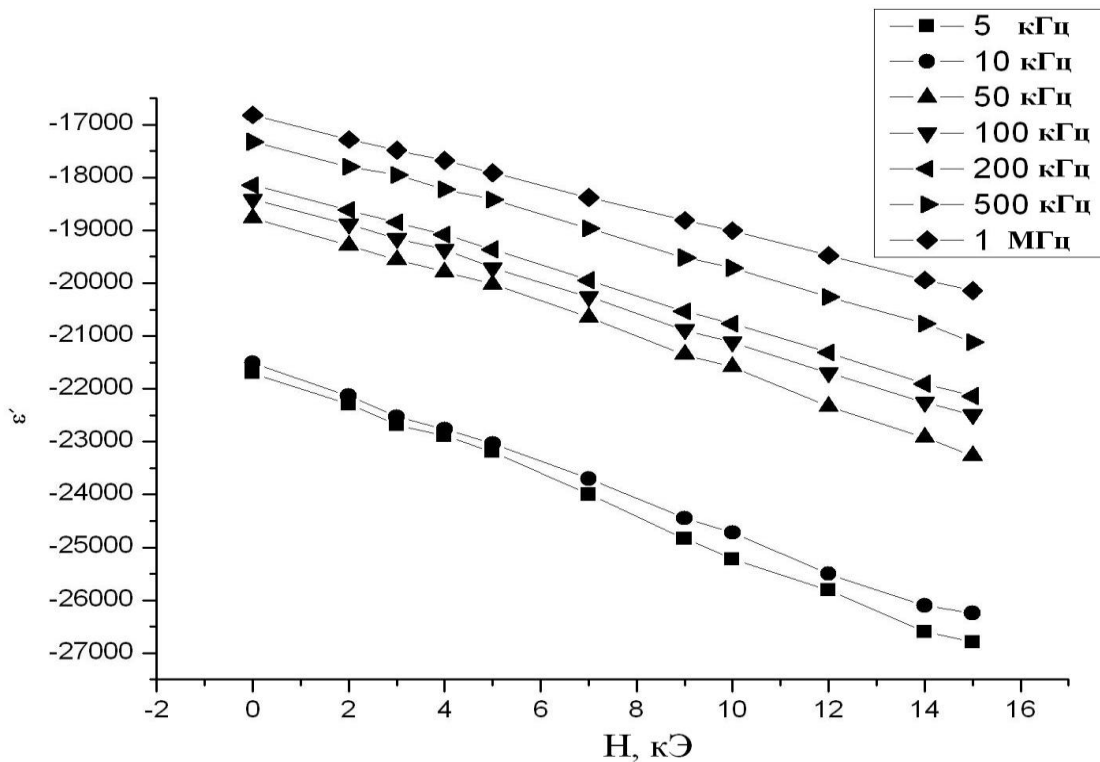


Рис. 32. Изменение диэлектрической проницаемости ϵ' образца $80\%LSMO/20\%GeO_2$ в зависимости от напряженности магнитного поля H при $f = \text{const}$ [А6].

Итак, существует описанная выше связь между диэлектрической проницаемостью и напряженностью магнитного поля для магниторезистивных составов $80\%LSMO/20\%GeO_2$. Эта связь может быть объяснена плазмоподобной реакцией исследованных образцов. Поэтому наблюдаемые эффекты в магниторезистивных перколяционных составах можно считать магнитодиэлектрическими эффектами, характеризуемыми величиной MD . По всей видимости, величины MD для магниторезистивных композитов типа $80\%LSMO/20\%GeO_2$ могут зависеть от частоты внешнего измерительного поля f . Действительно, определенное влияние частоты f на магнитодиэлектрический коэффициент MD композита $80\%LSMO/20\%GeO_2$ просматривается на рис. 33. С увеличением частоты f измерительного поля величина MD эффекта несколько уменьшается. Это становится особенно заметно в области $f = 1$ МГц (см. правую часть рис. 33), что может быть

связано с проявлением скин-эффекта, с уменьшением глубины проникновения электрического поля в образец.

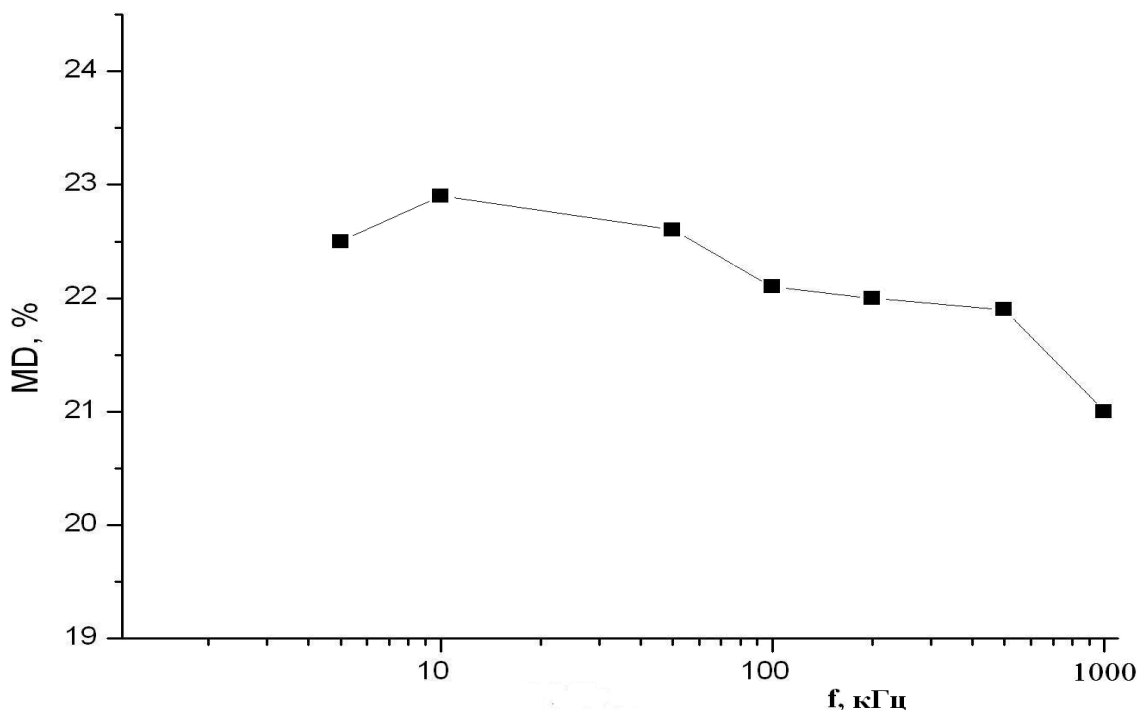


Рис. 33. Зависимость величины магнитодиэлектрического коэффициента MD образца $80\%LSMO/20\%GeO_2$ от частоты f измерительного электрического поля при $H=15$ кЭ [А6].

Таким образом, в настоящей работе предложен новый взгляд на магнитодиэлектрические свойства неупорядоченных материалов, а именно - магниторезистивных керамических композитов вблизи порога перколяции $LSMO/I_z$, где I_z - матрица из диэлектрика [А6, А27]. При этом так же, как и в концепции Г. Каталана [128], магнитодиэлектрический отклик обусловлен наличием магниторезистивного эффекта. Здесь магниторезистивный эффект проявляется из-за межгранульного спин - зависимого туннелирования в составах $LSMO/I_z$ вблизи порога перколяции в постоянном магнитном поле. Однако в отличие от модели Г. Каталана, эффект Максвелла - Вагнера при этом подавлен вследствие высокой проводимости составов, хотя композиты и обладают существенно неоднородной микроструктурой [142-144, А6, А27]. Диэлектрический отклик имеет отрицательный знак.

Кроме того, в отличие от модели Г. Каталана, для композитов 80%LSMO/20%GeO₂ зависимости ε'' и $\text{tg}\delta$ от частоты f (рис. 34), как и ε' , не имеют каких-либо экстремумов и других особенностей, обычно характерных для эффекта Максвелла-Вагнера [142-144].

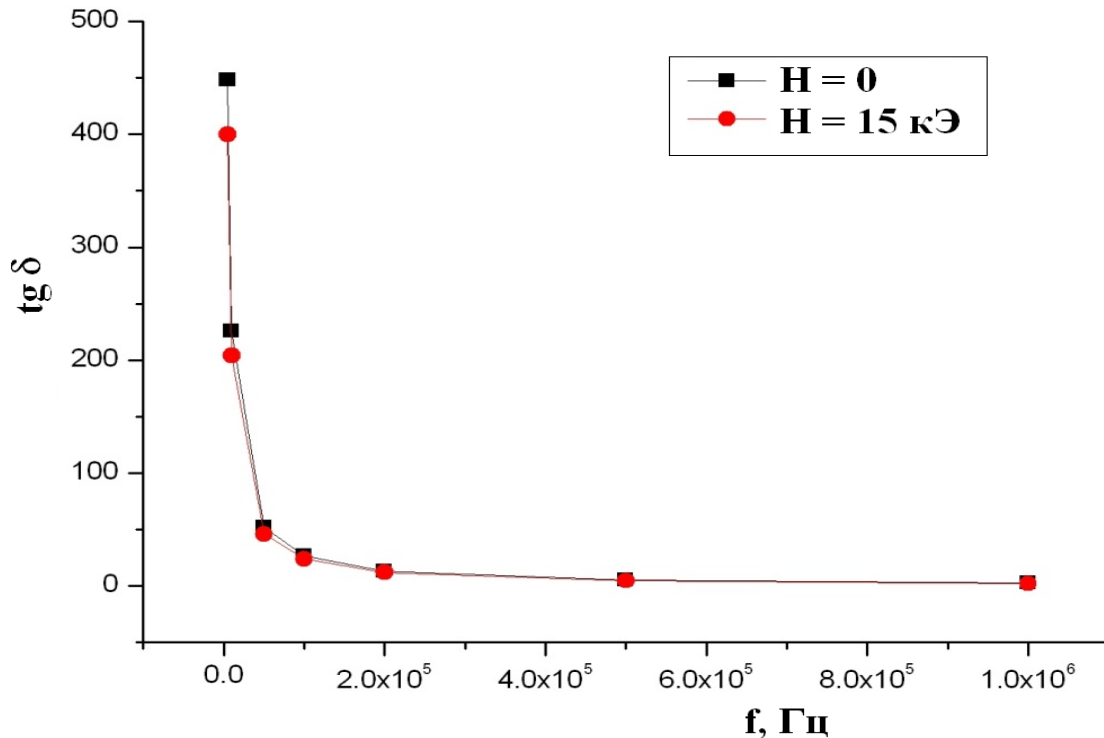


Рис. 34. Экспериментальная частотная зависимость $\text{tg}\delta$ образца 80%LSMO/20%GeO₂ в магнитном поле и без него.

Если судить по приведенным в настоящей работе экспериментальным данным, отклик Друде для исследуемых композитов значительно превалирует над эффектом Максвелла - Вагнера. Этот факт объясняется особенностями электрических свойств образцов, находящихся вблизи порога протекания, вероятно, достаточно высокой проводимостью сетки, состоящей из кристаллитов LSMO, разделенной тончайшими слоями диэлектрика в образцах.

Итак, в силу магниторезистивности и высокой проводимости (порядка 0,1 Ом·м) в перколяционных составах типа 80%LSMO/20%GeO₂ можно управлять их отрицательным диэлектрическим откликом при воздействии постоянного магнитного поля H . Такой отклик хорошо описывается

известным соотношением Друде (см. формулу (15)) в исследованном диапазоне частот измерительного электрического поля. Возрастание плотности носителей заряда при появлении постоянного магнитного поля приводит к увеличению абсолютных значений ϵ' . Величина MD в синтезированных керамических составах достигает 23 % в магнитном поле $H = 15$ кЭ.

По-видимому, такой эффект может иметь место во многих магниторезистивных материалах, имеющих высокую проводимость. Чтобы проверить данную гипотезу, в настоящей работе нами использованы синтезированные магниторезистивные керамические композиты $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) с пирофосфатом лития ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$), [A25, A27]. Электрические свойства этих композитов вблизи порога перколяции 85%LSMO/15% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ близки к свойствам исследованных ранее образцов 80%LSMO/20% GeO_2 . В нашей работе [A2] подробно описана методика изготовления двухкомпонентных композитов LSMO/ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, аналогичная методике синтеза композитов LSMO/ GeO_2 .

Влияние постоянного внешнего магнитного поля (напряженность $H \leq 15$ кЭ) на частотную зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' композитных образцов исследовано нами в диапазоне измерительных частот f от 5 до 1000 кГц, рис. 35. Для исследования диэлектрических свойств композитных образцов 85%LSMO/15% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ применены измерители иммитанса НЮКИ 3270 и Е7-20. В результате обработки экспериментальной зависимости $\epsilon'(\omega)$ с учетом формулы (15) для образца 85%LSMO/15% $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ получены следующие значения: $\omega_p = 2,40 \cdot 10^8$ рад/с (без магнитного поля), $\omega_p = 2,80 \cdot 10^8$ рад/с (в присутствии магнитного поля), ω_r находится в интервале от $9,42 \cdot 10^5$ рад/с (низкочастотная область) до $4,27 \cdot 10^6$ рад/с (высокочастотная область).

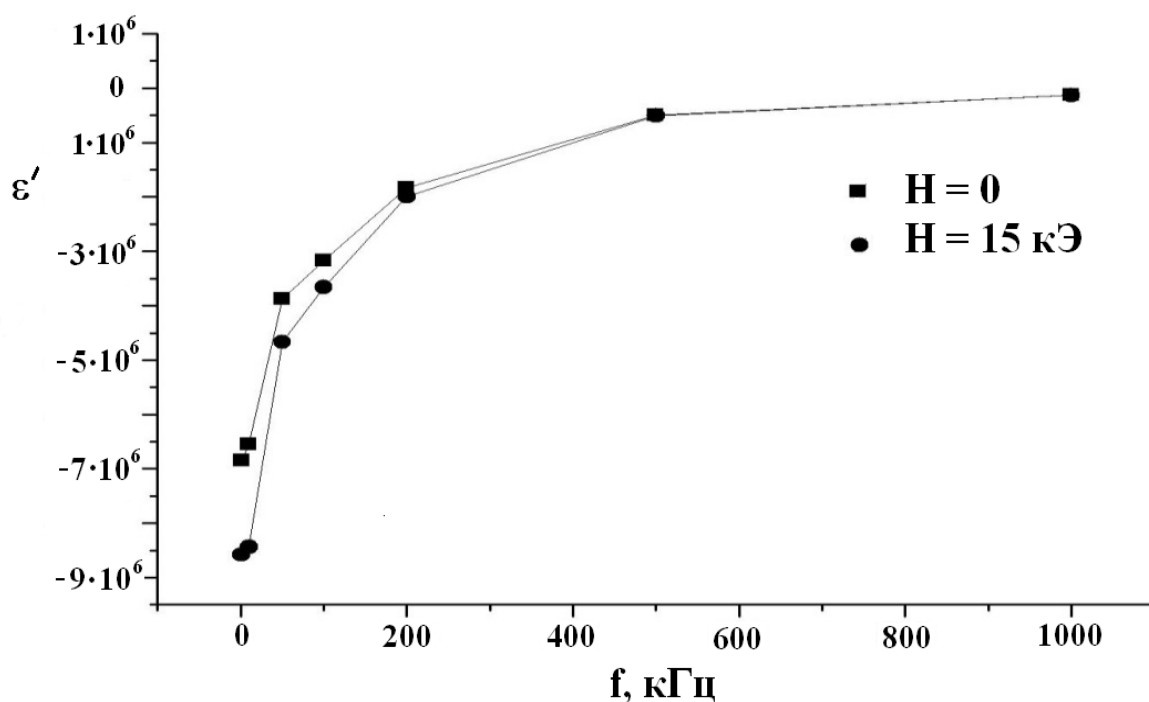


Рис. 35. Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' композита 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ от измерительной частоты f при $H = 0$ и при $H = 15$ кЭ [A27].

Следует отметить повышенное значение частот затухания для композита 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ по сравнению с соответствующими частотами, определенными выше в главе 3 для 80%LSMO/20%GeO₂. Отметим, что поскольку в составе 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ имеются достаточно подвижные ионы Li⁺, в этих композитных образцах наблюдается более заметное затухание. Влияние постоянного магнитного поля H на диэлектрическую проницаемость ϵ' композита 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ иллюстрируется рис. 36. Линейный характер зависимости $\epsilon'(H)$ для 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇, как и для 80%LSMO/20%GeO₂ (см. рис. 32), согласуется с данными работы [A2], в которой отмечается, что проводимость образцов 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ возрастает линейно в пределах значений напряженности магнитного поля до $H = 15$ кЭ. Возрастание электрической проводимости связано с увеличением концентрации носителей заряда и приводят к изменению диэлектрической проницаемости образца, особенно в области частот f от 5 до 200 кГц.

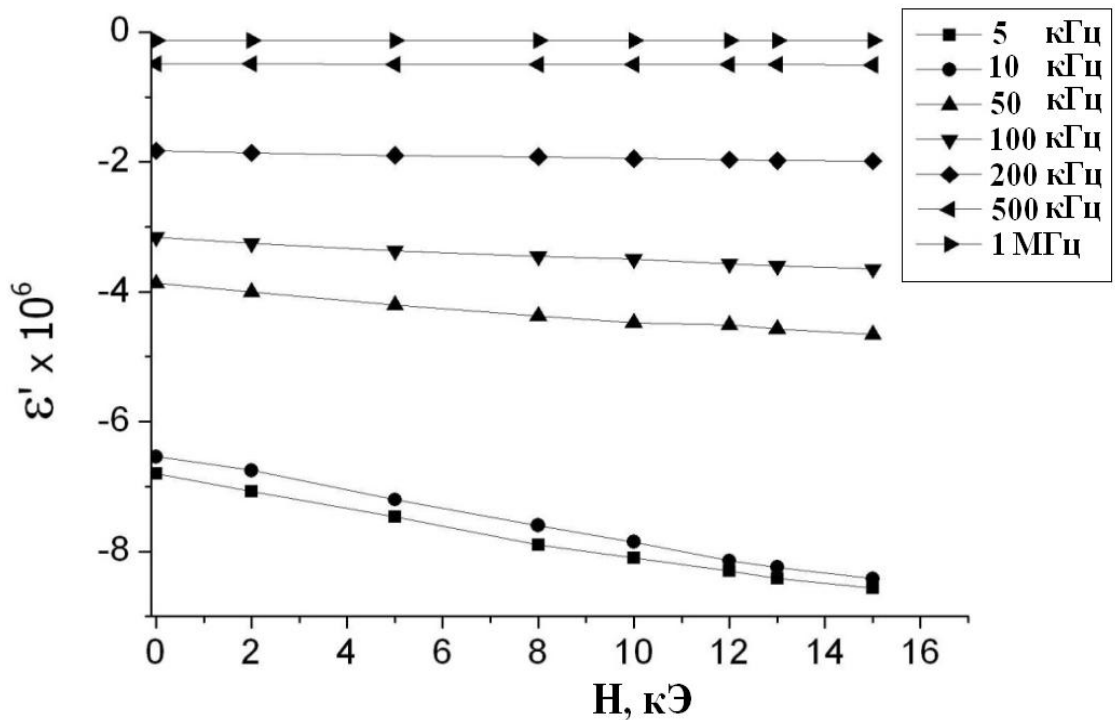


Рис. 36. Экспериментальные зависимости ε' (H) для 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ при частотах от 5 кГц до 1 МГц [A27].

Изменения коэффициента MD образцов 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ с увеличением частоты f измерительного поля имеют более резкий характер (рис. 37), чем зависимости MD от частоты f для 80%LSMO/20%GeO₂. Вероятно, этот факт связан с транспортными свойствами компонента Li₄P₂O₇, содержащего достаточно подвижные ионы Li⁺. Отметим, что быстрое уменьшение магнитодиэлектрического коэффициента в этом случае может быть связано с микроструктурой образцов 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ и движением ионов Li⁺ в окружающем гранулы LSMO катодном материале Li₄P₂O₇, что подтверждается несколько более высокими частотами затухания ω_τ по сравнению с материалом 80%LSMO/20%GeO₂: $\omega_\tau = 9,42$ рад/с для 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ и $\omega_\tau = 6,85 \cdot 10^5$ рад/с для 80%LSMO/20%GeO₂).

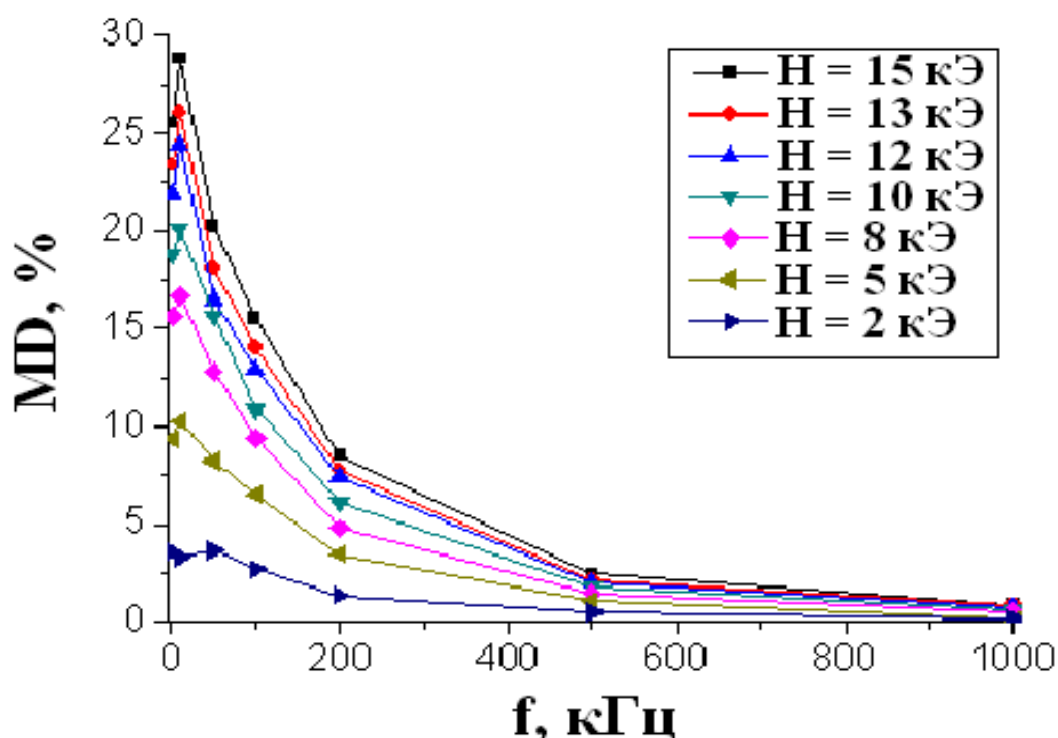


Рис. 37. Влияние магнитного поля на частотную зависимость магнитодиэлектрического коэффициента для композита 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ [A27].

Однако наивысшее значение MD 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ составляет 28 % при $f = 10$ кГц и немного больше, чем MD 80%LSMO/20%GeO₂.

Выводы по главе 3

В настоящей главе предложен новый взгляд на магнитодиэлектрические свойства неупорядоченных материалов, магниторезистивных керамических композитов LSMO/Iz, где Iz – диэлектрическая матрица. При этом магнитодиэлектрический отклик обусловлен возрастанием проводимости в составах LSMO/Iz вблизи порога перколяции в магнитном поле, то есть магниторезистивным эффектом. При частотах ниже плазменной такие материалы характеризуются отрицательной диэлектрической проницаемостью.

Почти несомненно, что магниторезистивные материалы аналогичного типа, как с отрицательной, так и с положительной магниторезистивностью,

также будут иметь магнитодиэлектрический отклик. Однако этот вопрос еще ждет своего изучения.

Таким образом, в композитах 80%LSMO/20%GeO₂ и 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇ изменяется диэлектрическая проницаемость в магнитном поле H на частотах f от 5 до 1000 кГц измерительного поля, обычно используемых на практике. Полученные и рассмотренные в главе 3 результаты легли в основу второго научного положения.

Глава 4. Магниторезистивные свойства и несобственная пьезорезистивность композитов на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и полиэтилена низкой плотности

4.1. Несобственная пьезо- и магниторезистивность в композитах

Пьезорезистивность - это изменение электрического сопротивления материала при воздействии на него внешнего давления. Физической основой традиционных пьезодатчиков является пьезоэлектрический эффект [152, 153]. Прямой пьезоэффект представляет собой появление электрических зарядов в поляризованных составах или ацентричных диэлектрических кристаллах при их деформации. Обратный пьезоэффект означает появление деформации в образцах при приложении внешнего электрического поля. В обоих случаях при этом наблюдается линейная связь между откликом и воздействием. Для регистрации пьезоэффекта обычно необходимы преобразователь и усилитель [152, 153]. Пьезоэлементы нашли очень широкое применение в науке и технике.

Несобственный пьезорезистивный эффект в неупорядоченных композитных материалах представляет собой изменение электрического сопротивления образцов при приложении внешнего давления без появления электрической поляризации [154-159]. При этом необходимо, чтобы эластичность и проводимость компонентов была различной. Тогда при деформации образцов интегральная проводимость такого композита увеличивается. Электрические свойства изменяются за счет изменения расстояний между проводящими частицами. Такой эффект может иметь место, как отмечается в работах [157-160], в двухкомпонентных составах при соотношении проводящего и диэлектрического упругого компонентов вблизи порога перколяции. В качестве упругого компонента исследователи используют различные органические составы, и при этом второй компонент может быть графитом или металлом в виде дисперсных частиц [157-160]. Активно проводятся исследования также и магнитореологических

эластомеров, композитов, где наполнителем органической матрицы служат ферромагнитные нано- и ультрадисперсные частицы [155-164]. Во внешнем магнитном поле изменяются электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость и упругие свойства таких материалов. Композиты, содержащие органическую матрицу и магнитные частицы, могут найти весьма широкое применение: от магнитных и сейсмических датчиков, устройств конверсии механической энергии до тактильных сенсоров роботов и искусственных мышц [158-160].

Важно заметить, что датчикам деформации, работающим на принципе несобственного эффекта изменения электрического сопротивления, не требуются сложные преобразователи. Вместо них используют измерители электрического сопротивления. В эпоху многофункциональных материалов, естественно, возникает вопрос о возможности синтеза эффективных материалов, проявляющих как заметные пьезорезистивные свойства, так и магниторезистивные.

В отличие от использованных ранее магнито жестких (в большинстве работ) ферромагнитных наполнителей органического наполнителя, в нашей работе использован манганит LSMO, характеризующийся очень малым коэрцитивным полем и высокой спиновой поляризацией электронов [28, 42, 48, A19].

4.2. Пьезорезистивные и магниторезистивные свойства композитов LSMO/LDPE

Известно, что в двухкомпонентных композитах ферромагнетик/диэлектрик могут проявляться эффекты перколяции. При этом сильно меняются электрические и магнитные свойства, наблюдаются наибольшие значения магниторезистивности [15, 24, A1-A13]. Авторы ряда работ используют, помимо ферромагнитных и неорганических соединений, также и органические [165-169]. Имеются некоторые преимущества таких материалов с органическим наполнителем (филлером). Например, при

синтезе сильно ослаблены диффузионные процессы, а при низких температурах синтеза подавлены химические реакции, обычные для традиционного твердофазного синтеза. Ранее исследователи синтезировали композиты типа манганит/органический компонент [165-169]. В качестве органической матрицы для частиц поликристаллического LSMO выбирались сложные соединения, органические полупроводники, например, α -sexithienyl (T6) [165]. При этом авторы впервые показали возможности туннелирования электронов через органическое соединение на сравнительно большие длины, 200 нм и более [165]. В отдельных работах использованы полиметиметакрилат, полипарафенилен и эпоксидные соединения для создания туннельных слоев в композитах [166-169]. В ходе настоящих исследований нами было использовано одно из самых распространенных органических соединений - полиэтилен, точнее полиэтилен низкой плотности (LDPE, low-density polyethylene), [A7, A8]. Отметим, что впервые синтезированы и изучены пьезорезистивные, а также магниторезистивные свойства композитных материалов различного состава $(100\% - x_m)\text{LSMO}/x_m\%\text{LDPE}$ при $x_m = 7; 8; 9; 12; 15; 17; 18; 22$ % массовых. Физические и химические свойства полиэтилена известны [170]. Отдельно отметим хорошие упругие свойства полиэтилена, его невысокую стоимость, и стабильность физических свойств в широком интервале внешних параметров.

Разработанная оригинальная схема приготовления композитов в настоящей работе достаточно проста. Несколько десятков слоев LDPE, расположенных в чередовании с порошковым манганитом LSMO, формовались при давлении в 1 ГПа. Синтез образца проводился при 170 °С в течение 60 мин вместе с электродами (алюминий или медь), а также с добавкой слабого растворителя полиэтилена (бензина). Температура синтеза подобрана так, чтобы, с одной стороны, полиэтилен был расплавлен, а с другой - чтобы не было его значительного окисления. Это позволяло добиться почти однородного распределения частиц манганита в полиэтилене.

Физические свойства приготовленных таким способом композитов обладают хорошей степенью воспроизводимости.

Приготовленные композитные образцы исследованы с помощью следующих методов: оптическая и электронная микроскопии (JEOL-JSM 6390LA), рентгеновская дифракция (ДРОН-3М и ARL-X'TRA), ИК-спектроскопия (Фурье-инфракрасный спектрометр ФСМ-1202 в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} , с разрешением 4 см^{-1}). Измерения электрического сопротивления серии образцов в зависимости от приложенного к ним одноосного механического давления проведены двухэлектродным методом на калиброванной установке (рис. 38) с точностью до 0,5 кПа.

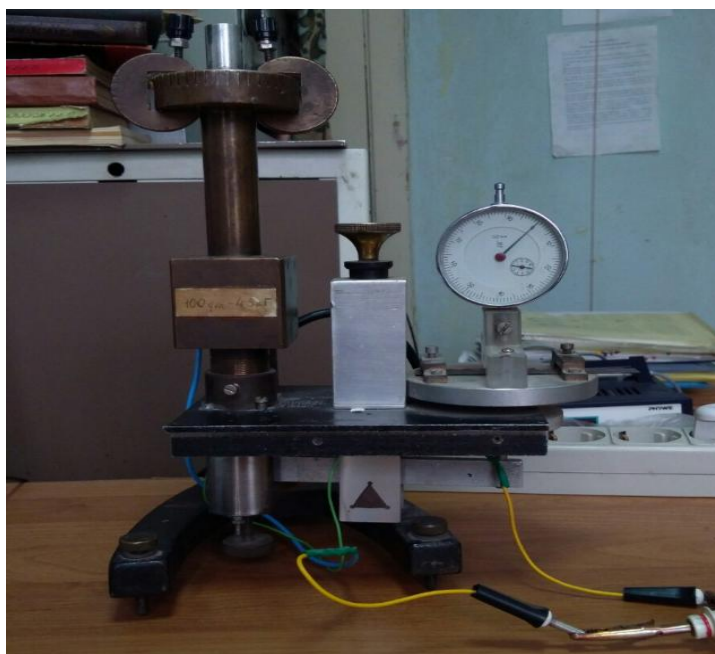


Рис. 38. Экспериментальная установка, использованная в настоящей работе, откалиброванная по давлению и позволяющая измерять электрическое сопротивление образца.

Электрическое сопротивление образца измерено вдоль направления его одноосного сжатия по вертикали. Магниторезистивные свойства исследованы по описанной в настоящей работе методике [A1-A5]. Для определения преобладающего типа носителей заряда синтезированных полимерных образцов использовалось измерение знака термоэдс. Повышение

температуры одной из плоскостей образца с потенциалом «минус» от источника привело к увеличению тока в цепи. Измерения показали, что все синтезированные образцы имеют электронный тип проводимости. Поскольку сопротивление при этом уменьшалось, то характер проводимости может быть отнесен к полупроводниковому.

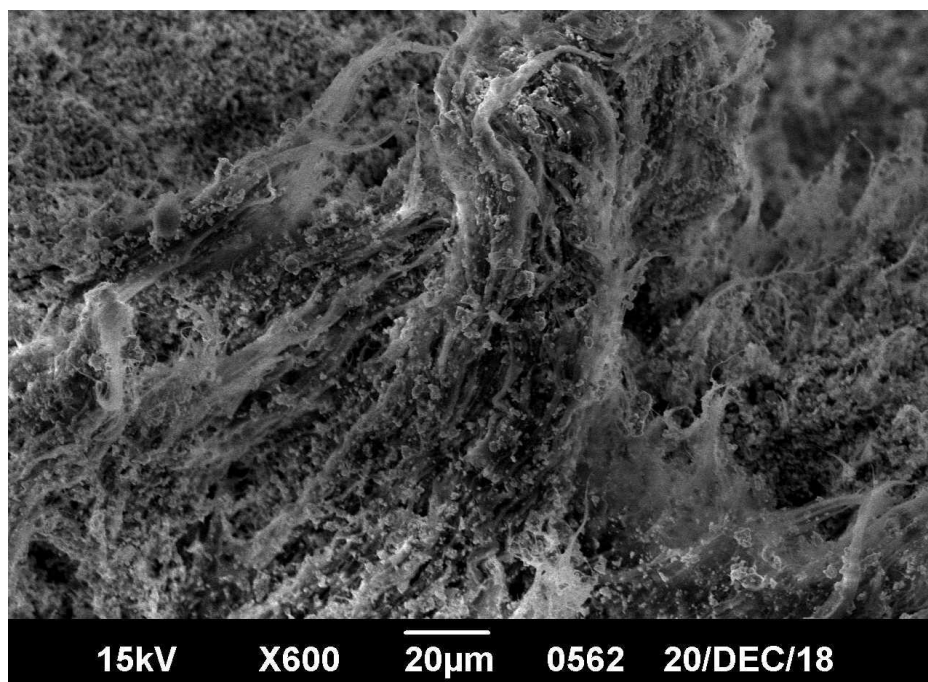
Интересна микроструктура синтезированных композитных образцов. Микрофотографии сколов одного из образцов показаны на рис. 39. Средний размер гранул манганита, как это определено с помощью микроскопии в отраженных электронах, составил 2 мкм. Микроструктура образца пористая, однако по микрофотографиям определить величину пористости (K) затруднительно. Поэтому она была определена следующим путем.

Объемная пористость K_V образцов рассчитана согласно формуле:

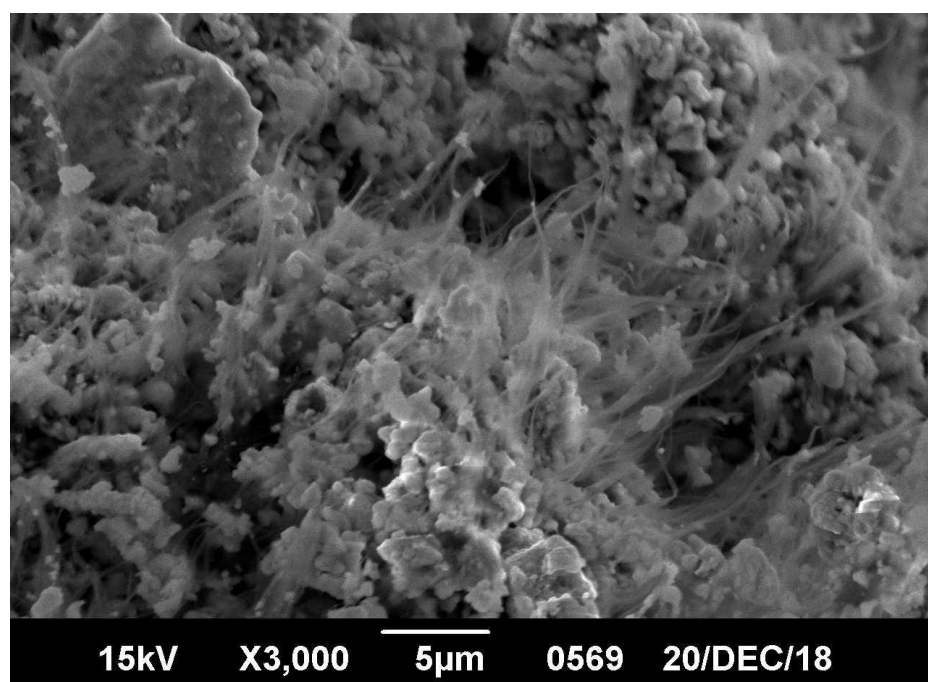
$$K_V = \frac{V_R - V_C}{V_C} \cdot 100\%, \quad (17)$$

где V_R - объем синтезированного образца, V_C - его вычисленный объем согласно известным данным по плотностям: манганита (6.43 г/см^3) и полиэтилена (0.92 г/см^3). Задача определения соотношения масс полиэтилена и манганита решена следующим образом. Поскольку полиэтилен почти полностью выгорает при температурах около $700 \text{ }^\circ\text{C}$, а манганит LSMO стабилен после такого воздействия, то для определения массы LSMO в образцах LSMO/LDPE мы использовали метод озоления при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Величина K_V , рассчитанная согласно (17), для образцов равна приблизительно 10 %. Использованный нами полиэтилен низкой плотности, исследованный методом рентгеновской дифракции в настоящей работе, характеризуется параметрами, приведенными в таблице 4. Отметим, что измеренные нами параметры элементарной ячейки полиэтилена низкой плотности близки к известным из литературы. В таблице 4 и далее присутствуют следующие обозначения: V - объем элементарной ячейки, β - полуширина рентгеновского дифракционного отражения, D - средний размер

области когерентного рассеяния. θ - угол дифракции, в нашем случае использован метод Брегга - Брентано, hkl - индексы дифракции.



a)



b)

Рис. 39, а, б. РЭМ-снимки поверхности скола композита 88%LSMO/12%LDPE при различном увеличении. Видны микроскопические агломераты нитей мономеров полиэтилена [A7].

Таблица 4. Структурные характеристики полиэтилена LDPE

Фаза	Группа симметрии	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	hkl	$2\theta, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$D, \text{Å}$	Степень кристалличности, %
LDPE	$Pnam$	7,572	5,003	2,561	97,2	110	21,27	0,82	103	55
						200	23,50	1,05	81	
						Среднее D		92		

Фрагмент рентгенограммы использованного полиэтилена показан на рис. 40.

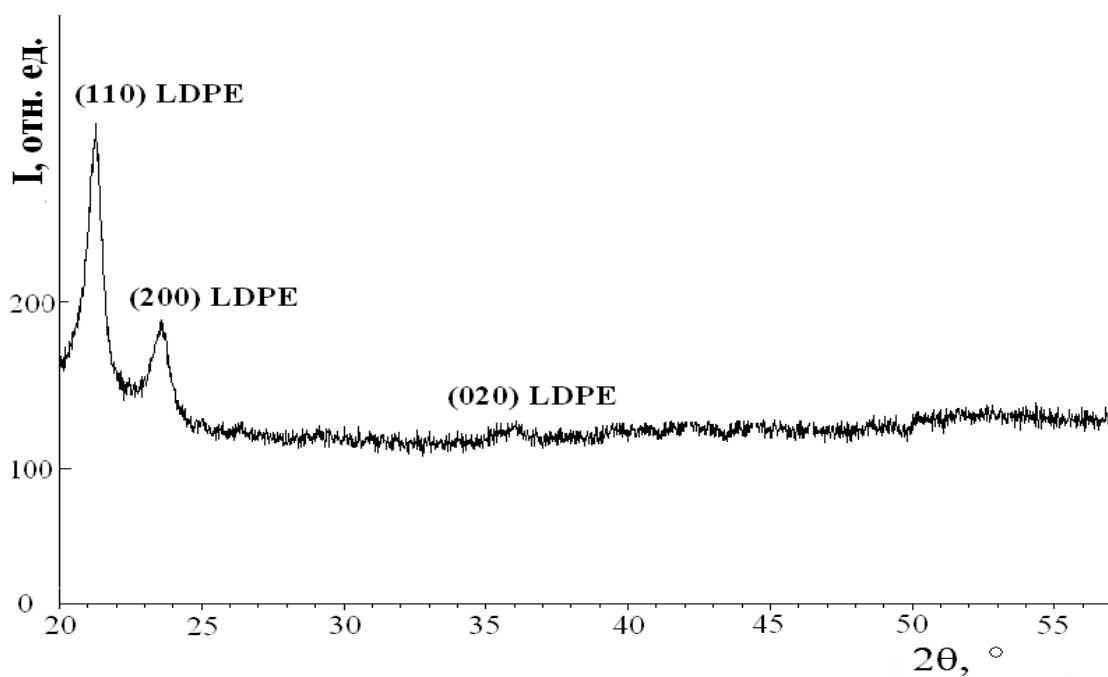


Рис. 40. Фрагмент рентгенограммы использованного в настоящей работе полиэтилена.

Средний размер областей когерентного рассеяния полиэтилена D по отражениям (110) и (200) вычислен по формуле Селякова - Шеррера (формула (8)).

Рентгеноструктурный анализ, а также инфракрасная спектроскопия (ИК) наших образцов показали наличие в синтезированных материалах

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (пространственная группа симметрии $R\bar{3}c$, параметры ячейки: $a = 5,479 \text{ \AA}$ и $c = 13,560 \text{ \AA}$) и до 3% массовых примесных исходных компонентов синтеза - La_2O_3 и Mn_2O_3 . Оценка размеров областей когерентного рассеяния D для LSMO по формуле Селякова - Шеррера показала, что они имеют размеры порядка 120 нм. Спектр ИК синтезированных образцов содержит пики полиэтилена на соответствующих частотах. ИК-спектр композита 88%LSMO/12%LDPE (рис. 41) содержит полосы, характерные для манганита и полиэтилена.

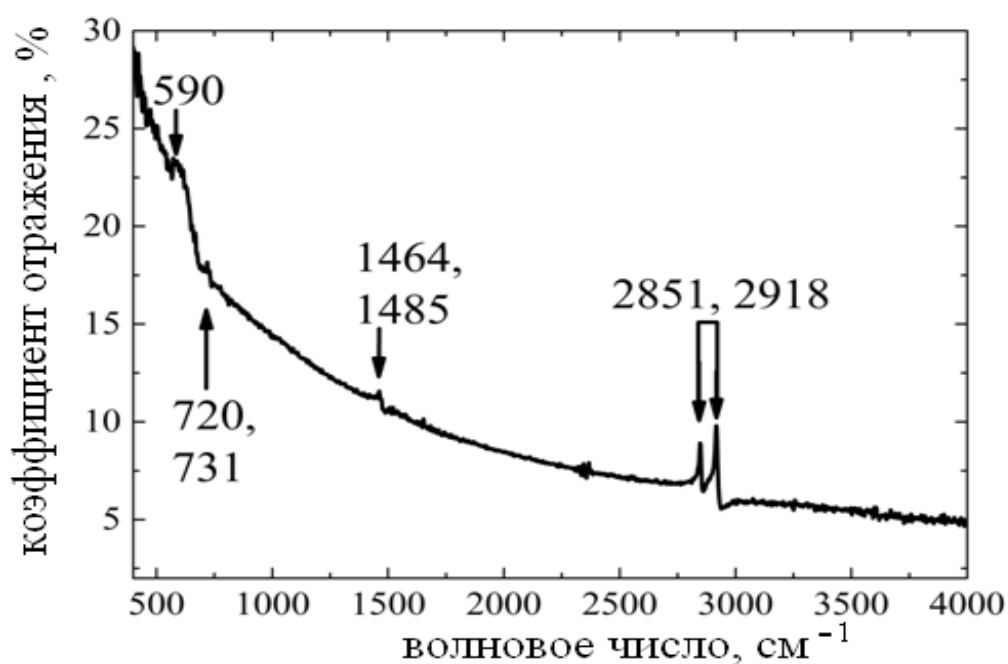


Рис. 41. Линии полиэтилена и манганита в инфракрасном спектре композита 88%LSMO/12%LDPE [A7].

Широкая линия в области частот 590 см^{-1} характерна для манганитов с ромбической кристаллической структурой типа перовскита [171]. Валентным колебаниям CH_2 - групп соответствуют две линии в области около 2900 см^{-1} [172]. Деформационные и маятниковые колебания CH_2 групп полиэтилена также заметны на спектре, их частоты равны 1464 и 1485 см^{-1} .

В настоящей работе синтезированы также композитные составы на основе полиэтилена низкой плотности и ультрадисперсного железа. Упругие и магниторезистивные свойства таких композитов (композиты состава

80%Fe/20%LDPE) близки к свойствам композитов LSMO/LDPE вблизи порога перколяции. Вид рентгеновской дифракционной картины состава 80%Fe/20%LDPE приведен на рис. 42. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о некоторых изменениях структуры использованного полиэтилена до и после процессов синтеза образцов 80%Fe/20%LDPE, состав которых находится вблизи порога перколяции.

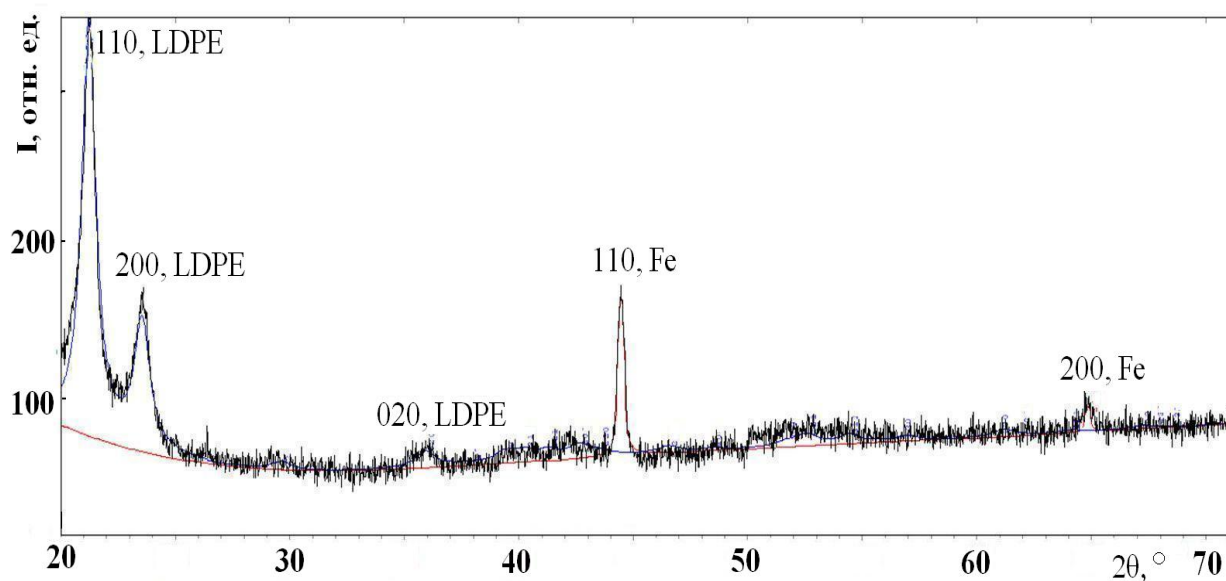
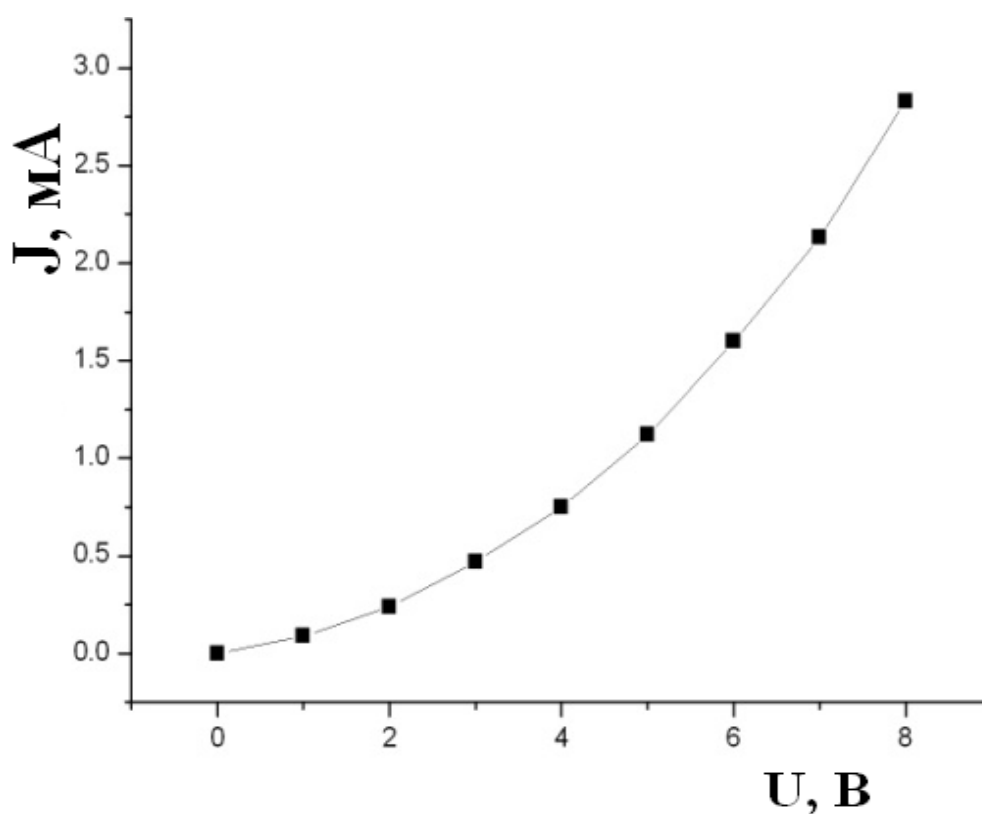


Рис. 42. Фрагмент рентгенограммы образца 80%Fe /20%LDPE [A8].

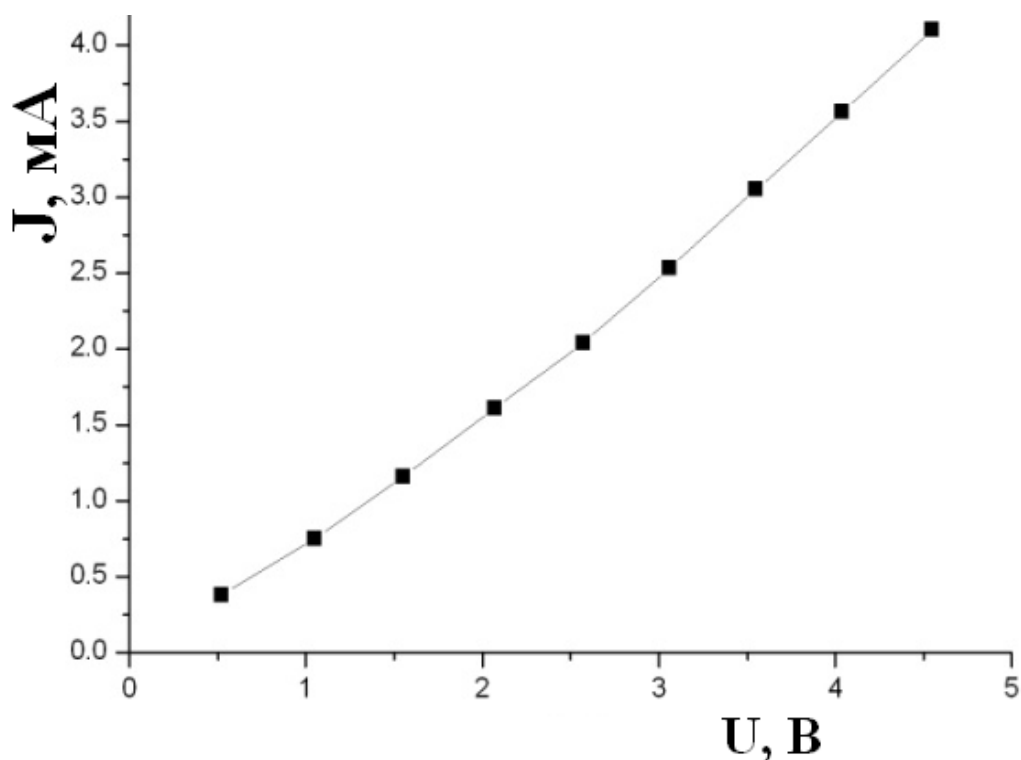
После перекристаллизации во время синтеза в полиэтилене наблюдается увеличение областей совершенства, с 92 Å до 131 Å, а также возрастание степени его кристалличности, с 55 % (до синтеза) до 67 % (после синтеза).

Можно отметить, что согласно многочисленным литературным данным, наличие перколяции не определяется лишь концентрационными соотношениями для компонентов. Здесь играют роль многие факторы, не всегда четко определенные. К ним относятся, например, форма гранул компонентов, способы синтеза композита. В экспериментах по синтезу композитов LSMO/LDPE и Fe/LDPE при уменьшении в них относительного содержания манганита (или железа) проводимость этих композитов уменьшается. Особенно резкое изменение проводимости композитов LSMO/LDPE происходит в диапазоне концентрации полиэтилена от 13

до 15 % массовых, для Fe/LDPE около 20 % массовых. Исследование вольтамперных зависимостей некоторых композитов вблизи порога перколяции (рис. 43) показало следующее. Для таких образцов состава 88%LSMO/12%LDPE наблюдаются нелинейные зависимости тока от напряжения, см. рис. 43, а. Это свидетельствует о наличии значительного числа туннельных барьеров в системе проводник - диэлектрик, согласно представлениям многих исследователей [88-90]. При дальнейшем увеличении концентрации полиэтилена число таких контактов внутри образцов уменьшается. Неслучайно наилучшие результаты по магниторезистивности показали образцы 88%LSMO/12%LDPE [A7].



а)



b)

Рис. 43. Вольтамперные характеристики образцов 88%LSMO/12%LDPE (a) и 85%LSMO/14%LDPE(b).

Составы LSMO/LDPE с концентрациями вдалеке от порога протекания имеют линейные вольтамперные зависимости, близкие к варианту (b).

Величина пьезорезистивности PR может быть оценена согласно выражению:

$$PR = \frac{R_0 - R_p}{R_0} \cdot 100\%, \quad (18)$$

где R_0 - электрическое сопротивление образца постоянному току без приложенного внешнего давления, R_p - значение электрического сопротивления под давлением P_p . Пьезорезистивность PR композитов LSMO/LDPE возрастает с увеличением массового содержания полиэтилена до 15 % и далее уменьшается, рис. 44. Таким образом, наилучшие результаты по величине PR показывают образцы 85%LSMO/15%LDPE. На рис. 45 можно видеть типичную зависимость электрического сопротивления R одного из композитных образцов вблизи порога протекания от приложенного давления P_p .

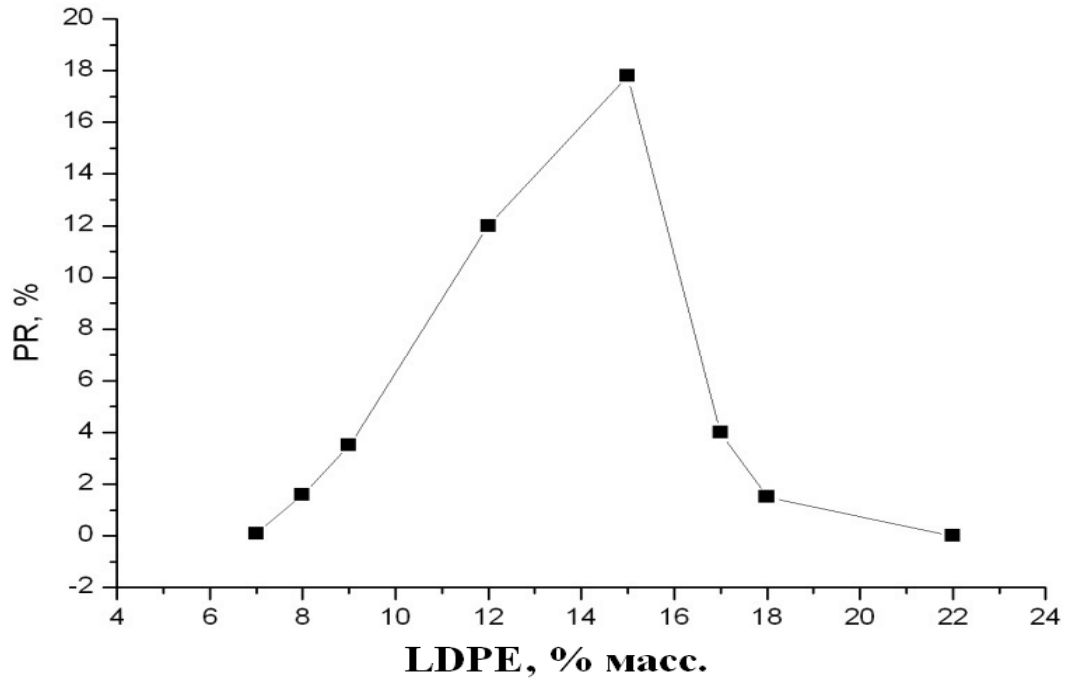


Рис. 44. Влияние содержания полиэтилена в материалах LSMO/LDPE на пьезорезистивность [A7].

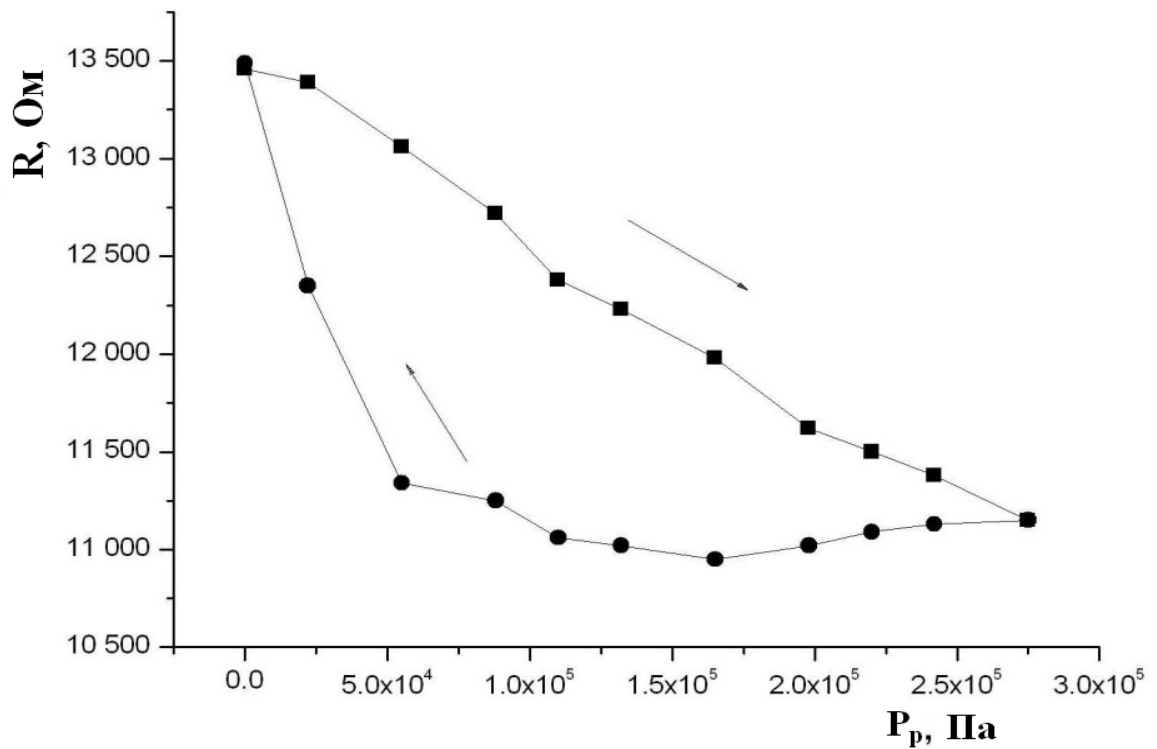


Рис. 45. Влияние приложенного на образец давления P_p на электрическое сопротивление R композита 85%LSMO/15%LDPE. Стрелками показаны направления прямого хода и обратного хода при изменении механической нагрузки [A7].

В перколяционном композитном образце 85%LSMO/15%LDPE расстояние между проводящими гранулами LSMO невелико. Учитывая упругую деформацию полиэтилена при сжатии композита, под внешним давлением гранулы манганита сближаются и, как следствие, падает электрическое сопротивление. Влияние давления P_p на сопротивление R образца (рис. 45) является гистерезисным, несмотря на значительное время выдержки измерения при определенном давлении. Известно, что органические материалы, в том числе и полиэтилен, имеют невысокую скорость механической релаксации. Поэтому, опираясь на результаты работы [154], мы выбрали время выдержки для измерения сопротивления R в каждой точке 100 секунд после приложения давления.

Следует отметить, что вольтамперные зависимости (рис. 46) для синтезированных образцов имеют некоторые различия при измерениях, проведенных под давлением и без него.

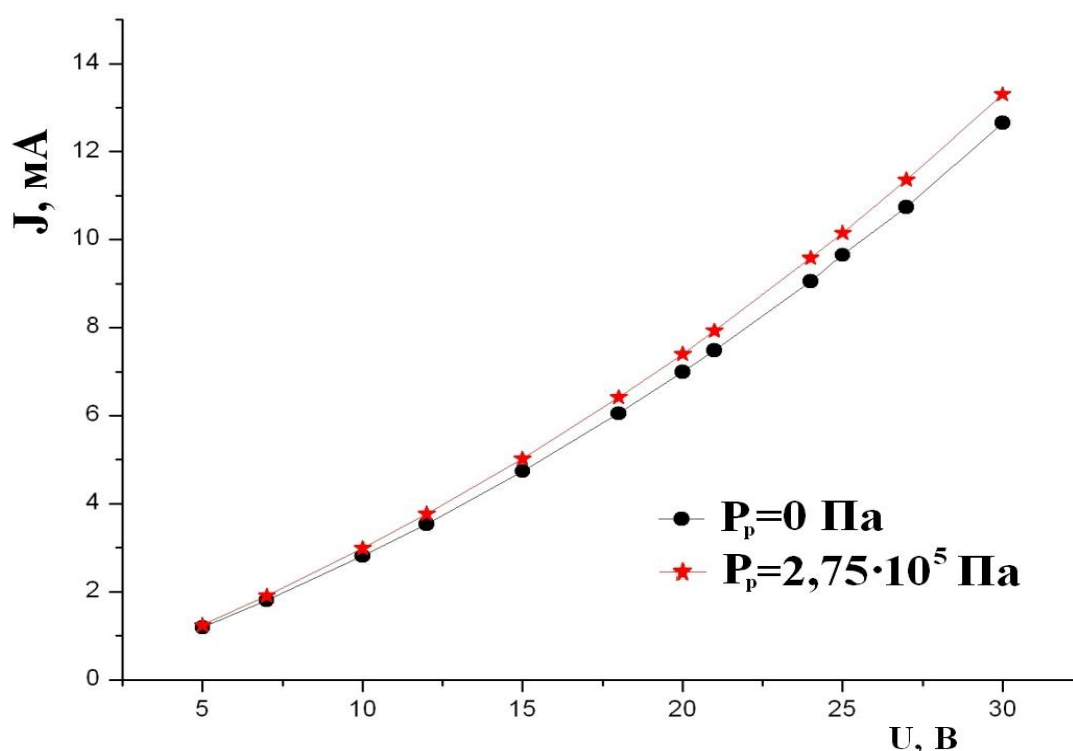


Рис. 46. Зависимости тока от напряжения для композита 88%LSMO/12%LDPE в свободном состоянии и под действием приложенного одноосного давления $P_p = 275$ кПа.

Зависимости тока J от напряжения U описываются соотношениями: без приложенного давления $J_0 = 0,17 \cdot U^{1.26}$, а при воздействии одноосного давления $P_p = 275$ кПа $J_{275} = 0,17 \cdot U^{1.29}$ (см. сплошные линии на рис. 46). Под воздействием давления P_p наблюдается увеличение степени нелинейности вольтамперных зависимостей, что связано с появлением дополнительных туннельных барьеров при упругой деформации полиэтиленовой матрицы. Это соответствует уменьшению расстояния между проводящими частицами LSMO.

Магниторезистивность MR композитных образцов LSMO/LDPE с различными соотношениями компонентов исследована в постоянных магнитных полях до $H = 15$ кЭ. Наилучшие результаты относятся к композиту 88%LSMO/12%LDPE (рис. 47), т.е. с составом вблизи порога перколяции. Укажем величину $MR = 2,5$ % для композита 88%LSMO/12%LDPE при 15 кЭ.

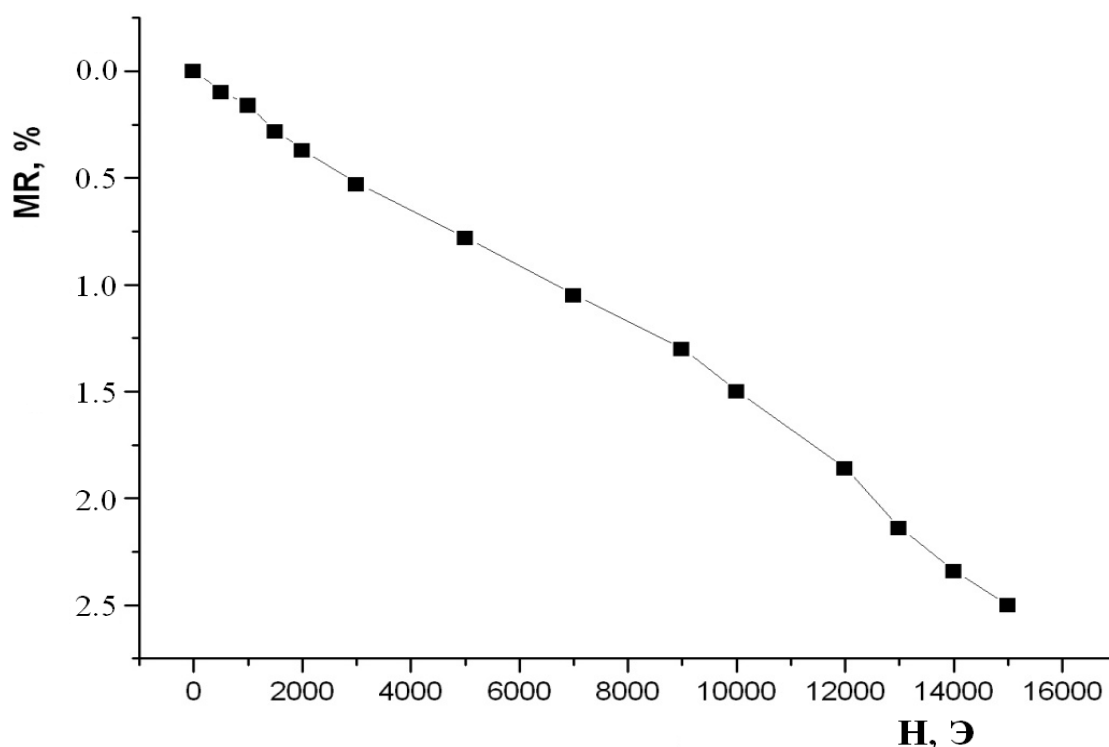


Рис. 47. Магниторезистивность MR композита 88%LSMO/12%LDPE в магнитном поле до 15 кЭ.

Оценка чувствительности материала типа 85%LSMO/15%LDPE в изученном интервале давлений дает величину порядка 8,40 мОм/Па. Под внешним давлением $P_p = 2,7 \cdot 10^5$ Па сопротивление R композита 85%LSMO/15%LDPE уменьшается на 17 %. В наших экспериментах наилучшие результаты магниторезистивности проявил состав 88%LSMO/12%LDPE со значениями $MR = 2,5$ % при 15 кЭ.

Следует отметить достаточно простую методику синтеза эластичных материалов LSMO/LDPE и LDPE/Fe. Величины магниторезистивности MR в таких составах вполне сравнимы с данными, приведенными в научной литературе [165-167]. Однако для полиэтиленового наполнителя в композитах с манганитом LSMO величины MR не достигают значений, соответствующих керамике на основе LSMO [A1, A2].

В настоящей работе, как уже отмечалось ранее, синтезированы также образцы композита полиэтилен - железо 80%Fe/20%LDPE, состав которых находится вблизи порога перколяции. Такие образцы характеризуются значительными величинами несобственной пьезорезистивности (около 28 % при давлении 170 кПа) с некоторым гистерезисом и обладают значительной магниторезистивностью (около 3 % в магнитных полях до 4 кЭ) [A8].

Следует отметить почти полное отсутствие гистерезиса магниторезистивных свойств приготовленных нами образцов в отличие от образцов, исследовавшихся в работах [162, 163]. Например, авторы [162] получили и исследовали магнитореологические композиты, обладающие магниторезистивностью и пьезорезистивностью. Механизм магниторезистивности таких композитов основан на выстраивании цепочек проводящих частиц в полужидкой матрице (силикон) вдоль направления вектора напряженности внешнего постоянного магнитного поля H . Изменение сопротивления R в поле $H = 300$ Э очень велико и достигает трех порядков. Механическая деформация (ударного типа) уменьшает расстояния между проводящими частицами в матрице и также приводит к уменьшению сопротивления и последующей релаксации в течение пяти секунд. Однако,

как отмечается авторами [162, 163], магнитоэластомеры, приготовленные на основе магнитотвердых порошковых сплавов Fe-Ni и Fe-Nd-B и содержащие эластичные матрицы, имеют магниторезистивные и пьезорезистивные свойства со значительным гистерезисом [162-164]. Можно добавить, что несмотря на пластичность синтезированных композитов в работах [165-167], их авторы не исследовали пьезорезистивные свойства данных материалов.

Выводы по главе 4

В синтезированных в настоящей работе композитах с полимерной матрицей исследованы эффекты несобственной пьезорезистивности, а также туннельной магниторезистивности. В качестве эластичного матричного материала, который в некотором диапазоне давлений имел обратимую деформацию, был выбран полиэтилен низкой плотности. Проводящий компонент таких составов - манганит, имеющий удельное сопротивление, сильно отличающееся от удельного сопротивления полиэтилена (различие достигает 19 порядков). У ферромагнетика $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) удельное сопротивление порядка 10^{-4} Ом·м [24], у полиэтилена - примерно от 10^{14} до 10^{15} Ом·м [170]. Для исследования на проявление магниторезистивных и пьезорезистивных свойств были синтезированы серии пластичных композитных материалов LSMO/LDPE с содержанием полиэтилена в интервале от 7 до 22 % массовых.

Для осуществления синтеза разработана оригинальная схема его проведения под относительно небольшим давлением (50 МПа), в среде слабого растворителя (бензина) и при определенной температуре (170 °С), позволяющей избежать окисления полимера в атмосфере. Степень неоднородности, а также размеры частиц в композитах оценены с помощью оптической микроскопии и в отраженных электронах. Для контроля состава применены ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ. Электрические свойства образцов позволили считать порогом протекания составы с массовым содержанием полиэтилена вблизи 15 % массовых.

Наилучшие значения PR относятся к композиту 85%LSMO/(15%LDPE) при внешнем одноосном давлении $P_p = 2,7 \cdot 10^5$ Па и средней чувствительности около 8,40 мОм/Па. Магниторезистивные свойства сильнее всего проявляются у композита 88%LSMO/12%LDPE, для которого при напряженности поля $H = 15$ кЭ магниторезистивность составляет 2,5 %.

Таким образом, исследованные полимерсодержащие композиты типа LSMO/LDPE с определенными массовыми концентрациями компонентов могут одновременно играть роль сенсоров как механического давления, так и магнитных полей.

Изложенные в главе 4 результаты исследований составляют основу 3-го научного положения.

Глава 5. Проявление в неупорядоченных диэлектрических материалах $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ отрицательного значения диэлектрической проницаемости в области частот от 10^{-3} до 10^{-1} Гц. Магнитные свойства композитов $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ для $x=0,05$

Перовскитовые соединения при сравнительно простой атомной структуре отличаются большим многообразием физических свойств. Например, уже более полувека известны многочисленные вариации сегнетокерамических твердых растворов и композитов на основе сегнетокерамик. Высокая диэлектрическая проницаемость ϵ' таких материалов обусловлена существованием в них спонтанной поляризации. Они имеют высокие, достигающие 10^4 , значения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' при небольших диэлектрических потерях ($\text{tg } \delta < 0,1$). Высокие значения ϵ' заметно уменьшаются после фазового перехода в параэлектрическую фазу. Однако несегнетоэлектрические перовскиты, не имеющие спонтанной поляризации, но характеризующиеся очень большими значениями ϵ' около 10^5 в широких диапазонах температур и частот, известны не очень давно [173-188]. Одним из таких соединений является перовскит $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [173]. Магнитные свойства композитов типа ферромагнетик - парамагнетик привлекают внимание тем, что в них могут наблюдаться такие явления как «эффект близости», который описан в настоящей главе для композита $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ для $x=0,05$.

5.1. Высокая диэлектрическая проницаемость и низкочастотный диэлектрический отклик $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Необычные диэлектрические свойства керамики и монокристаллов ССТО, согласно многочисленным и разносторонним исследованиям, обусловлены спецификой существования в них эффектов поляризации Максвелла - Вагнера [173-188]. Перовскит ССТО при кубической симметрии отличается сильной неоднородностью строения как в масштабах элементарной ячейки (чередование слоев атомов меди и слоев атомов

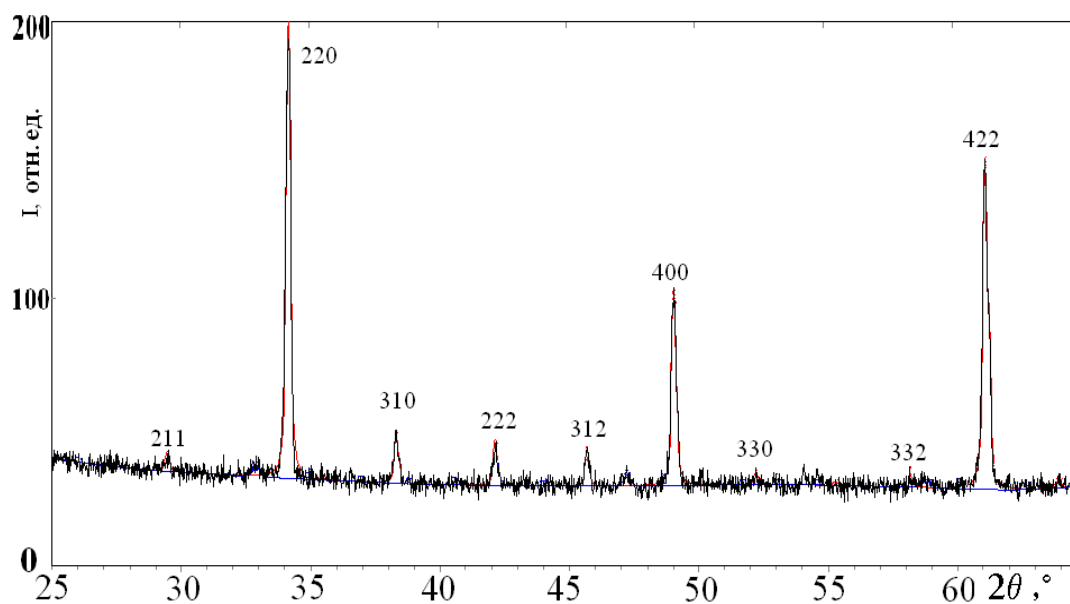
кальция и титана), так и в масштабах керамики, случайным порядком чередования гранул и межгранульных слоев, резко различающихся по проводимости, что может описываться моделью «зерно - прослойка». Такая модель впервые была использована для объяснения высокой диэлектрической проницаемости магний-цинковых ферритов в работах С. Купса [189]. Зерна - прослойки в ней представляют собой конструкции, близкие по свойствам к барьерам Шоттки, в случае контакта полупроводник - диэлектрик [175-188]. При этом на суммарную диэлектрическую релаксацию оказывают влияние как электродные барьеры, так и различие в размерах кристаллитов. Многие исследователи отмечают также влияние дефектов - кислородных вакансий в ССТО, образующихся при синтезе, а также частичное восстановление атомов меди, на диэлектрическую релаксацию [179-188]. В монокристаллах ССТО роль барьеров между областями совершенства играют именно дефекты разного рода и электродные эффекты [177, 184, 185]. Таким образом, для описания колоссальной диэлектрической проницаемости ССТО в основном используется обобщенная барьерная модель, в которой прослойки между кристаллитами или блоками совершенства имеют полупроводниковые свойства, типа барьеров Шоттки [144, 175-190].

В системах, содержащих большое количество элементов типа «зерно-прослойка», иногда встречается диэлектрический отклик с отрицательным знаком или отрицательной емкостью (ОЕ) [191-201]. Это такая реакция системы, которая электрически полностью аналогична индуктивным свойствам проводников. Однако физический смысл ОЕ в диэлектриках не связан с запасенной энергией магнитного поля или высокой плотностью носителей заряда. Многочисленные авторы исследуют явление ОЕ в самых разнообразных материалах [191-201]. Отрицательный диэлектрический отклик наблюдался не только в неоднородных системах, содержащих барьеры Шоттки, но и в органических соединениях [197], а также в ферритах [198].

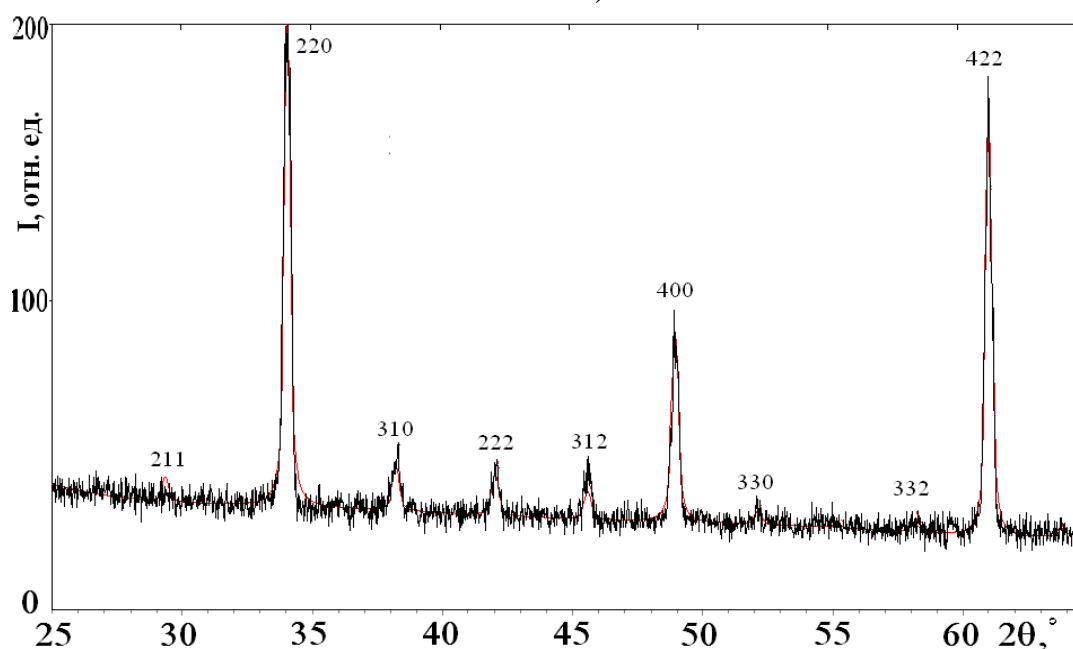
В настоящей работе состояние отрицательной емкости проявляется в низкочастотном диапазоне диэлектрического спектра от 10^{-3} до 10^{-2} Гц в ССТО при температуре 300 К, а для гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в той же области частот, и в области температур от 300 до 375 К [А9, А27]. Как отмечает большое число авторов, разделяющих мнение Э. Джоншера, физической причиной ОЕ в полупроводниках, скорее всего, является запаздывание выхода носителей заряда, иначе говоря - инерциальные свойства систем барьеров Шоттки [196]. Однако проявление ОЕ в области сверхнизких частот керамики ССТО остается неизученным.

Нами были приготовлены по твердофазной технологии образцы ССТО, которые различаются длительностью нахождения при температуре синтеза 1090°C различное время, от 3 ч до 20 ч [А9]. Были использованы следующие компоненты для синтеза керамики ССТО: CaCO_3 , TiO_2 и CuO . Электроды на поверхность образцов были нанесены методом восстановления раствора нитрата серебра при температуре 700°C . Приготовленная керамика изучалась с помощью рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3М). Использовано характеристическое излучение медного анода. Дифракционные картины обработаны полнопрофильным методом. Результаты обработки следующие: симметрия соединения кубическая, пространственная группа $\text{Im}\bar{3}$, параметр ячейки $a = 7,392(3) \text{ \AA}$, что согласуется с литературным данным [173, 174].

На рис. 48 показаны фрагменты рентгенограммы образца (с моделью), синтезированного при 1090°C в течение 3 ч (а), а также после проведенного длительного отжига в течение 20 ч (б). Следует отметить наличие в образце (а) согласно результатам рентгеновской дифракции незначительного количества примеси перовскита CaTiO_3 (менее 5 %). Исследование атомной структуры образцов ССТО, различающихся только длительностью отжига (3 ч или 20 ч), позволило выявить некоторые различия в параметрах ячейки ССТО и в полуширинах отражений.



a)



b)

Рис. 48. Фрагменты дифракционных картин образца ССТО после синтеза в течение 3 ч (а), и после отжига при 1090 °С в течение 20 ч (б) [А9].

После отжига длительностью 20 ч при температуре 1090 °С присутствия перовскита титаната кальция в образцах рентгенографически не наблюдалось. Однако выявились характерные признаки последствий длительного воздействия высокой температуры, связанные с возрастанием степени разупорядочения кристаллической структуры.

В таблице 5 приведены значения полуширин ряда дифракционных отражений. Увеличенные значения полуширин рефлексов образца, прошедшего длительный отжиг, свидетельствуют об увеличении концентрации дефектов кристаллической структуры разного рода: точечных, микродеформаций, вакансий и сопровождаются измельчением областей совершенства, ОКР. Этому соответствует некоторое увеличение параметра кубической ячейки: 7,393 Å до отжига и 7,394 Å после отжига. Можно отметить также и уменьшение интегральной интенсивности дифракционных отражений ССТО при увеличении фона из-за аморфизации части соединения.

Таблица 5. Значения полуширин отражений (β) для двух образцов ССТО. Для образца № 41 - время отжига при синтезе 3 ч, для образца № 47 - время отжига 20 ч

hkl, N 41, β , град	N 47, β , град
220 0, 20	0, 33
310 0, 26	0, 36
222 0, 25	0, 33
321 0, 26	0, 32
400 0, 20	0, 28
422 0, 27	0, 31

Увеличение времени спекания (от 3 ч до 20 ч) заметно сказалось и на микроструктуре образцов. При этом средний размер кристаллитов уменьшился от 2 мкм до 0,5 мкм, произошло образование аморфизированных конгломератов, что явно видно на микрофотографиях (рис. 49). Следует отметить, что в некоторых экспериментальных работах при увеличении длительности синтеза, напротив, наблюдалось увеличение размеров кристаллитов [182]. Вероятно, это связано с особенностями технологии синтеза ССТО.

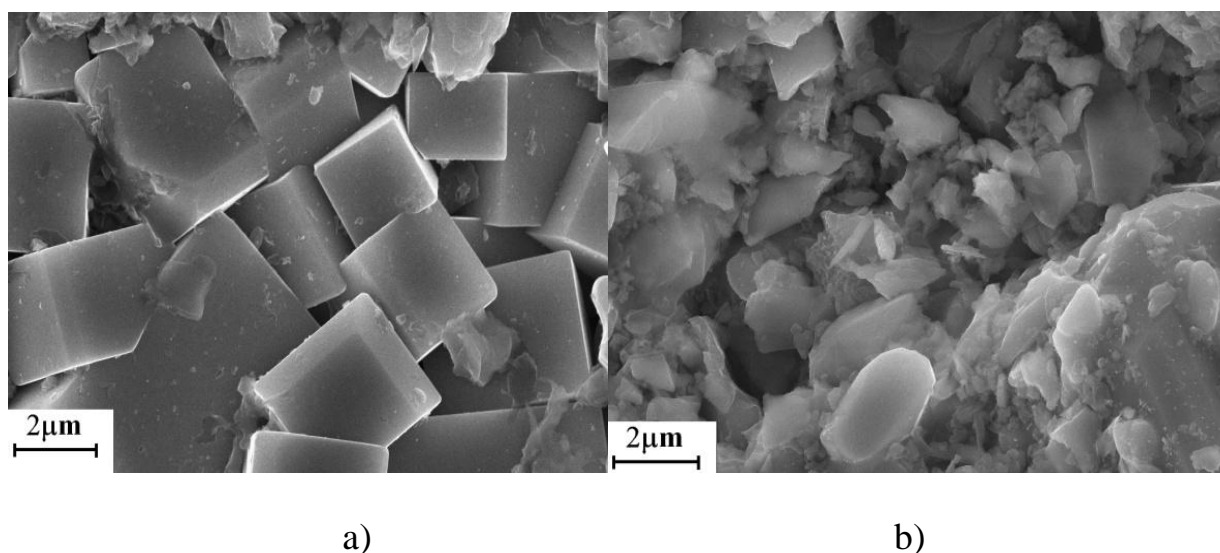


Рис. 49. Микроструктура поверхности образца после отжига в течение трех часов при температуре 1090 °С (а) и после отжига в течение 20 часов при той же температуре (б) [А9].

В данном случае возрастание степени дефектности образца ССТО приводит и к изменению его транспортных свойств. Эти явления отражаются на диэлектрических свойствах.

Синтезированные образцы ССТО характеризуются активационным типом проводимости в области температур от 20 °С до 250 °С, рис. 50. Значение энергии активации для синтезированных образцов ССТО близко к приведенному в литературе [175] и составляет около 86 мэВ. Проводимость измерена при напряжении 1 В, скорость нагрева 1 К / мин.

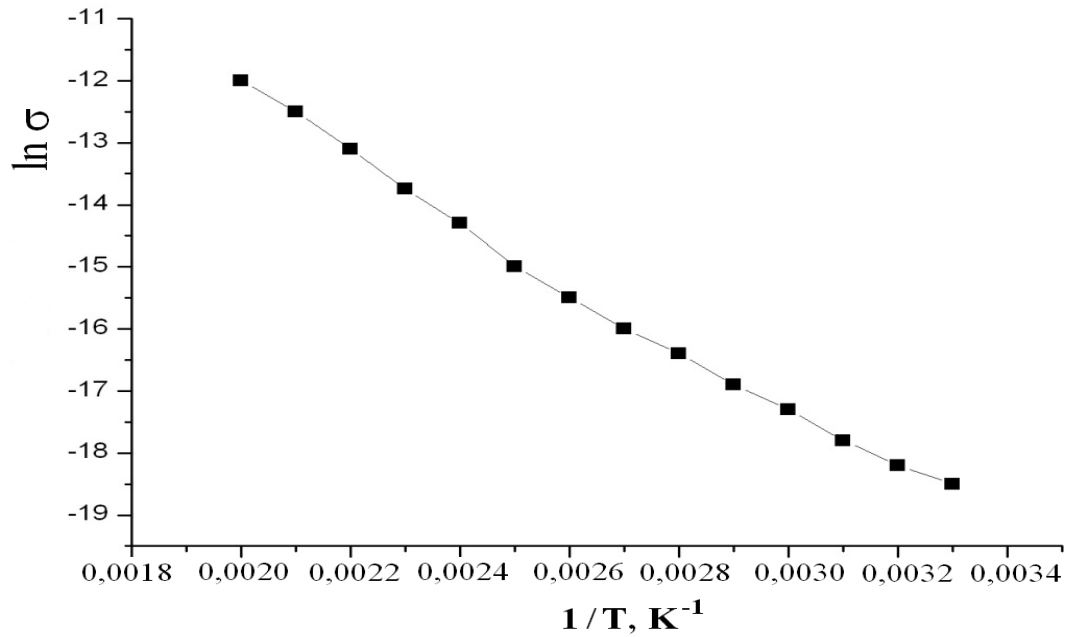


Рис. 50. Зависимость проводимости σ керамического образца ССТО от температуры T в координатах Аррениуса. Величина σ в $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

Анализ диэлектрических спектров образцов ССТО после синтеза длительностью 3 ч показал близость их к известным из литературы [173, 178, 181], рис 51.

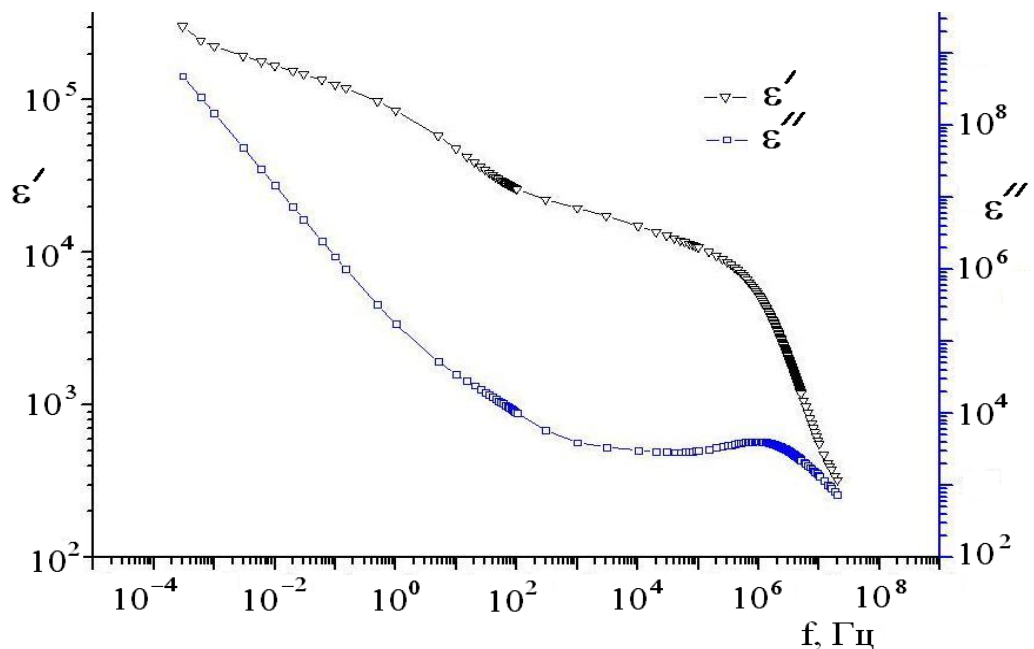


Рис. 51. Характер частотного поведения действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости образца ССТО при 300 К после синтеза длительностью 3 ч [A9].

Такой спектр можно охарактеризовать как типичный с дебаевской релаксацией в высокочастотной области. В низкочастотной области спектра при снижении частоты f значения ϵ' и ϵ'' возрастают (см. рис. 51). В двойном логарифмическом масштабе зависимость $\epsilon''(f)$ представляет собой степенную функцию, характерную для низкочастотной дисперсии [199].

Однако ряд образцов ССТО после длительного отжига (20 часов) при одинаковых условиях съемки спектров показал отличающиеся результаты от аналогичных материалов ССТО [А9]. Диэлектрические свойства их изучены при 250 К и 300 К, рис. 52 и 53. Во всех спектрах есть общие моменты. В области частот от 10^5 до 10^6 Гц можно видеть дисперсию по Дебаю: максимум мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' соответствует релаксации диэлектрической проницаемости при частоте ω_m . Это позволяет рассчитать время релаксации τ_1 согласно оценке: $\omega_m \tau = 1$.

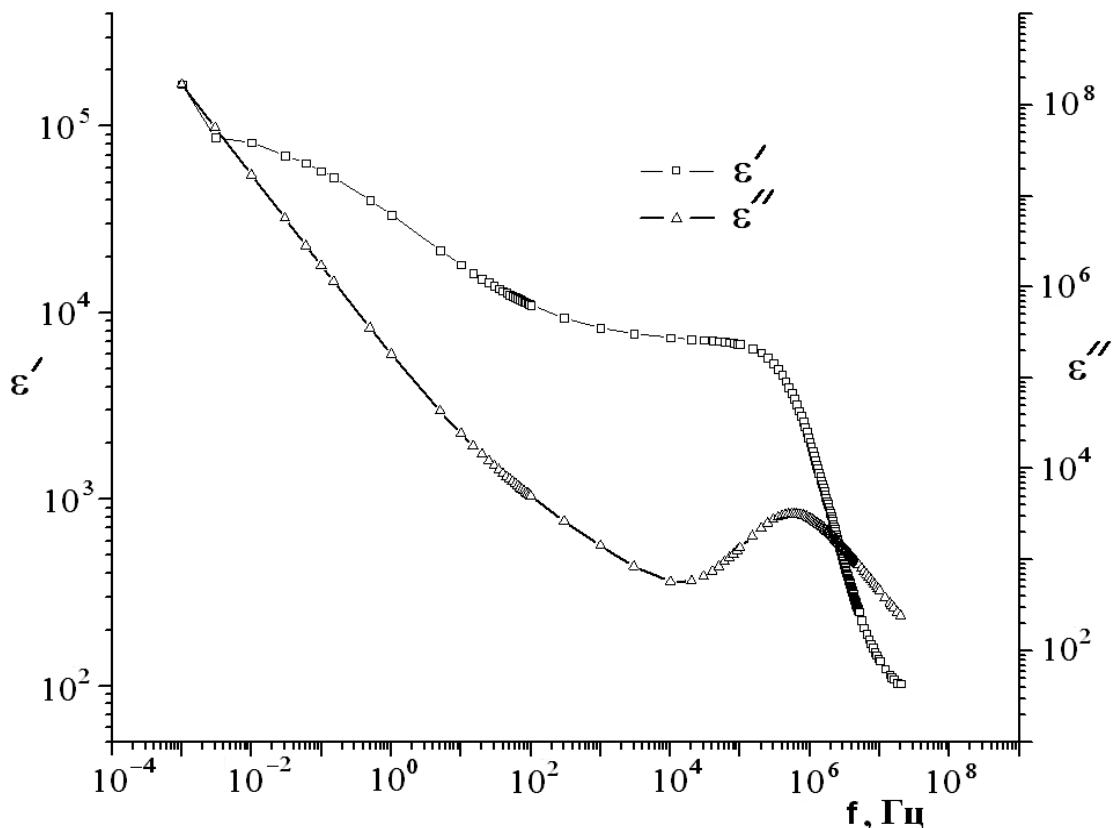


Рис. 52. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' ССТО при $T = 250$ К после длительного отжига образцов.

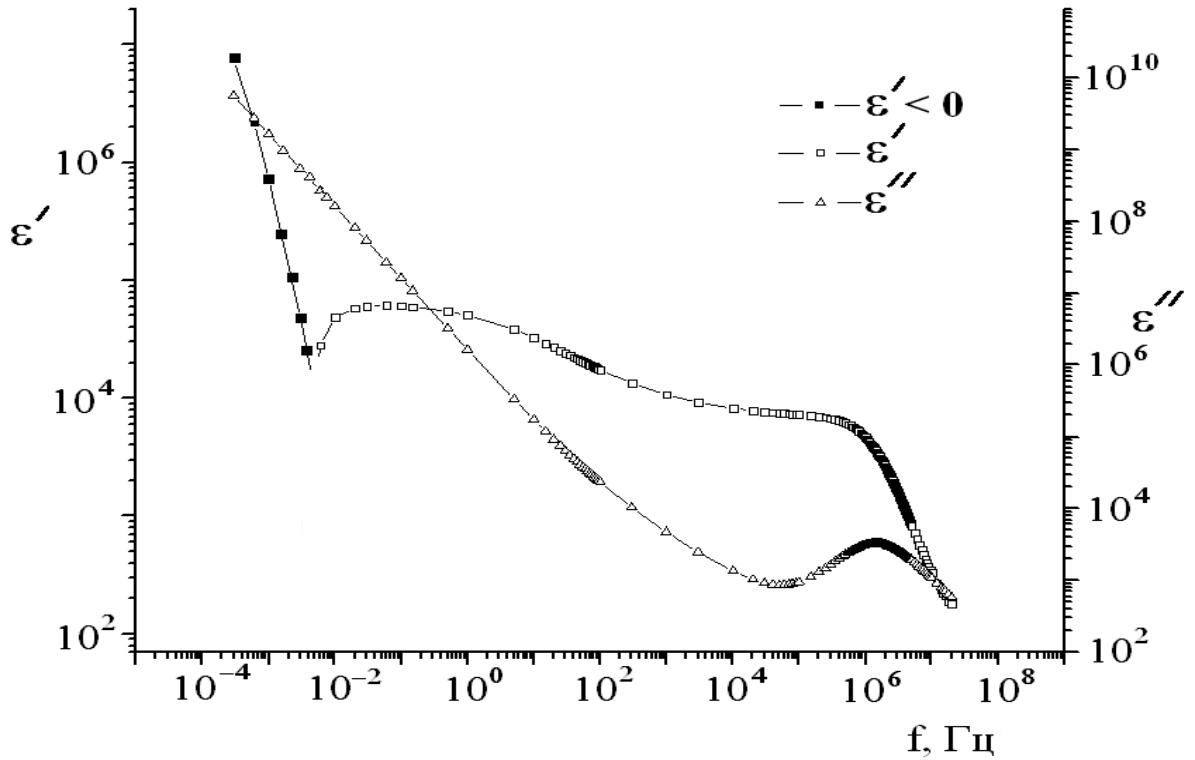


Рис. 53. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' ССТО при $T = 300$ К после длительного отжига образцов. При значении частоты f около $6 \cdot 10^3$ Гц наблюдается переход в состояние с отрицательной емкостью, показан $|\epsilon'|$.

Это позволяет рассчитать время релаксации τ_1 согласно формуле $\omega_m \tau = 1$. Это значение при 250 К составляет $\tau_1 = 2.6 \cdot 10^{-7}$ с. Но при 300 К время релаксации падает и составляет $\tau_2 = 1.5 \cdot 10^{-7}$ с. Согласно соотношению [144]

$$E_a = \frac{kT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}, \quad (19)$$

была рассчитана энергия активации E_a такого процесса. В формуле (20) k - константа Больцмана, ω_1 и ω_2 - частоты ω_m при $T_1 = 250$ К и $T_2 = 300$ К соответственно. Расчет по формуле (20) дает значение $E_a = 75$ мэВ, что сравнимо с энергией активации проводимости, определенной для ССТО при постоянном токе в синтезированных образцах: $E_a = 86$ мэВ. Отметим, что литературные данные по энергии активации E_a носителей заряда керамики ССТО указывают на величины около 80 мэВ [175].

По-видимому, за релаксацию в области высоких частот отвечают характерные для ССТО микродиполи - комплексы разновалентных ионов переходных металлов, либо кислородных вакансий и соседних анионов. Подобные диполи дают заметный вклад в релаксационную поляризацию как электронного, так и ионного типа.

В стандартной рабочей полосе частот от $1 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^5$ Гц для всех образцов ϵ' отличается относительным постоянством (значения в интервале от 1,1 до $2 \cdot 10^4$ при сравнительно небольших диэлектрических потерях ($\text{tg } \delta = 0,07$)).

Понижение частоты от 100 Гц до 1 Гц приводит к смене дебаевской релаксации низкочастотной релаксацией Джоншера [196, 199]. При этом мнимая часть диэлектрической проницаемости, отвечающая за диэлектрические потери, имеет степенную зависимость от частоты [196]:

$$\epsilon'' = R(T)\omega^{n-1} \quad (20),$$

где $R(T)$ - константа, а переменная n в показателе имеет величины, близкие к нулю. Такая дисперсия при низкой частоте связана с возникновением поляризации Максвелла - Вагнера в сильно неоднородных веществах. Именно этим обусловлено возрастание ϵ' в области низкочастотной дисперсии. Необычное поведение ϵ' появилось при $T = 300$ К в тех же самых образцах. При этом в области частот от $5 \cdot 10^{-1}$ до 10 Гц замедляется увеличение ϵ' , в отличие от стандартного отклика диэлектрика. Далее ϵ' вообще перестает зависеть от частоты, и при частотах порядка 10^{-2} Гц начинает уменьшаться до отрицательных значений [A20]. На рис. 54 для наглядности отрицательная часть ϵ' показана в двойном логарифмическом масштабе. Рядом для сравнения приведены зависимости ϵ' и ϵ'' при температуре 250 К. Отметим, поскольку при сниженной температуре состояние с $\epsilon' < 0$ не регистрируется, то, скорее всего, это указывает на термоактивационный характер его проявления. Подобная особенность состояния ОЕ характерна для GaAs барьерах Шоттки [196].

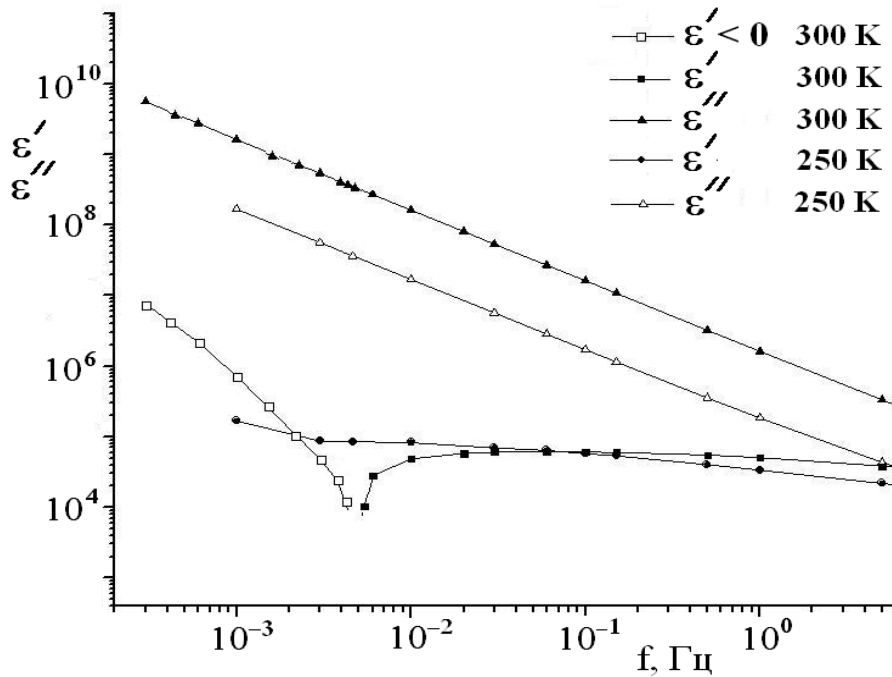


Рис. 54. Спектры одного и того же образца ССТО при двух температурах: 250 К и 300 К. Особо отмечена отрицательная диэлектрическая проницаемость, показан $|\epsilon'|$ [A9].

При понижении температуры увеличиваются времена релаксации. Рассмотрим переход к ОЕ в нашем случае более подробно.

В той части спектра, где происходит переход к НЧД, параметр «n» степенного закона (21) в среднем близок к нулю, однако, по мере снижения частоты, в начале указанного диапазона $n \approx 0,01$, в области ОЕ $n = 0$, в конце диапазона $n = -0,01$. Мнимая часть диэлектрической проницаемости ϵ'' при этом имеет положительный знак и возрастает с уменьшением частоты f без особенностей, что свидетельствует об отсутствии резонансов в области ОЕ. Можно отметить, что при повышении температуры от 250 К до 300 К в области средних и высоких частот диэлектрические потери возрастают на порядок, но диэлектрическая проницаемость почти не изменяется. В научной литературе обсуждаются различные варианты диэлектрических систем, проявляющих отрицательный диэлектрический отклик, однако общность таких рассмотрений состоит в том, что в каждой из них имеется проводимость, обладающая инерционностью [191-201]. В настоящих

экспериментах наблюдается запаздывание суммарного тока в образце по отношению к измерительному напряжению, что связано с выходом абсорбционных токов с большими временами запаздывания.

Итак, большой интерес представляют уникальные диэлектрические свойства керамики ССТО, причем эти свойства зависят от наличия большого числа барьеров типа Шоттки (N_t). На таких микроскопических границах раздела двух сред с различной проводимостью, по-видимому, сосредоточены ловушки захвата носителей заряда. Собственно процесс заряда и разряда - это релаксационный процесс, который в общем виде характеризуется обычно экспоненциальным законом, а также временем релаксации (τ_t) [202]. Вследствие образования заряда на границах раздела изменяется и емкость образца, пропорционально N_t . В области низких частот ловушки имеют большее число носителей заряда, чем на высоких частотах. Это видно по увеличению емкости образца. И при заполненных ловушках емкость в случае дальнейшего понижения частоты f не изменяется. В исследованных нами образцах ССТО это наблюдается при частотах $f \sim 10^{-1}$ Гц, рис. 54. При обратном включении поля происходит опустошение ловушек и выброс носителей заряда в квазинейтральную область зерна. Этот процесс эффективно протекает в том случае, когда период внешнего поля больше или равен τ_t . В результате в зависимости спадающего со временем тока через образец наблюдается размытый максимум, что характерно для инерционной проводимости, задержки выхода носителей заряда [190, 195]. На рис. 55 приведены данные работы Э. Джоншера [196], проводившего эксперименты, наиболее ярко демонстрирующие появление абсорбционных токов, при переключении полярности внешнего электрического поля в барьерах Шоттки. Частоты, соответствующие временам релаксации на барьерах Шоттки GaAs, согласно результатам исследований Э. Джоншера, имеют порядок от 10^{-3} до 10^{-2} Гц. Э. Джоншер сравнивает ситуацию с выходом носителей заряда в этом случае с электрохимическими источниками тока, а

именно - существованием токов заряда и разряда [196]. Результаты исследований Э. Джоншера косвенно подтверждают наши соображения по поводу возникновения инерционной проводимости в области низких частот в дефектном ССТО. Заряд, выходящий с задержкой из ловушек в области низких частот, находится в противофазе с переменным полем.

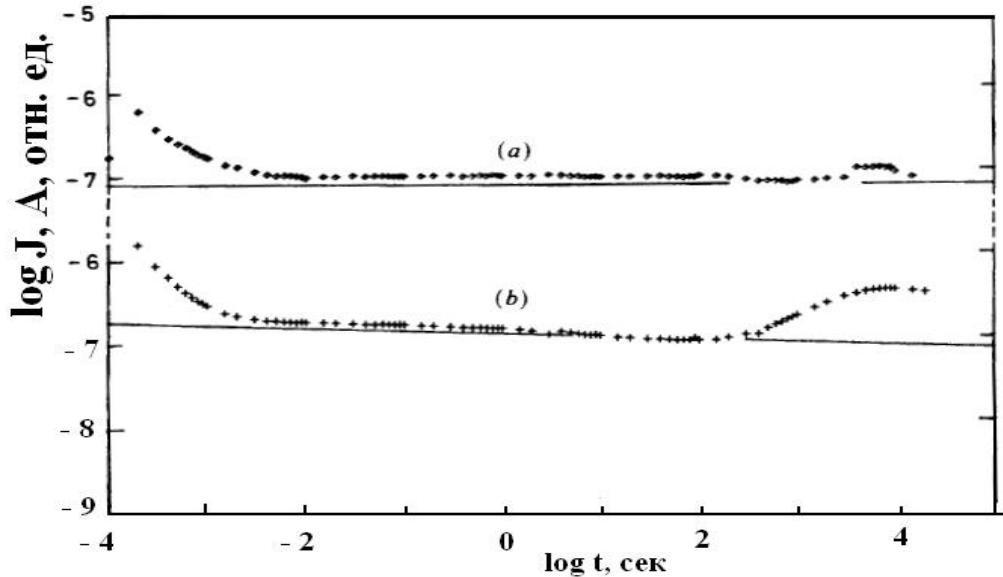


Рис. 55. Зависимость токов «зарядки» диода Шоттки после ступенчатой подачи напряжения смещения от времени, (а) - минус 1 В, (б) - плюс 1 В, AsGa-Шоттки барьер, $T=295$ К, из работы Э. Джоншера [196].

Итак, в составе ССТО после длительного отжига (20 ч) с уменьшением частоты f от 10^{-2} Гц при температуре 300 К диэлектрический отклик образцов меняется с емкостного на индуктивный. Отличия отклика индуктивного типа таких диэлектриков от отклика на частотах ниже плазменной частоты для твердотельных проводников состоят в наличии широкой запрещенной зоны диэлектриков, а также в наличии многочисленных границ раздела и поляризации их в переменном электрическом поле.

Электрические модели, демонстрирующие возможность эффекта ОЕ, описаны в работах [200, 201]. Некоторые внешние эффекты проявления кажущейся ОЕ описаны в работе [203]. Такая «кажущаяся» ОЕ может быть связана, по мнению авторов, с наличием паразитных последовательных

резисторов и индуктивностей в цепи измерения электрических характеристик образцов [203]. В наших экспериментальных условиях влияние индуктивностей внешних цепей на низких частотах пренебрежимо мало.

Естественно предположить, что эффект ОЕ может существовать не только в ССТО, но и в других неупорядоченных диэлектрических материалах. Основным условием, по-видимому, является наличие границ раздела сред, что может служить основой инерционного эффекта при смене фаз внешнего переменного электрического поля.

В работе [198] исследовано проявление эффекта ОЕ в области достаточно низких частот f от 10^{-3} до 10^{-2} Гц в керамических магний-цинковых ферритах, $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, где x от 0,4 до 0,7), представляющих собой, как и ССТО, структурно неоднородные системы кристаллитов с прослойкой. Авторы [198] показывают, что в области высоких частот диэлектрические потери в данных ферритах могут быть описаны дебаевским релаксационным механизмом, в области низких частот определяющую роль играют потери, связанные с межкристаллитным пространством, а при сверхнизких частотах измерительного поля проявляется сильная низкочастотная дисперсия (НЧД) [196, 198, 199]. Авторы [198] отмечают, что в области частот $f < 1$ Гц преобладающей является НЧД. Физической причиной этого, как отмечается в работе [198], являются эффекты поляризации гетерогенных слоев на низкой частоте. Рисунок 56 демонстрирует в логарифмическом масштабе проявление отрицательного диэлектрического отклика ферритов из работы [198]. Ниже приведены данные настоящих исследований по вопросу ОЕ в гексаферрите стронция ($SrFe_{12}O_{19}$). Для изучения эффекта ОЕ в ферритах в настоящей работе был синтезирован сложный феррит - гексаферрит стронция $SrFe_{12}O_{19}$ (SFO), рентгенограмма и микроструктура которого показаны на рис. 57 и 58 соответственно [A28].

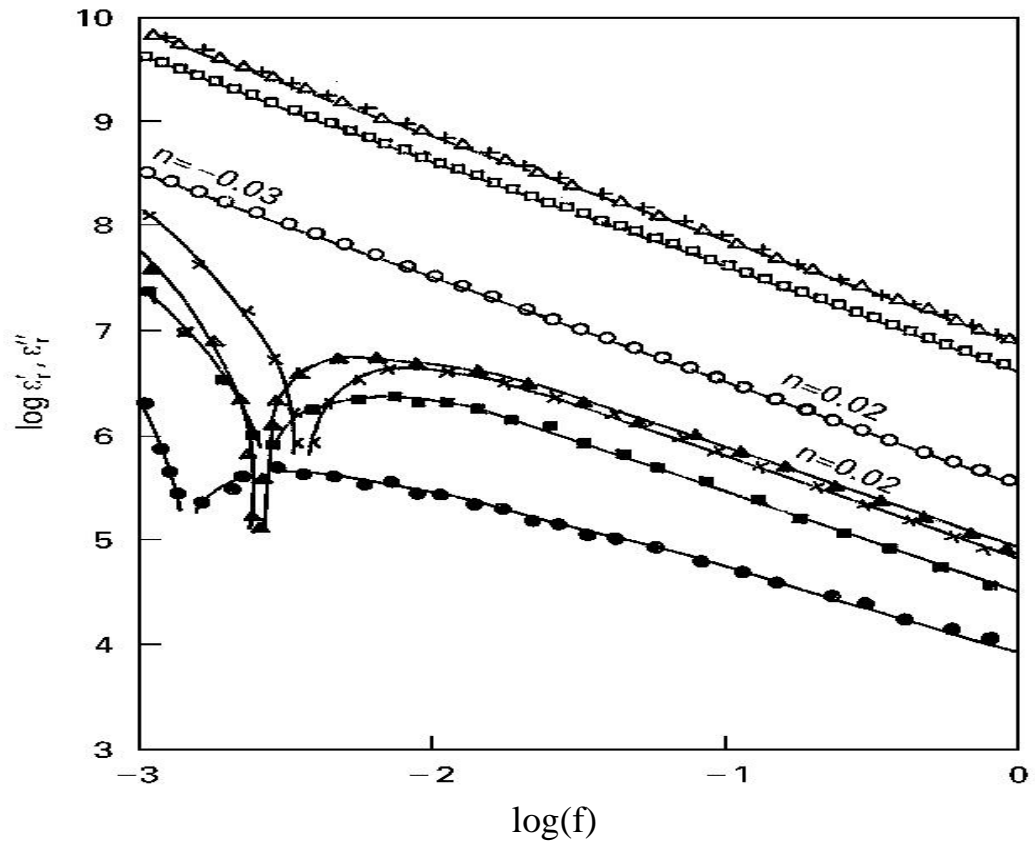


Рис. 56. Зависимости диэлектрической проницаемости в логарифмическом масштабе и потерь для магний-цинковых ферритов. Темные значки соответствуют ϵ' , светлые - ϵ'' [198].

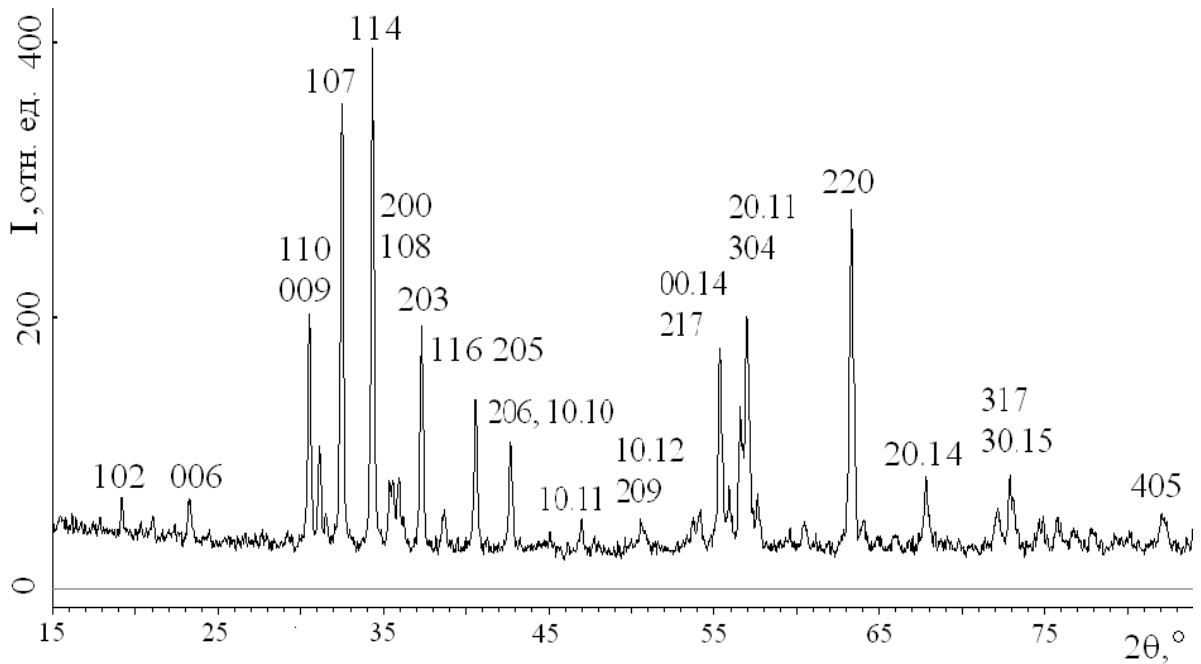


Рис. 57. Фрагмент рентгенограммы синтезированного гексаферрита стронция (SFO).

Пространственная группа симметрии приготовленного в настоящей работе SFO - $P6_3/mmc$, параметры элементарной ячейки: $a = 5,6961 \text{ \AA}$, $c = 22,1719 \text{ \AA}$

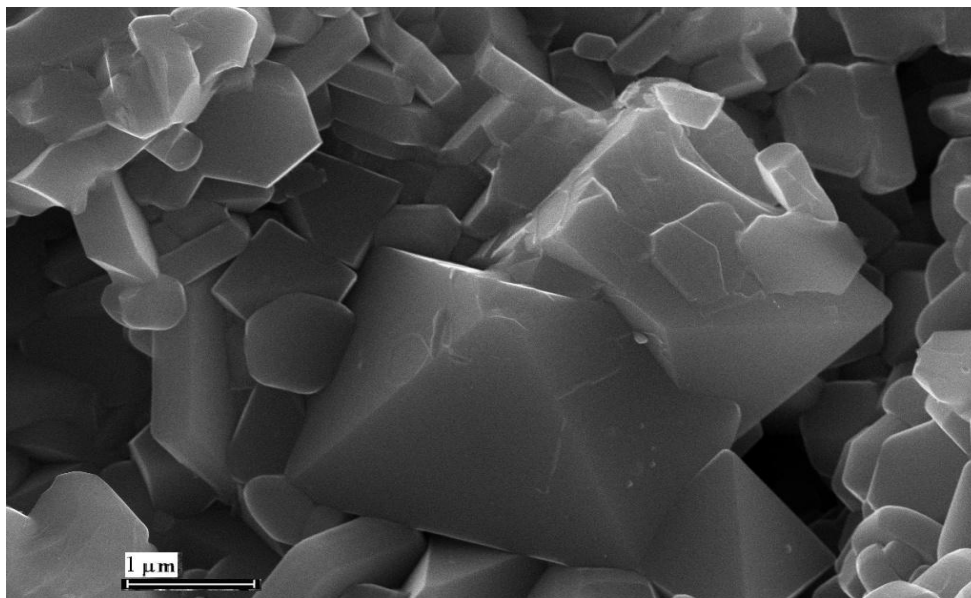


Рис. 58. РЭМ-снимок керамики $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в отраженных электронах [A27].

Средний диаметр гранул $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет величину порядка 1 мкм. Можно отметить гексагональные формы кристаллитов. Пористость керамики составляет примерно 10 %.

Поверхность керамики SFO покрывалась электродами из серебра с помощью реакции восстановления из нитрата серебра при $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 59 показан диэлектрический спектр одного из образцов SFO. В интервале частот от 10^{-1} до 10^3 Гц в диэлектрическом спектре отмечается плато с высокими значениями диэлектрической проницаемости, порядка 10^4 . При более высоких частотах также проявляется размытый релаксационный спектр, спад ϵ' продолжается вплоть до частоты 10^7 Гц, при которой ϵ' имеет значение около 700. В области частот ниже 1 Гц в диэлектрическом спектре SFO наблюдаются процессы, похожие на те, которые существуют в ССТО [A9]. Вблизи $2 \cdot 10^{-2}$ Гц имеет место переход в состояние ОЕ.

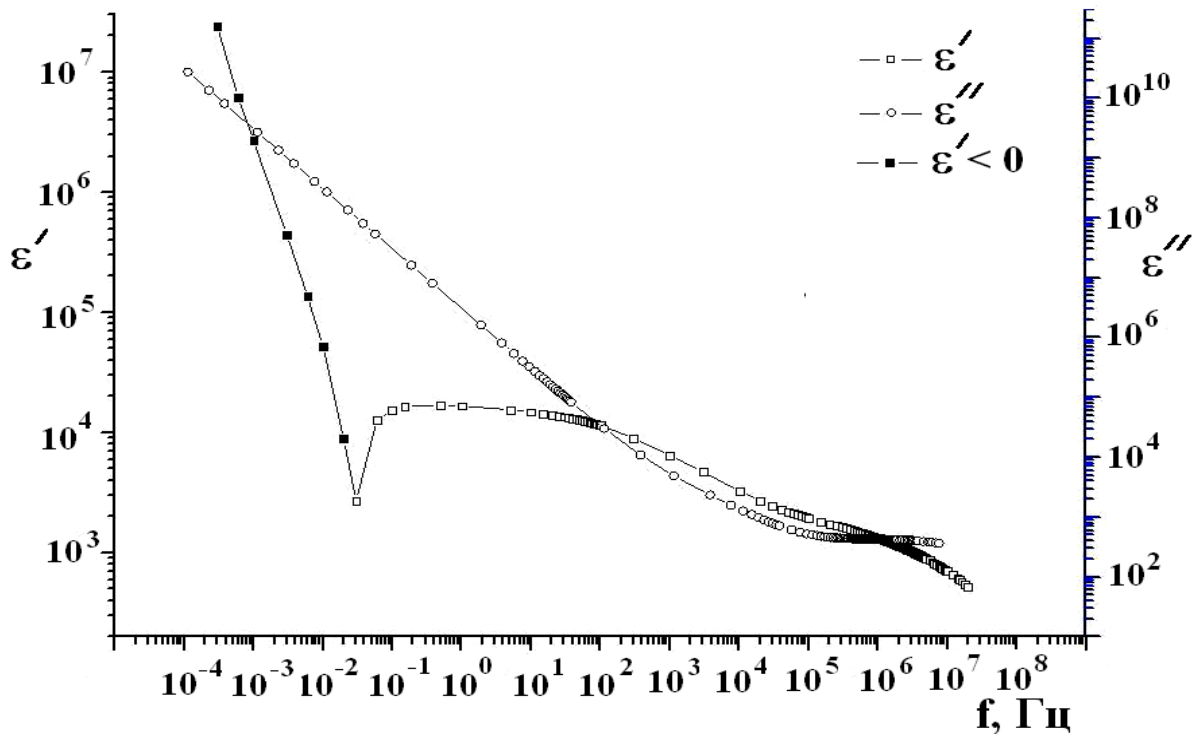


Рис. 59. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' SFO при температуре 300 К.

Темные значки соответствуют отрицательным значениям ϵ' [A27].

По-видимому, существование в керамике SFO неоднородной системы кристаллиты - прослойка приводит к запаздыванию выхода носителей заряда, задержке абсорбционных токов, согласно идеям, изложенным в работах [195-201]. Отметим, что с повышением температуры до 375 К частота перехода в состояние ОЕ увеличивается до 10^{-1} Гц.

5.2. Результаты исследования магнитных свойств и микроструктуры композитов $x_m\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(1-x_m)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Эффект «подмагничивания» для композитов с $x_m = 0,05$

Взаимному влиянию («эффекту близости») магнитных подсистем исследователями уделяется много внимания [204-215]. Под «эффектом близости» обычно понимается влияние магнитной упорядоченной системы (например, ферромагнетика) на антиферромагнитную, или иную, отличающуюся по температурам магнитных фазовых переходов,

пространственно расположенную «вблизи» [204-215]. Авторами [204-217] отмечается, что такой эффект возникает у непосредственно соприкасающихся поверхностей с различным типом магнитного упорядочения. Теория такого эффекта рассмотрена в работе [204] для металлических слоев. Автор [204] впервые показал, что ферромагнитные слои могут «подмагничивать» слои парамагнетика. Дальнейшие экспериментальные исследования подтвердили это предсказание [205, 206].

Кроме того, в оксидных структурах ядро - оболочка, где ядро - антиферромагнетик, а оболочка - ферримагнетик ($\text{MnO}/\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$) «эффект близости» экспериментально исследован в работе [207]. Показано, что в оболочке $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ сохраняется намагниченность выше собственной температуры Кюри на 80 К, что вызывается влиянием ядра MnO . При этом эффект влияния, «подмагничивания» близлежащими слоями, имеет место не только в слоевых и поликристаллических системах, но даже в аморфных слоях [208, 209]. В работах [209, 210] и других отмечается, что подобные эффекты взаимного влияния веществ с различным видом магнитного упорядочения вполне могут служить в функциональных устройствах спинтроники [211-215]. Авторы работы [210] экспериментально и теоретически показали влияние на антиферромагнитное упорядочение слоев состава $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (x - атомные доли от 0,01 до 0,1) ферромагнитного упорядочения слоев железа толщиной около 2 нм. При этом авторы [210] считают, что взаимные диффузионные процессы при синтезе таких решеток крайне ограничены. В работе [211] отмечается повышение магнитной стабильности наночастиц кобальта с размерами 7 нм от 70 К до 400 К при окружении их матрицей оксидов кобальта или никеля.

С целью изучения эффекта близости в поликристаллическом композите типа ферромагнетик/антиферромагнетик или парафаза, FM/(AFM, PM), в настоящей работе были синтезированы двухкомпонентные композиты $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{x_m}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x_m}$, где $x_m = 0,05$ массовые доли [A10]. Особое внимание в настоящей работе уделено влиянию магнитных свойств SFO

(магнитожесткого ферримагнетика с температурой Кюри 737 К) на магнитные свойства ССТО (антиферромагнетика с температурой Нееля около 25 К) [213-219]. Композитные образцы $x_m\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(1 - x_m)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с $x_m = 0.05$ массовых долей были приготовлены по оригинальной технологии [A10]. Для этого сначала был синтезирован SFO. Затем порошок SFO (5 %) смешивался со стехиометрической смесью ССТО. Далее из смеси формовались заготовки для синтеза под небольшим давлением P_p от 50 до 100 МПа. Время синтеза 180 мин, температура 1100 °С.

Микрочастицы SFO, с размерами около 2 мкм, по замыслу настоящей работы, могли бы являться при синтезе композита центрами кристаллизации ССТО. Микроструктуру композита $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ исследовали с помощью микроскопии отраженных электронов с рентгенофлуоресцентным анализом. Микроструктуру композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ исследовали с помощью микроскопии отраженных электронов с рентгенофлуоресцентным анализом. Микроструктура композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ показана на рис. 60. На снимках РЭМ видно, что, в отличие от кубического габитуса ССТО (см. рис. 49, а) здесь наблюдается значительное искажение формы кристаллитов композита, что, вероятно, связано с особенностью их роста на гексагональных затравках $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Средний размер кристаллитов порядка 10 мкм. В таблице 6 и на рис. 61 приведены данные по составу и распределению химических элементов, полученные по методу микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа в различных точках композитного образца $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Полученные значения (см. таблицу 6) совпадают с расчетными стехиометрическими данными в пределах экспериментальных ошибок, рассчитанных как отклонения от средних значений в пятнадцати экспериментальных точках.

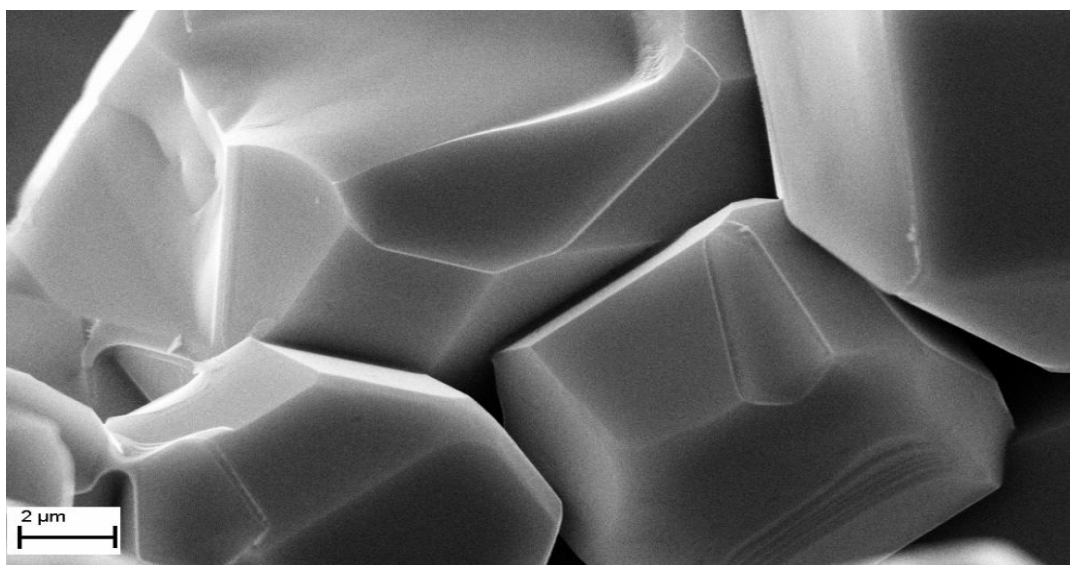


Рис. 60. Микроструктура композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [A10].

Таблица 6. Содержание элементов в различных точках композитного образца $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ по данным рентгеновского микроанализа [A10].

	Sr	Fe ₁₂	O ₁₉	Ca	Cu ₃	Ti ₄	O ₁₂
Среднее значение, атомные доли	0,93	12,3	20,7	0,83	2,68	3,13	12,48
Экспериментальная ошибка, атомные доли	±0,18	±1,9	±1,6	±0,16	±0,55	±0,84	±0,96

На рис. 61 показаны картины распределения железа и стронция в исследуемом композите. Светлые области соответствуют железу (a) и стронцию (b). Как следует из результатов элементного анализа, атомы железа и стронция распределены по образцу достаточно равномерно. Для ответа на вопрос о наличии примесей оксидов железа или стронция проведен тщательный рентгенофазовый анализ $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance с применением рентгеновской

трубки с медным анодом в диапазоне углов от 15 до 80 град. с шагом 0,015 градуса.

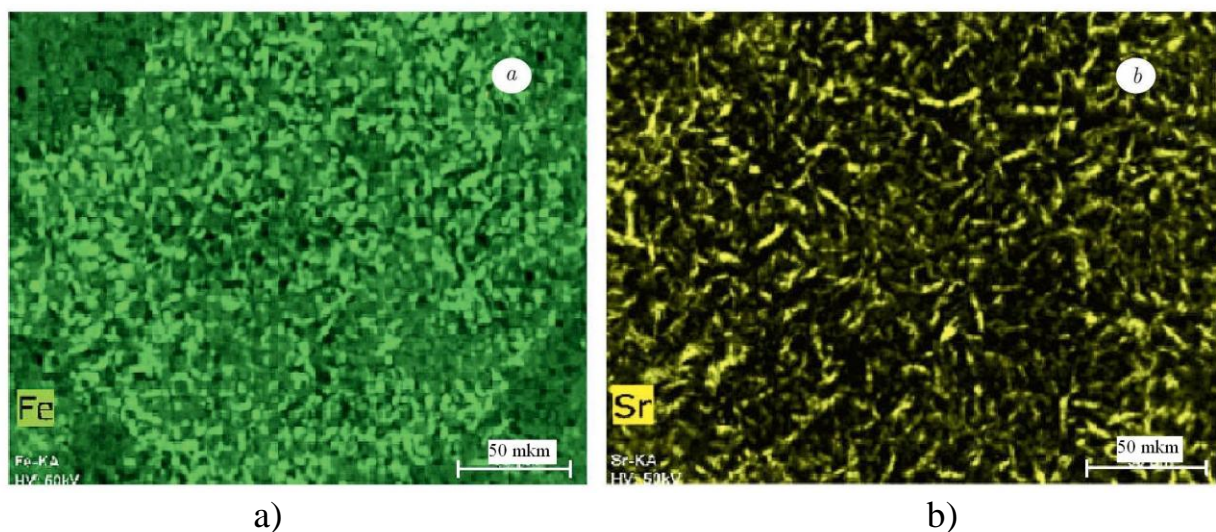


Рис. 61. Карты распределения элементов железа а) и стронция б) в образце $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ согласно рентгенофлуоресцентному анализу [A10].

Фрагмент дифрактограммы синтезированной керамики приведен на рис. 62.

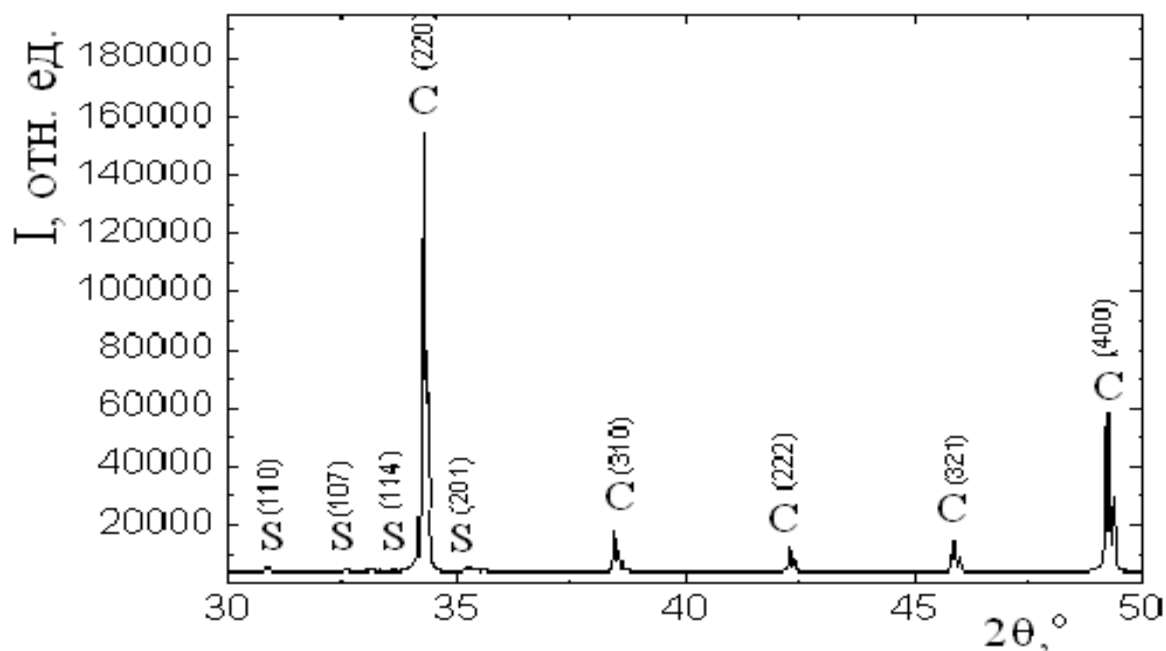


Рис. 62. Фрагмент рентгенограммы $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [A10].

На дифрактограмме композита $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$, снятой при комнатной температуре, рефлексы, относящиеся к оксидам железа или стронция, отсутствуют. На рис. 62 отмечены дифракционные отражения $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - (С) и очень слабые рефлексы, относящиеся к $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - (S).

Уточнение параметров решетки материала $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ проведено с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда для ССТО: $a = 7,404 \text{ \AA}$, пространственная группа симметрии $\text{Im}\bar{3}$, профильный R-фактор не превышает 4,48 %. Следует отметить несколько увеличенный параметр ячейки композита. В работе [173] параметр a имеет величину $7,391 \text{ \AA}$, а наши измерения на образцах ССТО приводят к значению $a = 7,392 \text{ \AA}$ [A9]. Некоторое увеличение параметров ячейки в композите $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, вероятно, связано с особенностями технологии приготовления композита - кристаллизацией ССТО на микрочастицах SFO. Поэтому во время синтеза не исключено появление дефектов разного рода.

Температурные зависимости намагниченности образцов $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и SFO исследованы с помощью многофункциональной системы PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне T от 4 до 300 К. На рис. 63 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ для $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, измеренная в магнитном поле напряженностью $H = 1000 \text{ Э}$.

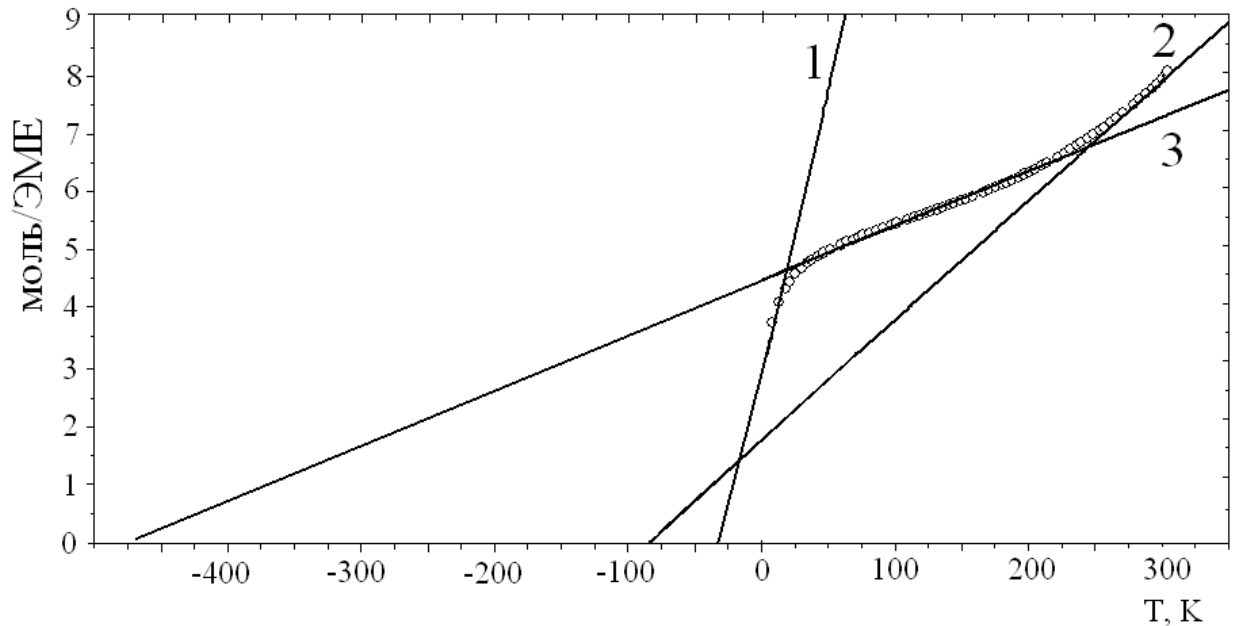


Рис. 63. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ для $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, измеренная при $H = 1000 \text{ Э}$ [A10].

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$, измеренная при $H = 1000 \text{ Э}$, описывается тремя линейными участками (1, 2, 3), подчиняющимися закону Кюри $\chi^{-1} = C^{-1}(T - \theta_{CW})$ с различными значениями константы C и температуры Кюри-Вейсса θ_{CW} . Значения констант C , θ_{CW} для трех участков и экспериментальные значения эффективного магнитного момента приведены в таблице 7.

Форма температурной зависимости $1/\chi$ для SFO и соответствующие значения намагниченности, а также температура Кюри - Вейсса согласуются с данными различных исследователей [220-222]. В ходе представленной температурной зависимости при температурах, равных примерно 25 К и 220 К, наблюдаются изломы. Магнитная восприимчивость композита равна сумме трех составляющих: от ферромагнитного 5 % SFO, которая почти не изменяется ниже 46 К, где спиновые подрешетки ионов железа полностью упорядочены, от подсистемы ССТО, расположенной «вдали» от SFO, и от парамагнитной пограничной области SFO/ССТО.

Таблица 7. Параметры уточнения температурной зависимости магнитной восприимчивости композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в соответствии с законом Кюри - Вейсса $\chi^{-1} = C^{-1}(T - \theta_{CW})$ [A10]

Температурные интервалы	C , К·CGCM/mol.	θ_{CW} , К	μ_{eff} (в μ_B)
1 ($T < 25$ К)	10	-27	8,94
2 ($25 < T < 220$ К)	107	-470	29,26
3 ($T > 220$ К)	49	-80	19,79

Увеличение намагниченности при $T < 25$ К связано с поведением парамагнитной области границы раздела кристаллитов SFO/ССТО. При $T = 25$ К в композите $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ также происходит антиферромагнитное упорядочение в подсистеме ССТО, что согласуется с литературными данными [218, 219]. Изменение хода температурной зависимости $1/\chi$ ниже 220 К приблизительно соответствует температуре, при которой происходит разделение линий в спектре магнитного резонанса данного композита. Некоторые детали этого разделения линий рассмотрены ниже. Температуры Кюри - Вейсса определены по точке пересечения продолжения экспериментального графика $1/\chi$ с абсциссой. Температуры имеют отрицательное значение и составляют $\theta_1 = -27$ К, $\theta_2 = -470$ К, $\theta_3 = -80$ К. Температура Кюри - Вейсса $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в интервале T от 200 до 300 К равна -80 К.

Эффективный экспериментальный магнитный момент в каждом температурном диапазоне оценивался по формуле [145] $\mu_{eff} = \sqrt{3k_B C/N_A}$, где C - постоянная Кюри, k_B - постоянная Больцмана, N_A - число Авогадро. Отметим, что эффективный магнитный момент меняется в зависимости от температурного диапазона.

Оценка сравнения расчетного и экспериментального эффективного парамагнитного момента спинов ионов железа и меди μ_{eff} проведена согласно выражению для расчетного момента $\mu_{\text{eff}}^2 = (1 - x_m)\mu_{\text{Fe}}^2 + x_m\mu_{\text{Cu}}^2$, где x_m - массовая доля меди в образце. Для гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ магнитным ионом является Fe^{3+} , со спином $S=5/2$, находящийся в октаэдрическом поле, фактор Ланде для этого иона $g \approx 2$. Расчетное значение эффективного магнитного момента для каждого иона в области температур от 200 до 300 К определяется следующим выражением: $\mu = \sqrt{Z \cdot S(S+1)} \cdot g \cdot \mu_B$, где Z - число ионов со спином S в химической формуле, для SFO $Z_{\text{Fe}}=12$, $g_{\text{Fe}} \approx 2$, для ССТО $Z_{\text{Cu}}=3$, $g_{\text{Cu}} \approx 2,15$, $\mu_{\text{eff}} = 5,56\mu_B$, $S_{\text{Cu}} = 1/2$. Рассчитанная величина эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 5,56\mu_B$ значительно меньше значения $19,79\mu_B$, полученного в эксперименте, в температурном диапазоне от 200 до 300 К. Скорее всего, это связано с поляризацией спинов ионов меди оболочки ССТО на границе SFO.

В композите при понижении температуры в интервале от 200 до 25 К из-за различных размеров гранул происходит постепенно фазовое расслоение на ферромагнитную часть SFO и парамагнитную оболочку ССТО. Ниже $T = 25$ К антиферромагнитные корреляции в оболочке ССТО становятся преобладающими. При температурах примерно 25 К и 220 К в ходе температурной зависимости наблюдаются изломы. Очевидно, что при $T = 25$ К в подсистеме ССТО композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ происходит антиферромагнитное упорядочение, и это согласуется с литературными данными [174]. Таким образом, магнитный отклик исследуемого композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в области температур от 200 до 300 К не является аддитивной суммой магнитных характеристик компонентов, а является результатом взаимодействия магнитных систем SFO и ССТО. В композите $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ферромагнитные

включения SFO намагничивают спины ионов меди на границе раздела SFO-ССТО.

Вопрос о физической природе обменного взаимодействия между спинами ионов меди и железа на границе ядро - оболочка остается открытым. Однозначно сказать о характере обменных взаимодействий между спинами на границе между ядром SFO и оболочкой ССТО довольно сложно. Следуя правилу Гуденафа – Канамори - Андерсена, можно утверждать, что величина и характер косвенного обменного взаимодействия (ферромагнитное или антиферромагнитное) зависят от взаимного расположения магнитных ионов и лигандов [223-226]. Магнитная структура гексаферрита стронция не проста. Согласно работам [216, 220, 221], в гексаферрите стронция спины ионов железа Fe^{3+} в позициях 2a, 2b, 12k упорядочиваются ферромагнитно в одном направлении, а в позициях $4f_1$, $4f_2$ - в противоположном направлении, ионы Fe^{3+} в позициях 12k, 2a и $4f_2$ находятся в октаэдре, в $4f_1$ - в тетраэдре, а 2b - в пирамиде, рис. 64. Поскольку окружение ионов железа может быть различно в переходной области между SFO и ССТО, постольку и характер обменного взаимодействия ионов железа с ионами меди в ССТО и на границах может быть различен. Ярким примером того, как меняется характер и величина обменных взаимодействий между спинами Fe^{3+} и Cu^{2+} , является мультиферроик $YBaCuFeO_5$ [227]. Ионы железа и меди в этом соединении окружены ионами кислорода, которые формируют бипирамиды FeO_5 и CuO_5 , в температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдаются два фазовых перехода при температуре $T_{N1} \approx 440$ К и $T_{N2} \approx 200$ К. В работе [227] рассмотрены возможные варианты распределения ионов железа и меди в бипирамидах. Показано, что в зависимости от путей косвенного обменного взаимодействия между спинами ионов меди и железа значения обменного взаимодействия отличаются и по величине, и по знаку (см. таб. II из [227]).

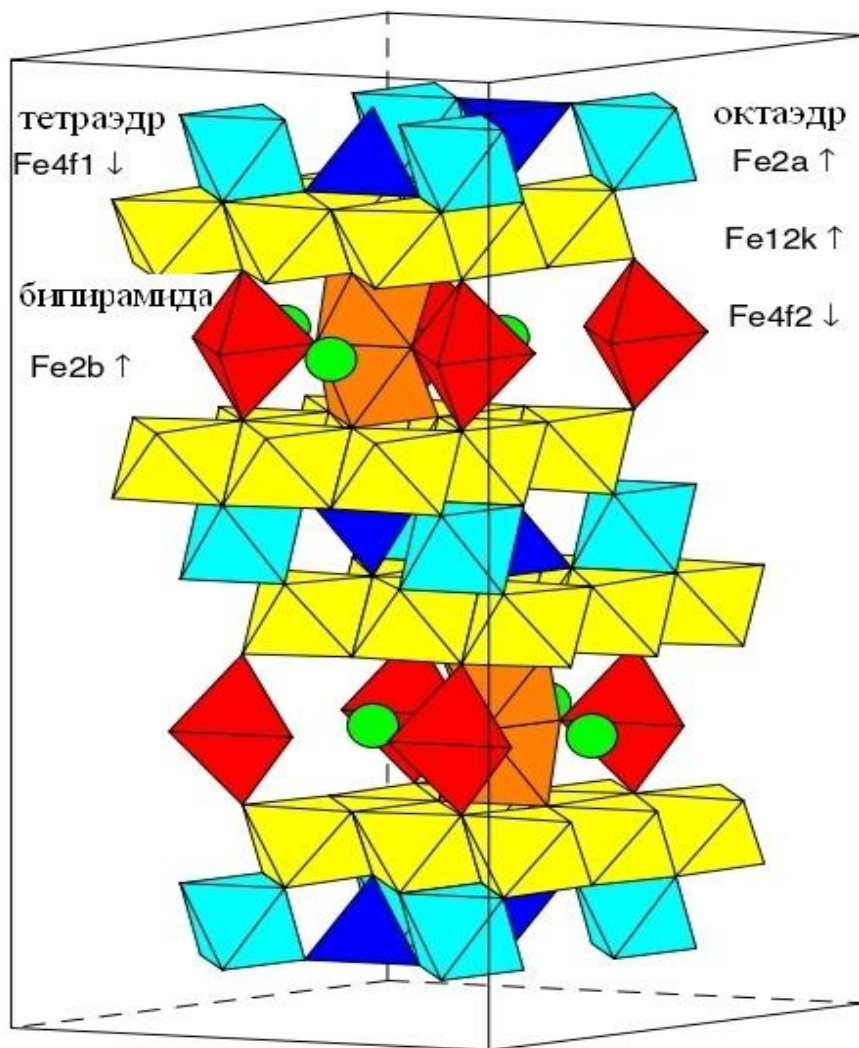


Рис. 64. Структура SFO в полиэдрах. Показаны позиции и направление спина ионов железа, кружки - ионы стронция в позиции 2d [219].

Спектры ЭПР при различных температурах для исследуемого композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (треугольники), а также его компонентов - SFO и ССТО, представлены на рис. 65. Зависимости резонансных значений магнитного поля, ширины и интенсивностей линий от температуры приведены на рис. 66. Для чистой керамики ССТО наблюдается одна узкая линия в области температур от 100 до 300 К. Ширина этой линии ЭПР имеет значение порядка 200 Э при комнатной температуре, что находится в согласии с работами [218, 219]. Температурная зависимость интегральной интенсивности линии магнитного резонанса $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (рис. 66, с) удовлетворительно аппроксимируется законом Кюри - Вейсса.

Вид спектра магнитного резонанса и его характеристики значительно изменяются в композите $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, рис. 65, 66. В отличие от ССТО, где ширина линии ЭПР при повышении температуры T убывает незначительно и составляет приблизительно 200 Э, ширина линии в $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с ростом температуры T уменьшается примерно в три раза от 1800 Э до 500 Э, см. рис. 66 (b). Это свидетельствует о значительном влиянии локальных магнитных полей, создаваемых частицами SFO. В композите $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ниже $T = 200$ К наблюдаются две линии: одна - парамагнитная, относящаяся к подсистеме ионов ССТО, а вторая – ферримагнитная, благодаря присутствию SFO. Максимум интегральной интенсивности линии ЭПР композита наблюдается при $T \approx 175$ К. При температурах от 200 К до 300 К линии магнитного резонанса объединяются в одну, что указывает на общность магнитного отклика композита. Большая часть SFO окружена ССТО и образует элементы срастания, а малая часть существует в виде исходной фазы, о чем свидетельствуют данные рентгенодифракционного анализа. От 25 К до 200 К в спектре магнитного резонанса наблюдаются две линии: одна в слабых полях относится к ферримагнитному SFO, а вторая - к компоненту $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, подмагниченному SFO. Важно отметить, что характер температурной зависимости положения линии ЭПР, ее ширины и интенсивности SFO изменяется вблизи $T = 200$ К (см. рис. 65).

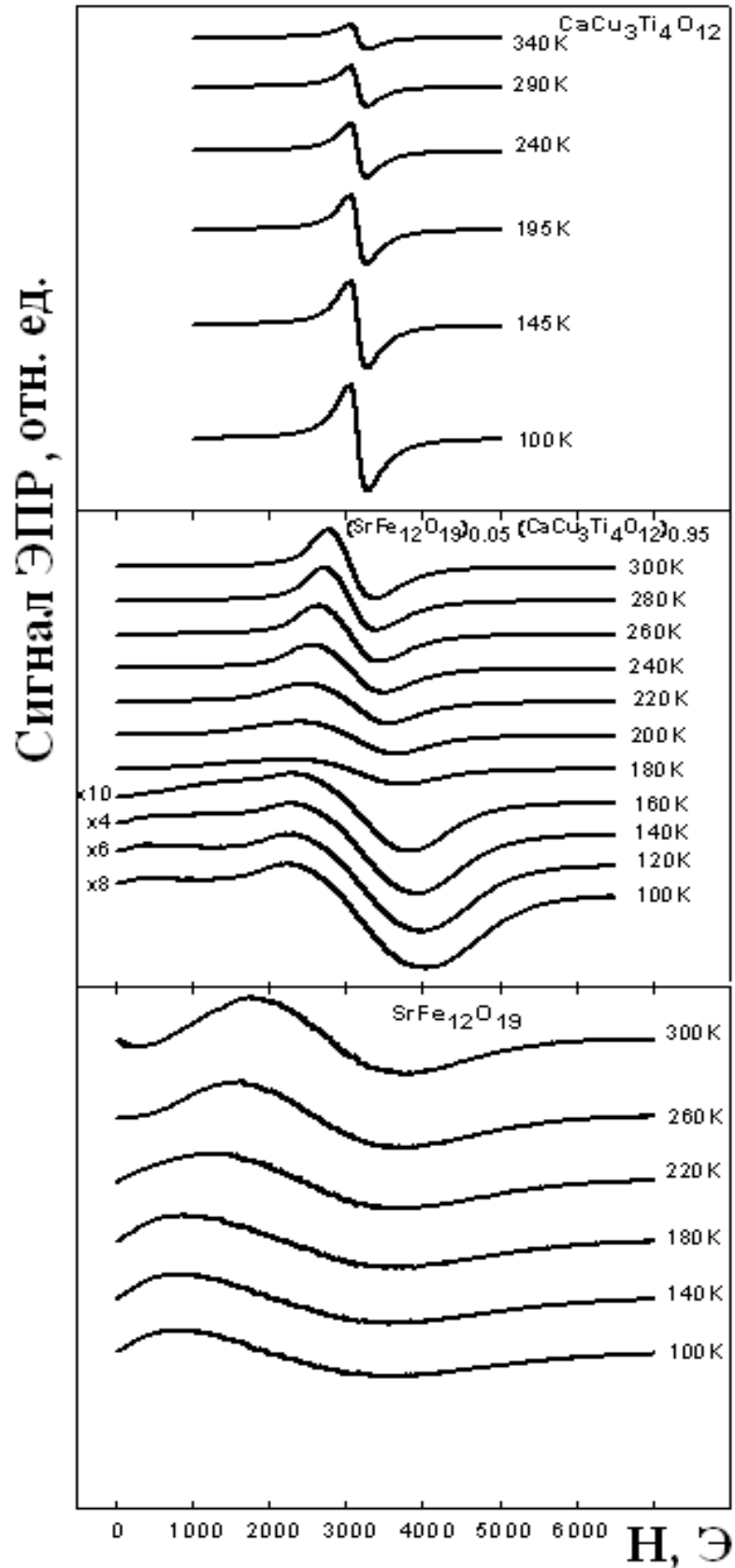


Рис. 65. Температурная эволюция спектров ЭПР для ССТО (верхняя часть), композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (средняя часть) и SFO (нижняя часть) [A10].

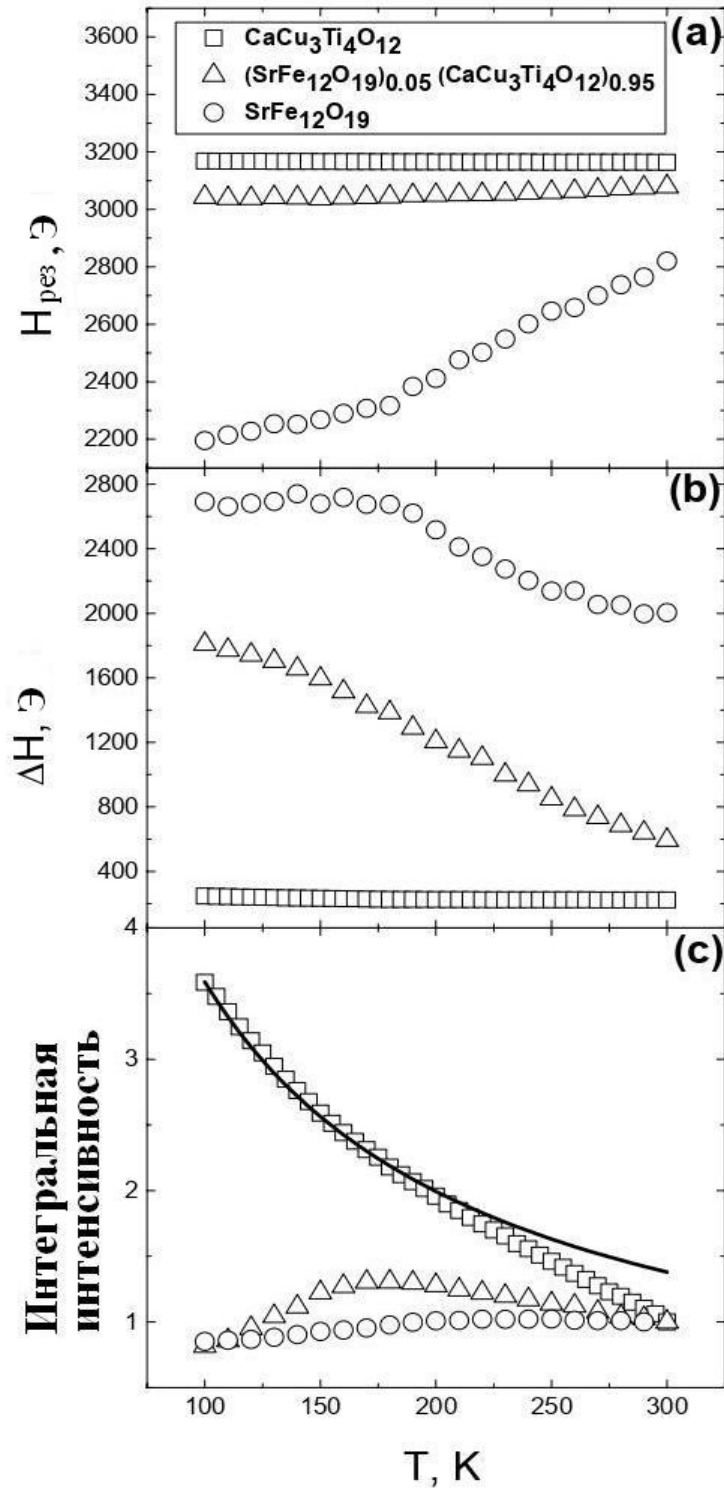


Рис. 66. Температурные зависимости (а) положения, (б) ширины и (с) интегральной интенсивности линии магнитного резонанса в ССТО, SFO и композите $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Сплошная линия соответствует закону Кюри $\chi = \frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}}$. Данные нормированы на значение интенсивности

при $T = 300 \text{ К}$ [A10].

На рис. 67 представлены идеализированная схема частицы состава $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, а также виды спектров соединений ССТО, SFO и композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. В исследуемом композите при $T \approx 100$ К наблюдается наложение двух линий от SFO и уширенной от ССТО, однако еще нет объединения линий, которое наблюдается лишь при $T \approx 200$ К (см. рис. 65, 67).

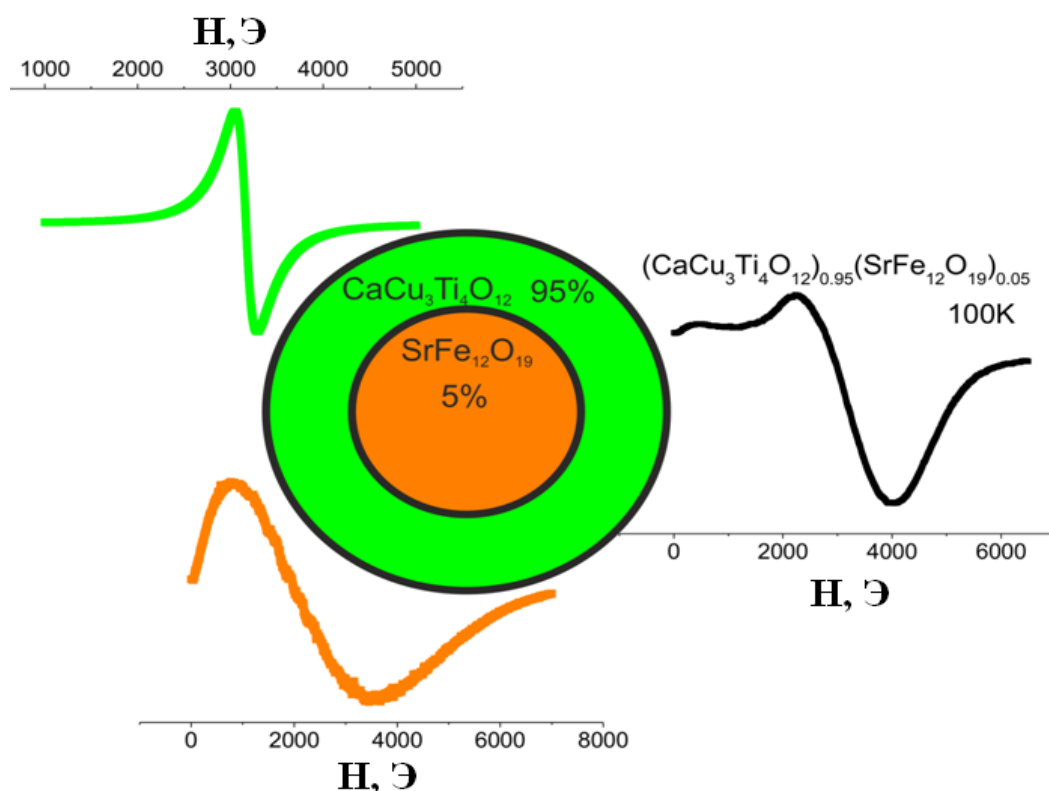


Рис. 67. Схематическое изображение фрагмента композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / 0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и сигналы ЭПР его компонентов [А10].

В температурной области от 300 К до 200 К влияние ферромагнетика SFO ядра на поведение оболочки ССТО проявляется особенно ярко. В композите $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ферромагнитное ядро SFO намагничивает спины ионов меди на границе раздела SFO - ССТО.

При понижении температуры от 200 К до 25 К, из-за различных размеров гранул происходит постепенно фазовое расслоение на ферромагнитное «ядро» SFO и парамагнитную «оболочку» ССТО. Ниже $T = 25$ К в оболочке ССТО наблюдается антиферромагнитное упорядочение.

Выводы по главе 5

В керамике ССТО после длительного отжига в низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости обнаружен эффект перехода к импедансу индуктивного типа, связанный с задержкой выхода носителей из ловушек захвата. В области низких частот от 10^{-3} до 10^{-2}) Гц такое поведение импеданса проявляется в эффекте отрицательной емкости.

Для синтезированного и исследованного композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при температурах от 200 К до 300 К линии магнитного резонанса объединяются в одну, что указывает на общность магнитного отклика композита. При этом экспериментальное значение эффективного магнитного момента композита не может быть представлено просто как сумма магнитных моментов компонентов. Магнитный отклик композита $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в области температур T от 200 до 300 К является результатом взаимодействия магнитных систем SFO и ССТО. В данном композите ферромагнитные включения SFO намагничивают спины ионов меди на границе раздела SFO - ССТО.

Изложенное в главе 5 составляет содержание четвертого и пятого научных положений.

Глава 6. Фазовые переходы сложных оксидов CdTiO_3 , PbHfO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита

В настоящей главе приведены результаты рентгеноструктурного исследования температурных фазовых переходов ряда синтезированных перовскитов и твердых растворов. Приведены и обсуждены экспериментальные результаты по фазовому переходу перовскит - ильменит в CdTiO_3 вследствие интенсивного силового воздействия со сдвигом, близкого по смыслу с известной «интенсивной пластической деформацией», а также по влиянию такого воздействия на структуры BaTiO_3 и PbTiO_3 .

6.1. Реконструктивные переходы CdTiO_3 ильменит - перовскит, перовскит - ильменит

Проявление сегнето- и антисегнетоэлектрических свойств оксидных систем напрямую связано с атомной структурой соединений [228-231]. Среди сегнетоактивных материалов лидирующие позиции занимают соединения со структурой типа перовскита. Наиболее известный перовскит - это титанат бария (BaTiO_3), давно нашедший широкое применение благодаря своим сегнетоэлектрическим, пьезоэлектрическим и другим важным свойствам [229]. Изучение структур и физических свойств титанатов, несмотря на относительную простоту их кристаллической структуры, продолжается до настоящего времени. Титанат кадмия (CdTiO_3) может кристаллизоваться в двух модификациях: ильменитовой и перовскитовой [228-231]. Рассматривая титанаты ATiO_3 с двухвалентным катионом А в двенадцатикратной координации, можно отметить некоторую закономерность. Эта закономерность видна из рис. 68, где ионы типа А для титанатов с общей формулой ATiO_3 расположены по возрастанию ионного радиуса, согласно данным [232]. При этом в качестве иона А могут выступать Ni, Mg, Co, Fe, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb или Ba. Кристаллические структуры с ионом А, меньшим, чем у иона Cd (ионный радиус $R_A = 0,96 \text{ \AA}$), имеют структуру ильменита

(FeTiO₃). Там, где радиус R_A больше R_A иона Cd, структура имеет перовскитовое строение (аналог CaTiO₃).

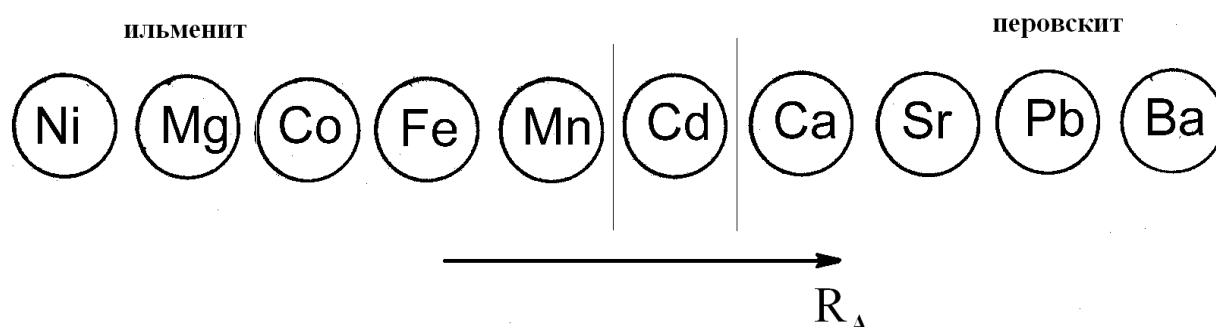


Рис. 68. Катионы А ряда титанатов $ATiO_3$. Показано направление увеличения ионного радиуса катиона R_A .

$CdTiO_3$ находится в некотором нестабильном состоянии, близком по смыслу к морфотропному переходу, вызванному размерами его катионов. Значение толеранс-фактора для титаната кадмия в перовскитовой фазе равно 0,83. Для ильменитовой фазы величина толеранс-фактора составляет 0,96, что находится вблизи границы существования структуры перовскита [229]. При нормальных условиях $CdTiO_3$ кристаллизуется в двух вариантах: перовскит и ильменит в зависимости от температуры синтеза. Причем второе состояние является, вероятно, метастабильным [228]. Ильменитовая фаза $CdTiO_3$ при $T > 1200$ К переходит в структуру типа перовскита [230, 231].

При фазовом переходе «ильменит - перовскит» изменяется координационное число иона кадмия с 6 на 12. Таким образом, соединение $CdTiO_3$ достаточно интересно с точки зрения управления фазовым состоянием. И если ильменит требует лишь отжига для фазового перехода, то каковы возможности перевести его обратно из перовскитовой фазы в ильменитовую?

Кадмийсодержащие кислородно-октаэдрические структуры часто проявляют физические свойства, интересные для практического применения. Например, $CdWO_4$ имеет ряд уникальных свойств и используется в качестве эффективного сцинтиллятора в детекторах рентгеновского и γ -излучений: на

атомных станциях, в рентгеновских томографах, при регистрации продуктов радиоактивного распада и других [233-235]. Интересными свойствами обладают и кадмий-содержащие пироксены: пирониобат кадмия $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - сегнетоэлектрик, а $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ имеет уникальный переход металл-изолятор [236, 237]. Ион кадмия в перовскитовых структурах CdTiO_3 , CdHfO_3 , CdSnO_3 расположен в позиции А. В соединении Pb_2CdWO_6 он находится в позициях как «А», так и «В». Следует отметить, что исследования кадмийсодержащих перовскитов и пироксенов с целью обнаружения в них спонтанной поляризации продолжаются. Согласно некоторым работам, CdHfO_3 и Pb_2CdWO_6 проявляют антисегнетоэлектрические свойства [229]. Известный и широко распространенный сегнетоактивный керамический материал на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) содержит в качестве одного из компонентов кадмовольфрамат свинца (Pb_2CdWO_6). Поэтому детальное исследование Cd-содержащих перовскитов - титаната кадмия и кадмовольфрамата свинца - является интересным с научной и практической точек зрения.

В работах Г.А. Смоленского Г. низкотемпературными исследованиями показано наличие спонтанной поляризации в перовскитовой фазе CdTiO_3 вблизи $T = 50 \text{ K}$ [238]. Можно заметить, что в настоящее время ильменитовые соединения, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, имеются лишь в небольшом числе. Причем в это число не входит ильменит CdTiO_3 . Из ильменитоподобных соединений известны лишь LiNbO_3 и LiTaO_3 как сегнетоэлектрики с высокой температурой Кюри T_C . Согласно литературным данным и результатам наших исследований, для перовскитовой фазы CdTiO_3 определена пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$, а параметры элементарной ячейки равны $a_p = c_p = 3,790 \text{ \AA}$, $b_p = 3,803 \text{ \AA}$ и $\beta_p = 91,10^\circ$ [239, 240, A12-A16]. Для ильменитовой фазы с симметрией $R\bar{3}c$ определены параметры ячейки $A_H = 5,240 \text{ \AA}$, $C_H = 14,838 \text{ \AA}$ [229-231, 239-241]. Схематическое строение ильменитовых и перовскитовых полиморфных структур CdTiO_3 показано на рис. 69, а и 69, б соответственно.

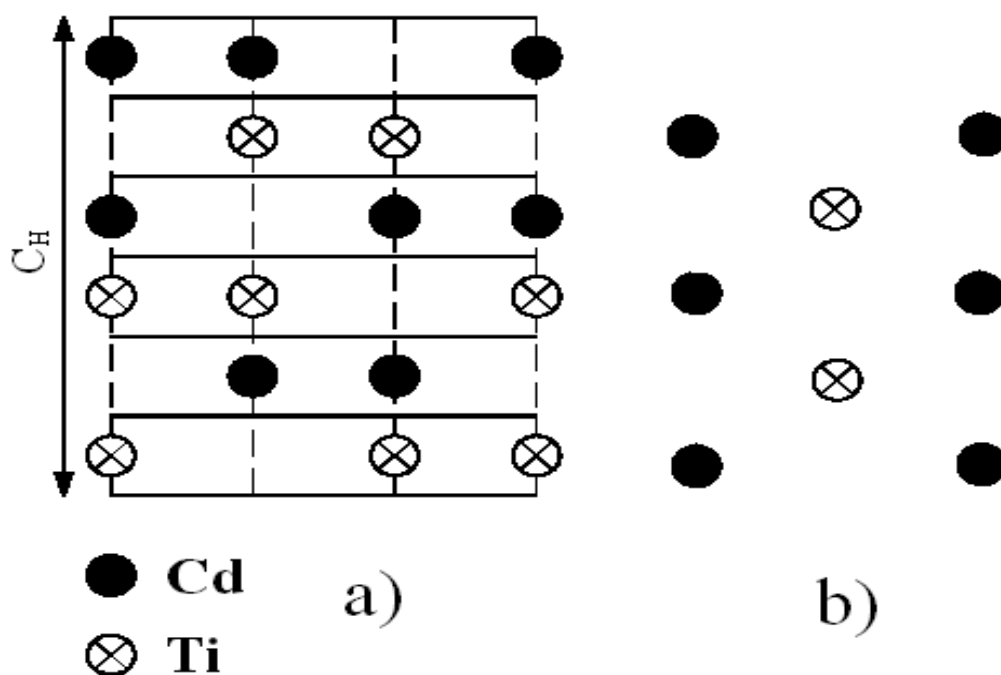
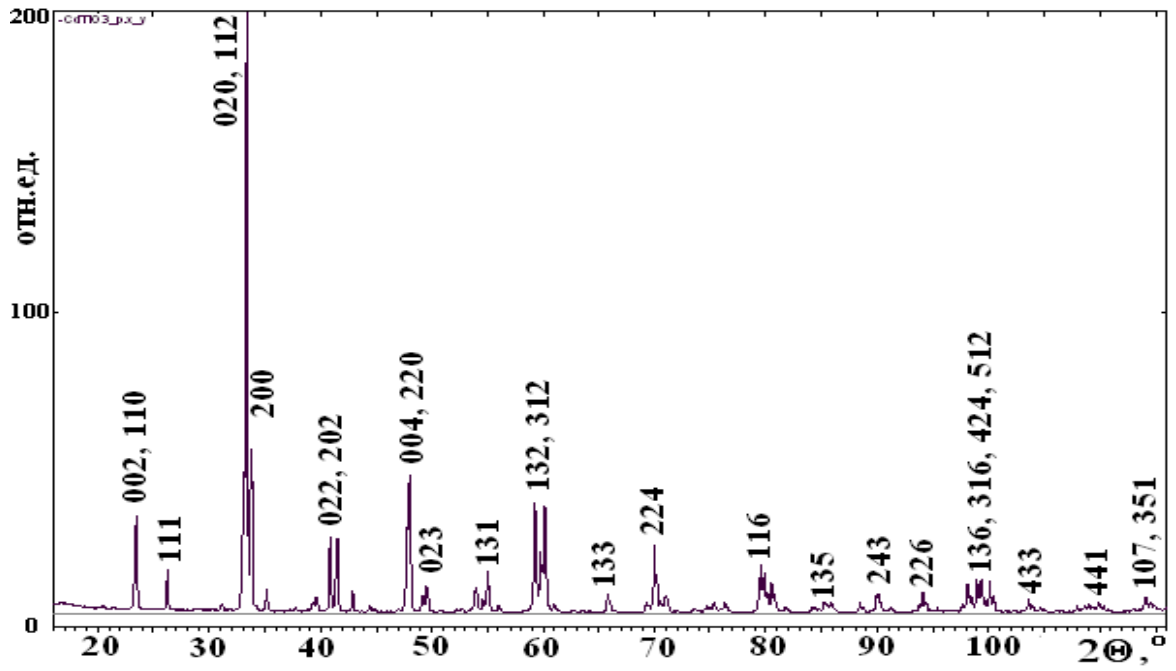


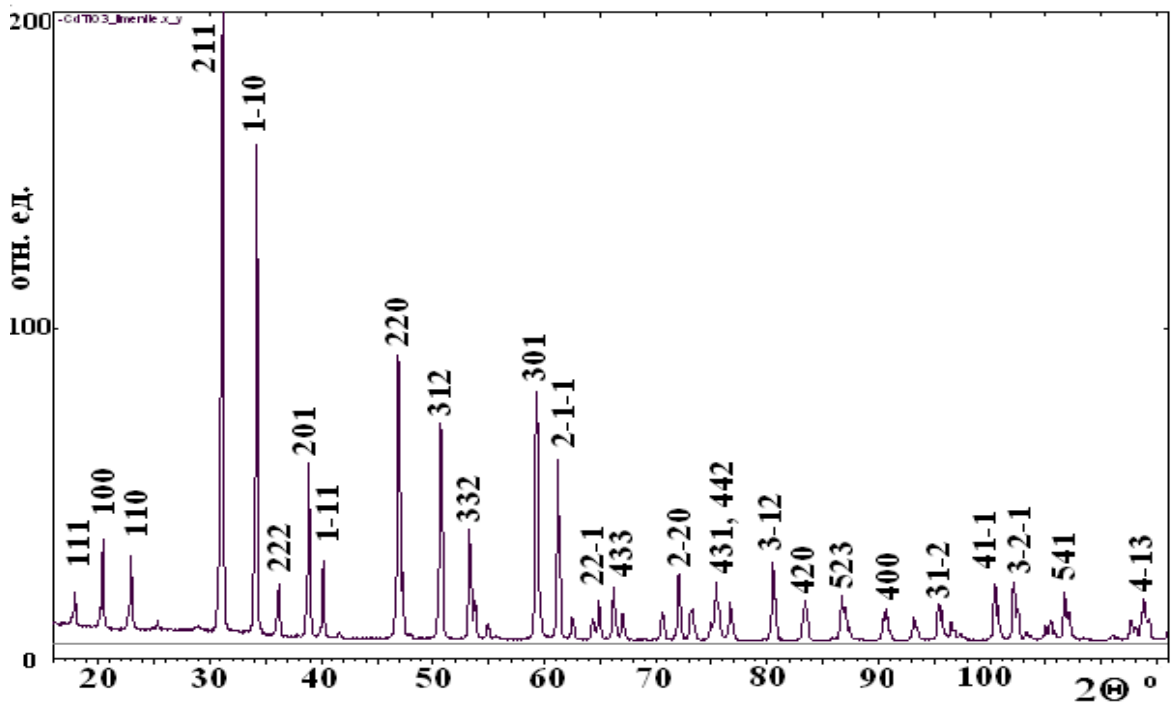
Рис. 69. Схематическое изображение структур ильменита и перовскита CdTiO_3 [229, 242, 243].

Различия структур, координация атомов в полиморфных структурах CdTiO_3 таковы, что перестройка их одной в другую без разрыва связей между атомами невозможна. Поворотами октаэдров, по утверждению А.М. Глазера, нельзя изменить атомное строение этих структур [39].

На рис. 70, а и б показаны экспериментальные дифракционные картины перовскитовой и ильменитовой фаз CdTiO_3 соответственно. Реконструктивный переход от ильменита к перовскиту в CdTiO_3 известен давно [231], однако этот фазовый переход не был изучен непосредственно при соответствующих температурах с помощью метода «in situ». Кроме того отсутствует кристаллохимическое описание такого фазового перехода. С энергетической точки зрения, перестройка любых структур связана с изменением энергии химических связей [242]. При этом самая основная часть энергии заключена в ближайшем атомном окружении, в первой координационной сфере. Энергии переходов в случае изменения первой и второй координационных сфер различаются на порядок.



a)



b)

Рис. 70. Дифракционные профили перовскитовой (а) и ильменитовой фазы CdTiO₃ (b).

Например, полиморфный переход кубического
объемноцентрированного α -CsCl в гранцентрированный β -CsCl

сопровождается изменением координационных чисел Cs и Cl от 8:8 до 6:6. Теплота этого перехода $Q = 1,8$ ккал/моль. Иной типичный пример - фазовый переход между альфа- и бета-кварцем, теплота этого перехода 0,15 ккал/моль. При этом меняется только вторая координационная сфера. Фазовый переход «ильменит-перовскит» сопровождается сменой координации для ионов Cd:Ti - с 6:6 до 12:6.

В наших работах методом «in situ» непосредственно на дифрактометре ДРОН-ЗМ в камере со стабилизацией температуры (точность 0,5 К) исследован процесс синтеза перовскита титаната кадмия. Исследовано зарождение ильменитовой фазы CdTiO_3 , ее развитие и трансформация в перовскитовую фазу CdTiO_3 [A12-A16]. Следует отметить, что рентгеноструктурные методы исследования процессов зарождения и структурообразования кристаллических фаз по своей доступности, простоте и информативности стоят на первом месте. Электронно-микроскопические, оптические и иные методы анализа атомной структуры вещества являются дополняющими в задачах выяснения механизмов структурообразования и фазовых переходов в кристаллических веществах.

Для исследования процессов зарождения и кристаллизации различных фаз титаната кадмия стехиометрическая смесь CdTiO_3 (использованы оксид титана и оксид кадмия) была помещена в камеру на дифрактометре и изучалась до температур примерно 1200 °С. Интересно отметить наличие кислородно-октаэдрических каркасов в структуре TiO_2 (рутила), что, возможно, облегчает процесс синтеза октаэдрических структур. Элементный состав смеси и синтезированного CdTiO_3 контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа. На рис. 71 показаны рентгенограммы некоторых этапов синтеза (по температуре) перовскитовой фазы CdTiO_3 . Диапазон углов 2θ определен таким образом, чтобы одновременно можно было наблюдать как отражения начальных компонентов, так и двух фаз, рождающихся в процессе трансформаций. Более подробно концентрационные изменения при фазовом переходе рассмотрены на рис. 72.

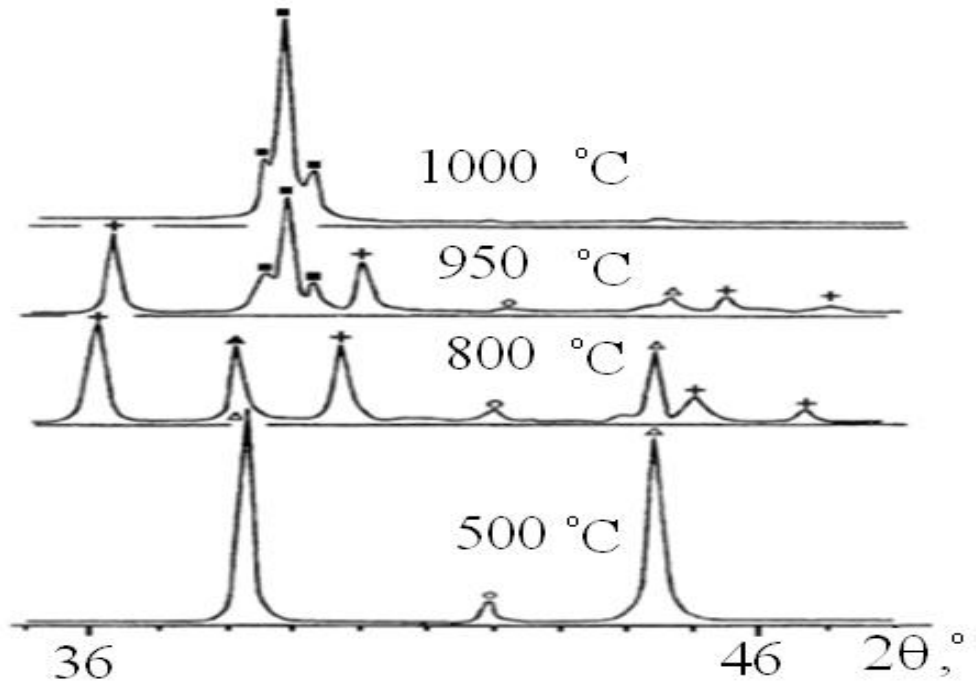


Рис. 71. Дифракционные картины в диапазоне углов 2θ от 35° до 48° для некоторых температур в процессе твердофазного синтеза титаната кадмия. Обозначены: Δ - CdO, \circ - TiO₂, + - CdTiO₃ со структурой ильменита, \blacksquare - CdTiO₃ - перовскит [A11].

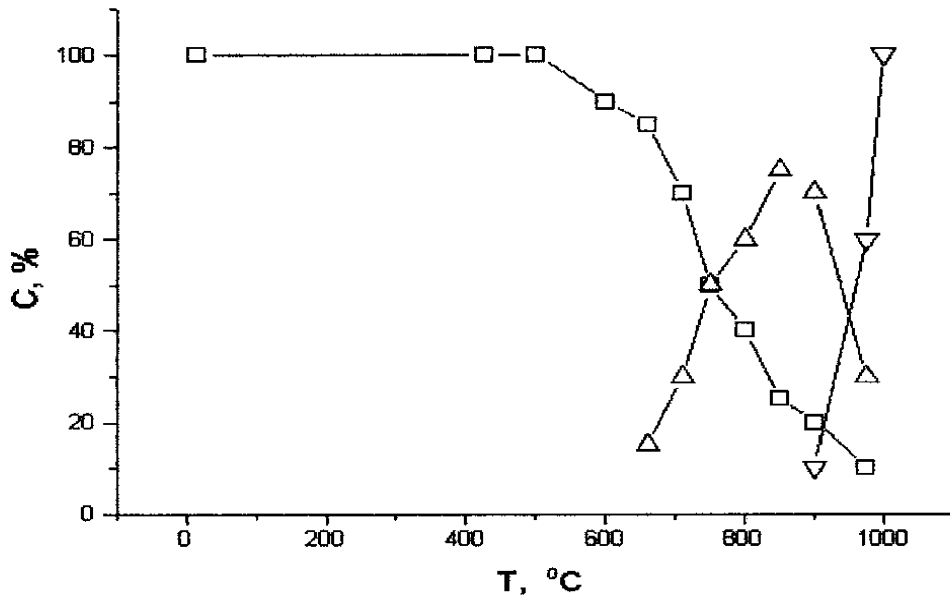


Рис. 72. Концентрационные фазовые изменения в процессе синтеза титаната кадмия. Обозначения: \square - (CdO+TiO₂), Δ - CdTiO₃ со структурой ильменита, ∇ - CdTiO₃ со структурой перовскита [A11].

Первый этап представляет собой зарождение ильменитовой фазы при T от 600 до 650 °С и ее существование в монофазном состоянии до 850 °С. Второй этап - сосуществование двух фаз титаната кадмия в области температур T от 850 до 950 °С. Третий этап - полное превращение ильменитовой фазы CdTiO_3 в перовскитовую в области T от 950 до 1000 °С. Для определения относительного содержания оксидов использовались величины интенсивности дифракционных максимумов. Рентгендифракционные профили были описаны полнопрофильной программой PowderCell. Это дало возможность выявлять концентрационные соотношения фаз с высокой точностью (5%).

Можно заметить, что как концентрации фаз, так и кинетические процессы при синтезе обычно описываются соотношением Аврами [243, 244]. Зависимости концентраций ильменитовой и перовскитовой фаз от температуры позволили определить эффективные энергии активации синтеза (E_{as}) для этих фаз; $E_{as} = 85,5$ ккал/моль (перовскитовая фаза), $E_{as} = 30,7$ ккал/моль (ильменитовая).

Ильменитовую структуру можно представить как ряды октаэдров, образованных ионами кислорода, с общими гранями. Октаэдрические пустоты титаната кадмия заполнены ионами кадмия и титана по такому же правилу, как в структуре FeTiO_3 : места между двумя слоями кислорода заняты Cd, между двумя следующими слоями заняты Ti, а между следующими слоями ионов кислорода - интерстиция: - Cd - слой ионов кислорода - Ti - слой ионов кислорода - вакансии - слой ионов кислорода-Ti и так далее [245, 246].

Параметры гексагональной ячейки A_H и C_H ильменитовой структуры CdTiO_3 после синтеза изменяются несколько необычно с увеличением температуры, рис. 73.

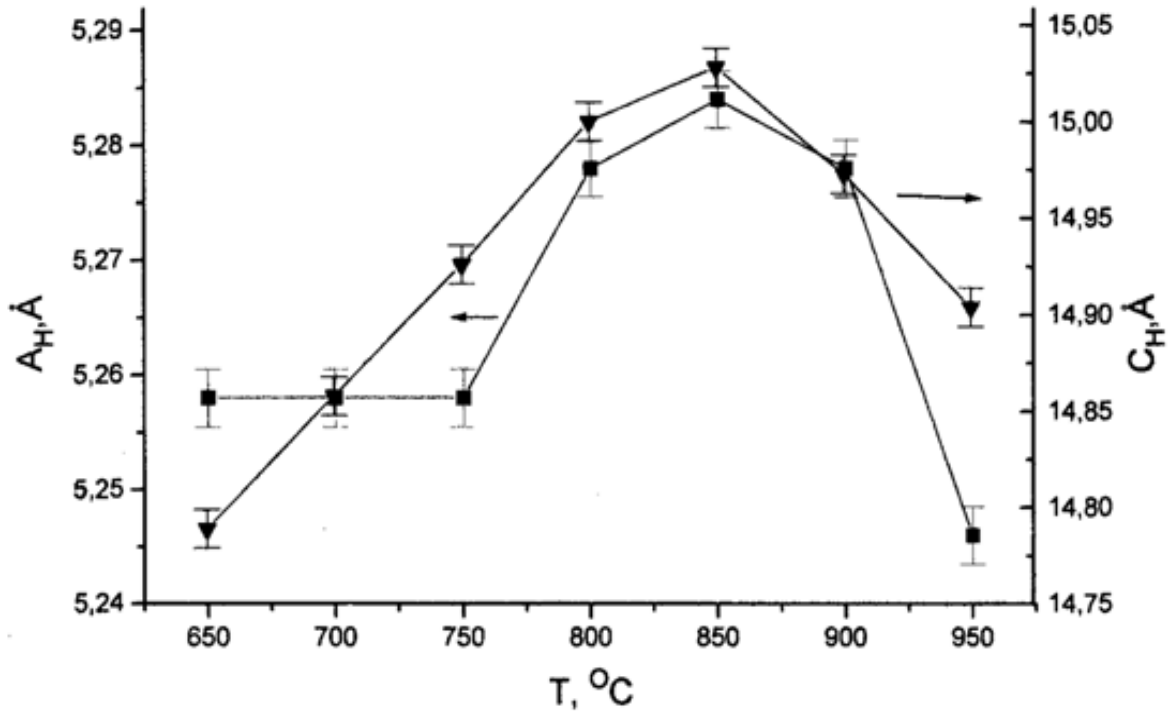


Рис. 73. Зависимость параметров гексагональной ячейки ильменитной фазы CdTiO_3 от температуры от начала зарождения ильменитовой фазы ($650\text{ }^\circ\text{C}$) до ее перехода в перовскитовую ($950\text{ }^\circ\text{C}$) [A14].

С увеличением температуры в интервале от 650 до $850\text{ }^\circ\text{C}$ параметры A_H и C_H увеличиваются. При этих температурах происходит зарождение и формирование кристаллической структуры ильменитовой фазы CdTiO_3 , как это следует из зависимостей, показанных на рис. 70 и рис. 71. Можно определить коэффициенты линейного теплового расширения для параметров ячейки в этом случае: A_H : $\alpha_1 = 24,6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, для C_H : $80,8 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Интересно отметить, что начиная с $850\text{ }^\circ\text{C}$ ячейка ильменитовой фазы резко сжимается, с коэффициентами, для A_H : $\alpha_2 = -72,4 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, для C_H : $\alpha_2 = -83,2 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Сжатие происходит до конца периода существования ильменитовой фазы. С точки зрения кристаллохимии, это можно пояснить так. Рассматривая слои ионов кислорода в гексагональной установке ильменитовой фазы, можно видеть, что перпендикулярно слоям и вдоль оси Z расположены ионы кадмия титана и интерстиции в центрах октаэдров. С этой точки зрения интересно выяснить особенности и степень устойчивости различных родственных

октаэдрических структур, таких как ильменит, перовскит и корунд, в представлении таких слоев ионов кислорода. Для этого в структурах и с кубической плотнейшей упаковкой (например, в структуре типа перовскита) можно рассматривать гексагональную ячейку с параметрами: $C_H = a_p + b_p + c_p$ и $A_H = c_p - b_p$; $B_H = b_p - a_p$ (a_p , b_p , c_p - параметры перовскитовой ячейки). Тогда слои атомов кислорода отстоят друг от друга на расстоянии $h = C_H/3$. Таким образом, при фазовом переходе из ильменитовой фазы в перовскитовую ионы кадмия уходят из позиций между слоями атомов кислорода и внедряются непосредственно в эти слои.

Параметры гексагональной ячейки $CdTiO_3$ в ильменитовой фазе при этом уменьшаются. В анионных слоях силы расталкивания частично компенсируются силами кулоновского притяжения катион-анион, Cd-O. При попадании ионов кадмия в слои ионов кислорода изменяется координационное число Cd с 6 на 12. Уменьшается межслоевое расстояние, для ильменитовой фазы $CdTiO_3$ величина $h = C_H/6 = 2,473 \text{ \AA}$, для перовскитовой: $h = 2,194 \text{ \AA}$.

Можно предположить, что если бы синтез титаната кадмия проходил под достаточным давлением, то формирование ильменитовой фазы было бы затруднено. Вероятно, сразу проходило бы формирование перовскитовой фазы. Также, учитывая возможность так называемого «химического давления», используя ионы меньшего радиуса, чем кадмий (А - магний, марганец, железо), можно было бы надеяться на формирование устойчивой ильменитной фазы твердых растворов типа $Cd_{1-x}A_xTiO_3$, где x от 0,05 до 0,95. Создание ильменитовых фаз твердых растворов, близких по структуре ниобату лития, могло бы увеличить число высокотемпературных сегнетоэлектриков.

Помимо величин коэффициента упаковки, вводя относительную величину K , которую можно назвать относительным параметром разрыхления, легко оценить степень «рыхлости» структур: $K = (h - h_0)/h_0$, где h_0 - это расстояние между слоями плотнейшей упаковки ионов кислорода, с

ионным радиусом $1,36 \text{ \AA}$, идеальной модельной структуры. Величина реального расстояния h рассчитывается по экспериментальным значениям C_H . На рис. 74 представлена диаграмма ($K, \langle R_{и} \rangle$), где $\langle R_{и} \rangle$ - средний ионный радиус, для некоторых «родственных» структур. Усредненный радиус иона для корундов и ильменитов определяется по формуле: $\langle R_{и} \rangle = (R_A + R_B + R_{it})/3$, где R_A - средний ионный радиус атома типа «А», R_B - средний ионный радиус атомов, находящихся между слоями плотнейших упаковок. В случае перовскитовых структур ABO_3 между слоями плотнейшей кубической упаковки находятся атомы типа «В» (Ti, Sn, Zr, Hf). В этих структурах атомы типа «А» находятся в слоях плотнейшей упаковки, R_{it} - радиус интерстиции, $R_{it} = (\sqrt{3}/2) \cdot h$ [245]. В структуре типа корунда для простых оксидов между слоями гексагональной упаковки находятся катионы Al, Fe, Cr, V. В ильменитовой структуре имеет место упорядоченное расположение атомов разного сорта вдоль оси Z_H . При нормальных условиях перовскитовая фаза $CdTiO_3$ ($a_p = c_p = 3,790 \text{ \AA}$, $b_p = 3,803 \text{ \AA}$, $\beta_p = 91,10^\circ$) обладает более плотной структурой, чем ильменитовая ($A_H = 5,240 \text{ \AA}$, $C_H = 14,838 \text{ \AA}$), коэффициенты упаковки соответственно равны 0,670 и 0,625. С увеличением среднего радиуса катионов расстояния h увеличиваются, особенно в ильменитовых структурах. Можно отметить критическое значение параметра разрыхления, т.е. наибольшего значения K : $K = 0,112$ для $CdTiO_3$ ильменитовой фазы, рис. 74. Для соединений использованы усредненные ионные радиусы катионов [232].

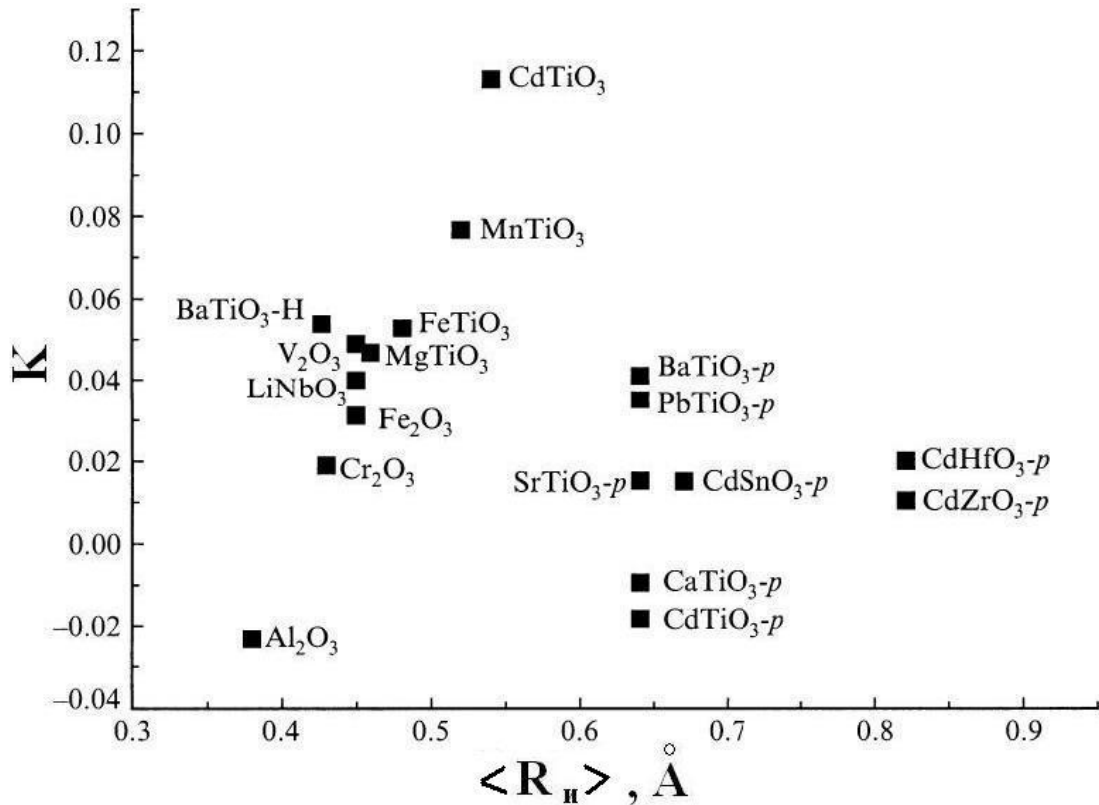


Рис. 74. Зависимости коэффициента разрыхления K от среднего ионного радиуса $\langle R_{II} \rangle$ для ряда перовскитов, корундов и ильменитов. Здесь BaTiO₃ - H - гексагональный титанат бария. Знак «р» указывает на перовскитовую фазу соединения [A13].

Это, вероятно, отражает тот факт, что легче всего осуществляется структурный переход ильменит - перовскит в CdTiO₃, а в случае FeTiO₃, MnTiO₃ и других ильменитов для осуществления такого перехода требуется не только высокая температура, но и значительные давления, о чем будет подробно сказано ниже. Зависимость коэффициента разрыхления можно представить в виде линейного соотношения, K от $\langle R_{II} \rangle$:

$$K = 0,55\langle R_{II} \rangle - 0,562 . \quad (21)$$

В наших экспериментах нормированные полуширины дифракционных отражений на их минимальное значение при 900°C ильменитовой фазы CdTiO₃, образующейся при $T = 650^\circ\text{C}$ (рис. 75), существенно уменьшаются с увеличением температуры.

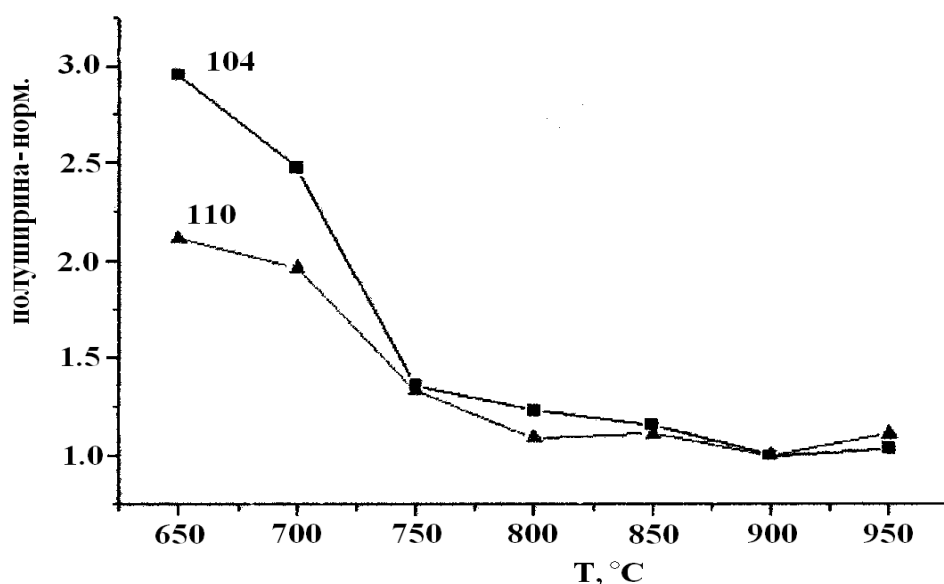


Рис. 75. Изменения величин нормированных полуширин дифракционных максимумов 104 и 110 титаната кадмия ильменитовой фазы с увеличением температуры.

Это свидетельствует о совершенствовании кристаллической структуры, уменьшении структурной микронеоднородности и увеличении размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), происходящем вплоть до температур перехода в перовскитовую фазу. Дальнейший рост ОКР и развитие блочной структуры CdTiO_3 при температуре выше 950°C приводят к реконструктивному фазовому переходу ильменитовой фазы в перовскитовую. В области температурного перехода ильменитовой фазы CdTiO_3 в перовскитовую полуширины отражений 104 и 110 (ильменитовая фаза) несколько возрастают.

Итак, высокая степень разупорядочения элементов, входящих в титанат кадмия в процессе синтеза при относительно невысоких температурах от 600 до 850°C , способствует формированию низкосимметричной структуры ильменитовой фазы CdTiO_3 . Значительные величины полуширин дифракционных максимумов показывают, что зарождающиеся кристаллы ильменитовой фазы имеют, согласно оценке по соотношению Селякова-Шеррера (см. формулу (8)), средний размер до 60 нм, и, вероятно, большое число дефектов различного рода. Повышение температуры приводит к росту

упорядочения атомов и к переходу к более высокосимметричной структуре - перовскитовой фазе CdTiO_3 . Переход сопровождается сначала увеличением параметров ячейки ильменитовой фазы, затем их уменьшением и ростом областей совершенства. Значения микронапряжений второго рода, связанные с деформацией нескольких кристаллитов, для ильменитовой фазы и для перовскитовой различаются на порядок: $\Delta d/d > 10^{-2}$ - для ильменитовой фазы, $\Delta d/d < 10^{-3}$ - для перовскитовой. Расчет микродеформаций проводился по известному соотношению $\Delta d/d = \beta/4\text{tg}\theta$. Наблюдаемые с помощью рентгеновской дифракции характеристики неупорядоченности - малые размеры областей совершенства - и наличие значительных микродеформаций свидетельствуют о том, что ильменитовая фаза существует при определенном атомном разупорядочении.

С кристаллохимической точки зрения, переход «ильменит - перовскит» в CdTiO_3 происходит путем внедрения атомов Cd в слои гексагональной плотнейшей упаковки ионов кислорода. При этом происходит смена координации атомов кадмия с шестикратной на двенадцатикратную, а также увеличивается коэффициент упаковки с 0,625 до 0,670 [A13].

6.2. Оптические и электрические свойства кристаллов и керамики CdTiO_3

Оптические свойства кристаллов CdTiO_3 изучены на поляризационном микроскопе МИН-8 и в Силезском университете на специальной установке, позволяющей измерять двулучепреломление [A28]. Рельеф травления кристаллов очень похож на 180-градусную структуру доменов, выявляемых путем травления в кристаллах BaTiO_3 , PbTiO_3 и других перовскитовых сегнетоэлектриках. Эти мелкие (размером около $2 \cdot 10^{-6}$ м) конфигурации ориентированы в двух взаимно перпендикулярных направлениях параллельно граням кристалла, рис. 76.

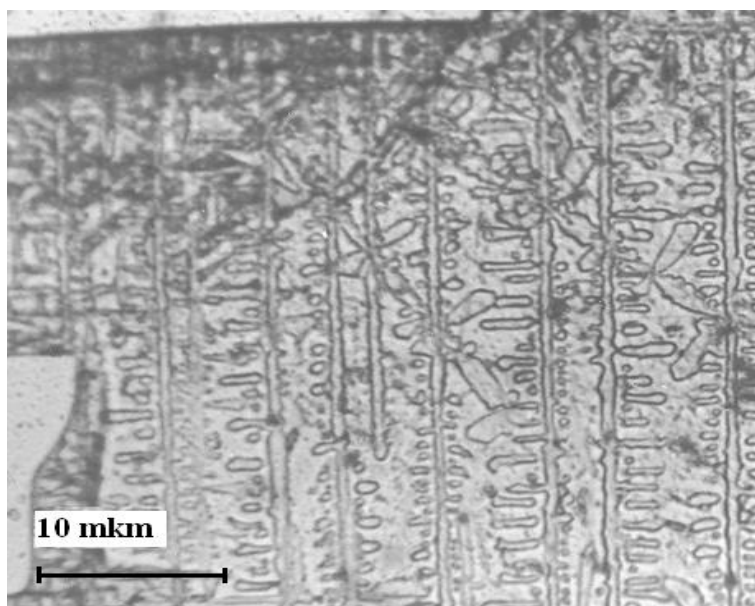


Рис. 76. Микрофотография кристаллов CdTiO_3 перовскитовой фазы [A12].

Образование подобных конфигураций в параэлектрической фазе перовскитовых кристаллов CdTiO_3 связано, скорее всего, с релаксацией внутренних механических напряжений в процессе фазового перехода «ильменит-перовскит» при синтезе кристаллов и наличием макродефектов - сколов, террас роста и включений [247].

Кристаллы CdTiO_3 имеют ромбическую симметрию и поэтому характеризуются показателями преломления n_A , n_B , n_C вдоль главных кристаллографических осей.

Исследованные пластинчатые кристаллы CdTiO_3 имеют в качестве нормали к поверхности кристаллографическое направление, как правило, $[010]$, что позволило определить двулучепреломление $\Delta n = n_A - n_C$. Температурная зависимость двулучепреломления Δn в перовскитовом кристалле CdTiO_3 показана на рис. 77. Можно обнаружить некоторый излом линии $\Delta n(T)$ при температуре $T = 230^\circ\text{C}$. Если для температур в диапазоне T от -200 до 200°C разность показателей преломления описывается как функция температуры $\Delta n(T) = 0,0276 - 1,79 \cdot 10^{-5}T$ ($^\circ\text{C}$), то в области T от 200 до 450°C справедливо соотношение $\Delta n(T) = 0,0266 - 1,13 \cdot 10^{-5}T$ ($^\circ\text{C}$).

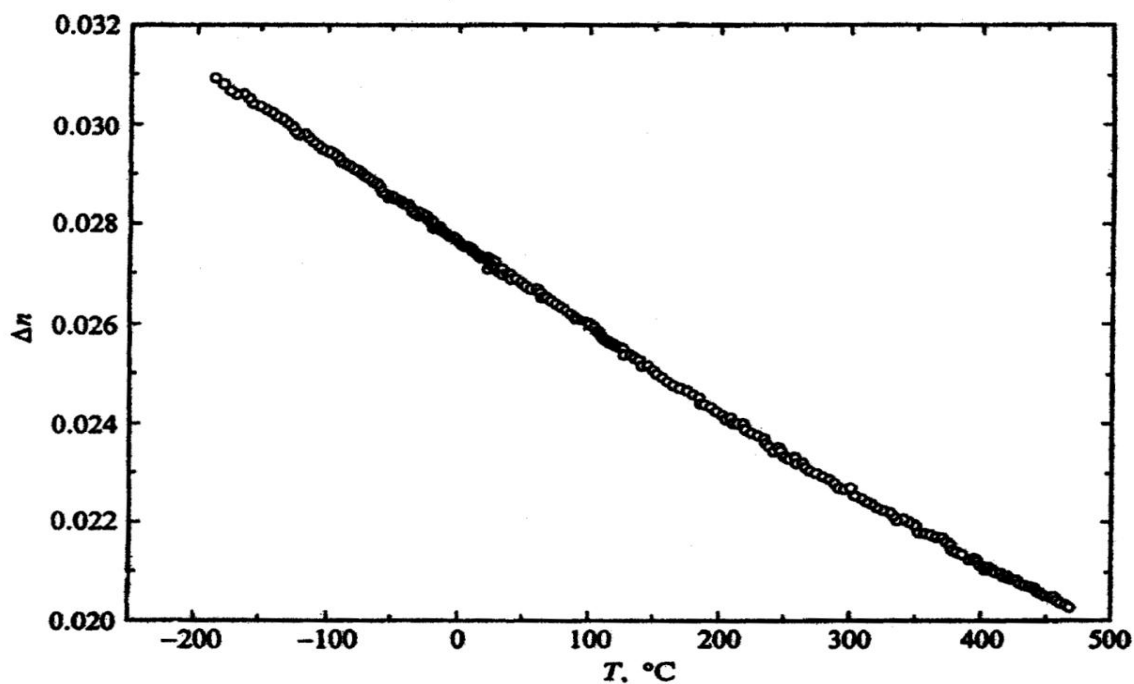


Рис. 77. Двухлучепреломление пластинок кристалла CdTiO_3 [A28].

На рис. 78 показана фотография кристалла CdTiO_3 ильменитовой фазы в поляризованном свете. На снимке видны микроскопические включения перовскитовой фазы.

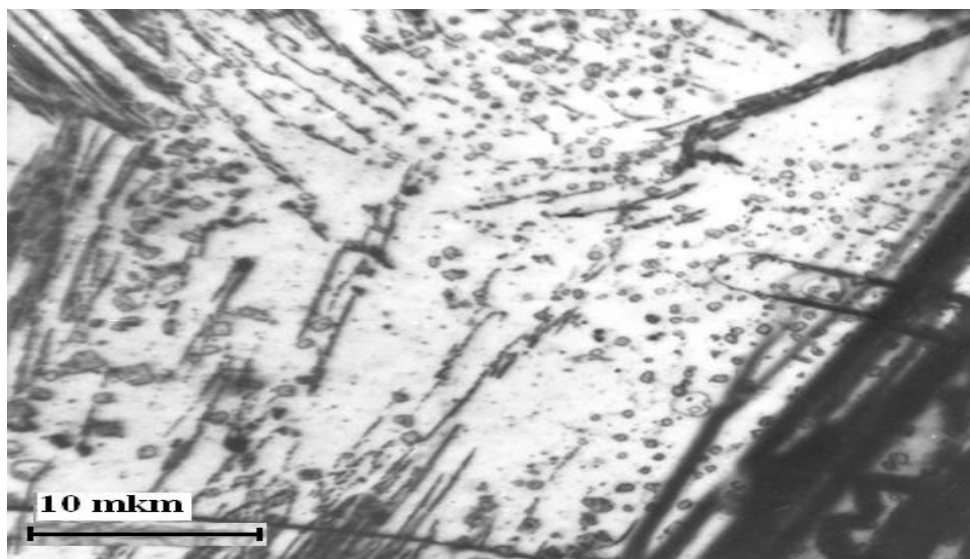


Рис. 78. Поверхность кристалла ильменитной фазы CdTiO_3 в поляризованном свете. Кристалл оптически отрицательный, одноосный.

Проведенные измерения температурных зависимостей проводимости « σ » для перовскита титаната кадмия выявляют наличие излома зависимости

$\ln \sigma$ от $1 / T$ при $T = 230^\circ\text{C}$ (или 503 K), (рис. 79), что коррелирует с результатами оптических измерений.

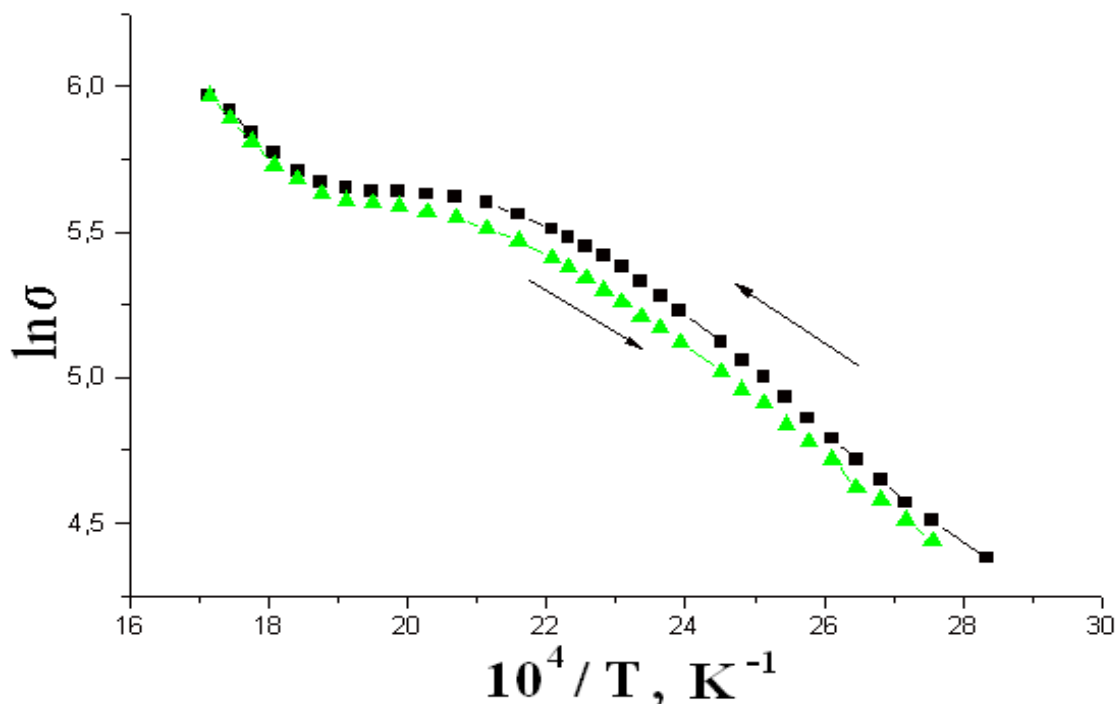


Рис. 79. Зависимость логарифма проводимости σ от обратной температуры $1 / T$ для монокристалла CdTiO_3 перовскитовой фазы [A14].

Стрелками показан прямой и обратный ход.

Появление некоторого гистерезиса в зависимости проводимости σ двойных оксидов от температуры T достаточно типично. Значения E_a различаются в различных областях температур: $0,751 \text{ эВ}$ (при T от 20 до 180°C); $0,079 \text{ эВ}$ (при T от 180 до 250°C); $0,776 \text{ эВ}$ (при T от 250 до 320°C). Вероятно, гистерезис связан с наличием в кристалле CdTiO_3 дефектов разного рода, которые оказывают достаточно существенное влияние на электрофизические свойства оксидов семейства перовскита [248].

В качестве проверки гипотезы о влиянии радиационных дефектов на структурное состояние перовскитовых кристаллов CdTiO_3 и возможности фазового перехода в ильменитовую фазу, кристаллические образцы были подвергнуты действию α - и γ -излучений с высокими энергиями как от радиоактивных источников, так и от ускорителей заряженных частиц. На

поверхностное структурное состояние кристалла CdTiO_3 перовскитовой фазы оказало влияние даже небольшая доза α -излучения от источника ^{239}Pu , а именно порядка 10^{13} α -частиц с энергией около 5 МэВ. Интенсивности дифракционных максимумов изменились, что показано в таблице 7.

Таблица 7. Интенсивности дифракционных максимумов кристалла CdTiO_3 после радиационного воздействия [А11].

Перовскитовые отражения			Сверхструктурные отражения		
НКЛ	I_0	I_r^*	$H_0K_0L_0$	I_0	I_r
222	420	350	122	30	170
422	40	40	322	16	20
622	1060	1040	522	40	40
822	230	160	722	88	88
244	50	40	144	280	280
444	50	40	344	18	15
266	400	380	544	45	44
466	90	90	744	43	97
288	10	10	166	345	320
022	390	380	366	217	240
044	1950	1150	566	185	185
066	240	80	188	540	520
088	750	90			
200	770	500			
400	2530	2160			
600	620	500			
800	1490	1320			

Примечание. I_0^* и I_r - скорости счета до и после радиационного воздействия соответственно (с^{-1}). Индексы дифракции обозначены следующим образом: НКЛ для перовскитовых, $H_0K_0L_0$ для сверхструктурных отражений.

Уменьшение интенсивностей основных перовскитовых дифракционных отражений в результате радиационного воздействия сопровождается как увеличением, так и уменьшением интенсивностей ряда сверхструктурных отражений. Вероятно, это связано с тем, что внесение даже малых концентраций радиационных дефектов типа смещения в кристалл CdTiO_3 приводит к увеличению антипараллельных смещений атомов (преимущественно атомов Cd, как наименее связанных в структуре CdTiO_3 [230]). Также можно отметить, что в результате облучения параметры перовскитовой ячейки увеличились: $a_p = 3,777 \text{ \AA}$, $b_p = 3,801 \text{ \AA}$ - до облучения, $a_p = 3,781 \text{ \AA}$, $b_p = 3,803 \text{ \AA}$ - после облучения.

Диэлектрические свойства кристалла претерпели некоторые изменения после гамма-облучения на бетатроне Б-25/30 (дозы и энергии: $E_\gamma = 23 \text{ МэВ}$, доза $\sim 10 \text{ Гр}$), рис. 80. Радиационные воздействия различными дозами проводились с целью изучения влияния радиационных дефектов на электрические свойства перовскитовой фазы CdTiO_3 , а также на «разрыхление» кристаллической структуры с целью инициирования обратного перехода «перовскит - ильменит». Энергия излучения достаточна для образования дефектов типа смещения ионов, так как энергия связи их в твердом теле около 1 эВ. Ниже в разделе 6.3 описаны результаты воздействия на кристаллы титаната кадмия еще больших поглощенных доз, порядка 10^4 Гр .

На рис. 80 можно видеть различия зависимостей диэлектрической проницаемости перовскитового кристалла CdTiO_3 , которые обусловлены радиационным воздействием с дозой порядка 10 Гр излучений высокой энергии.

Заметно, что сильная дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ проявляется в диапазоне частот f от 100 до 1000 Гц. Диэлектрическая проницаемость ϵ имеет высокие значения около $2 \cdot 10^4$ при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, без максимумов. Слабо выраженные максимумы ϵ присутствуют при $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ только в режиме нагрева кристалла.

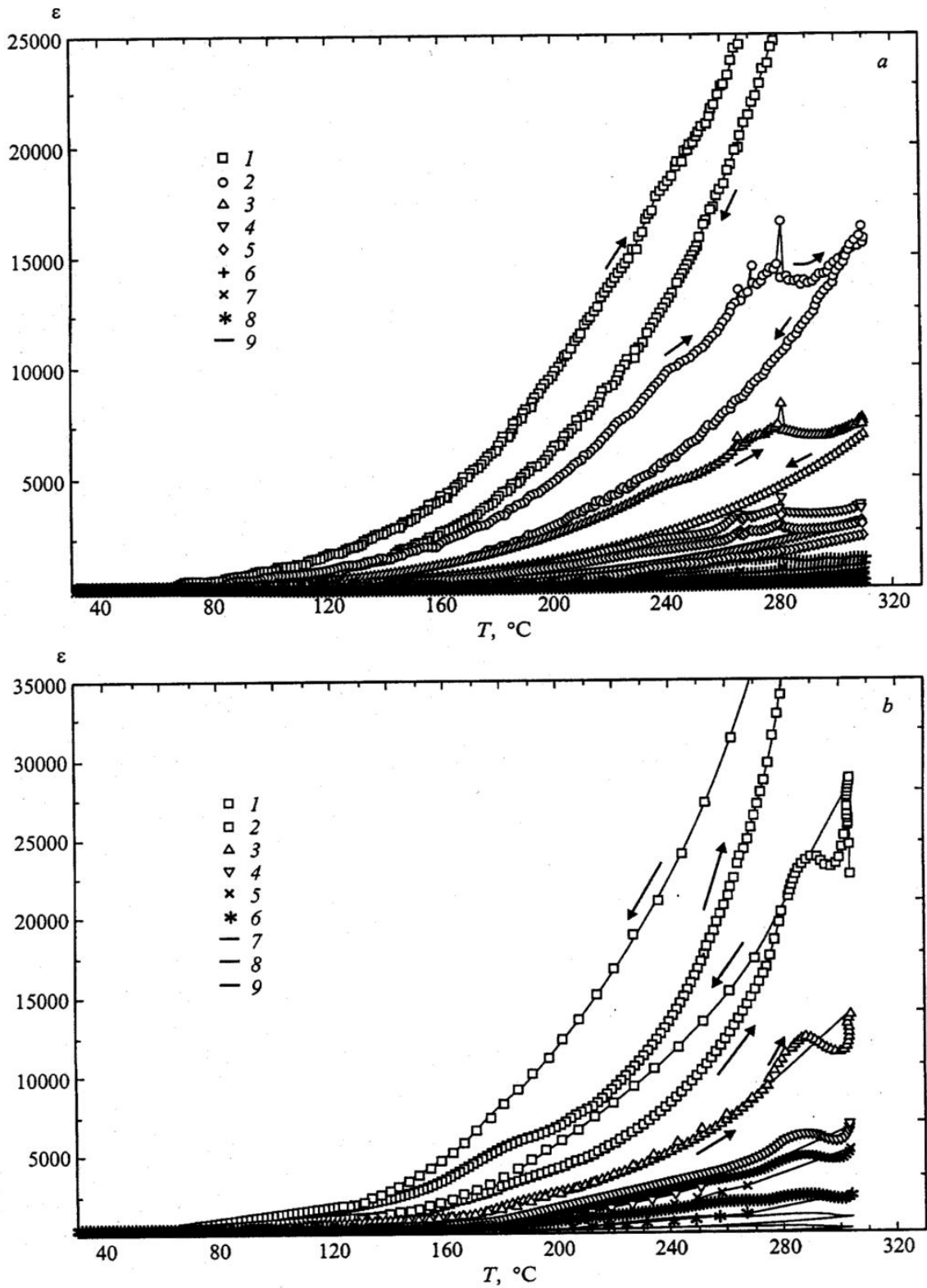


Рис. 80. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла CdTiO_3 перовскитовой фазы до (а) и после (б) γ -облучения (10 Гр) при различных частотах f (кГц): 1- 0,1; 2- 0,2; 3 - 0,4; 4- 0,8; 5 - 1; 6 - 2; 7 - 4; 8- 10; 9-20 кГц [А11].

По-видимому, эти аномалии объясняются наличием в кристаллической структуре CdTiO_3 дефектов (зарядовых ловушек), которые имеют значительные времена релаксации. Кривые температурных зависимостей ϵ необлученного кристалла CdTiO_3 на относительно низких частотах после нагрева при охлаждении смещаются в область высоких температур, а после радиационного воздействия - в область низких температур. Можно предполагать, что в случае необлученного кристалла при высоких температурах происходит отжиг ростовых дефектов кристалла.

Во втором случае (после облучения) в кристалле наряду с изменениями структуры, вызванными γ -излучением, создаются дополнительные дефекты, что может определять отмеченные выше особенности температурной зависимости $\epsilon(T)$.

6.3. Фазовый переход перовскит - ильменит в CdTiO_3

Частичная обратимость, принципиальная энантиотропность реконструктивного фазового перехода «перовскит-ильменит» CdTiO_3 , по-видимому, была впервые экспериментально показана в оригинальной работе Д. Либереца [249]. Однако в этой работе фазовый переход происходил лишь при $T = 500$ °С для ильменита CdTiO_3 , в процессе гидротермального синтеза этой структуры, и отражал упругие свойства ильменитовой структуры. При повышении и снижении внешнего давления на ильменитовую фазу CdTiO_3 методом рентгеновской дифракции «in situ» фиксировался частичный переход в перовскитовую фазу и обратно [249]. Для некоторых структур типа ильменита подобные исследования были проведены Е. Ито и Н. Росс [250, 251]. Под воздействием высоких давлений от 20 до 40 ГПа и температур (1300 К) наблюдались фазовые переходы ильменитовых фаз соединений MnGeO_3 , MgSiO_3 , MnTiO_3 в перовскитовые, а снижение давлений и температур сопровождалось обратными переходами.

В настоящей работе были предприняты попытки перевода из перовскитовой фазы в ильменитовую фазу титаната кадмия, как уже

отмечалось, с помощью воздействия достаточно большой дозы радиационного воздействия, имея в виду возможное разрыхление структуры [A11]. Температура эксперимента комнатная. В качестве источника гамма-излучения использован ускоритель электронов микротрон СТ. Поглощенная доза поликристаллическим образцом CdTiO_3 составила 10^4 Гр. Рентгеноструктурные исследования образца после облучения не показали фазового перехода в ильменитовую фазу. Однако увеличились параметры элементарной ячейки: $a_p = c_p$ от 3,802 Å до 3,811 Å, b_p от 3,821 Å до 3,826 Å, а также оказались подавленными некоторые сверхструктурные дифракционные максимумы. Эти данные свидетельствуют о некотором разрушении дальнего порядка из-за появления различного рода дефектов кристаллической структуры. Отметим, что радиационные воздействия в нашем случае имели почти полностью обратимый характер: после отжига при температуре $T_{\text{отж}} \approx 700$ °С параметры ячейки возвращались к прежним значениям.

С целью изучения возможности фазового перехода «перовскит-ильменит» мы использовали силовое воздействие в сочетании с кручением, для металлов такое воздействие называется интенсивной пластической деформацией [252, 253]. Известно, что при таких воздействиях, помимо измельчения кристаллитов, в образцы массивовно вносятся различного рода дефекты [252-254] - как точечные, так и дислокационные.

Использование такого рода механоактивации находит важное применение при модифицировании и даже управлении физическими свойствами керамических активных материалов [254]. При этом обработка, в зависимости от приложенного давления в процессе силового воздействия, например, индониобата свинца ($\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$) приводит к сильному изменению электрофизических свойств объекта, в частности, к увеличению спонтанной поляризации в несколько раз [254]. В работе [255] показано влияние такого интенсивного силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией на соотношение тетрагональной и ромбоэдрической фаз в

широко распространенном объекте - цирконате-титанате свинца - на структурные параметры кристаллической решетки и на диэлектрические свойства.

Для исследований влияния интенсивного силового воздействия на фазовые переходы перовскитов выбраны перовскитовые порошковые образцы BaTiO_3 , PbTiO_3 , CdTiO_3 . Два из них являются сегнетоэлектриками при комнатной температуре. До и после дозированного интенсивного силового воздействия в сочетании с кручением, было проведено рентгеноструктурное исследование этих соединений. Для этого использован дифрактометр ДРОН-3М с медным анодом [А16]. Для условной оценки воздействия мы использовали известный параметр сдвиговой деформации ξ [252, 253]. Он связан с углом вращения и радиусом наковальни следующим образом: $\xi = \ln(vr/d)$, где v - угол вращения в радианах, r - радиус наковальни Бриджмена, d - диаметр образца. Как показано в результате многочисленных экспериментов, структура образцов при интенсивном силовом воздействии изменяется как в центре, так и на периферии [252]. В наших условиях $\xi_1 = 6,4$ для двух оборотов пуансона, и $\xi_2 = 7,0$ для четырех оборотов. Направление вращения одной из наковален периодически изменялось. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа порошкового BaTiO_3 , обработанного интенсивным воздействием с кручением, после четырех оборотов пуансона структура оксида резко изменяется, рис. 81. Наблюдаются почти полный переход в высокосимметричную кубическую фазу, объем перовскитовой ячейки несколько увеличивается, как и полуширины дифракционных отражений (таблица 8). В обработанных образцах наблюдались признаки перехода в нанокристаллическое состояние: измельчение областей когерентного рассеяния, для одного из оксидов - появление отражений кубической фазы. Аналогичные результаты наблюдались в сегнетоэлектрическом оксиде BaTiO_3 с использованием различных методов измельчения уже давно, например, в работе [256].

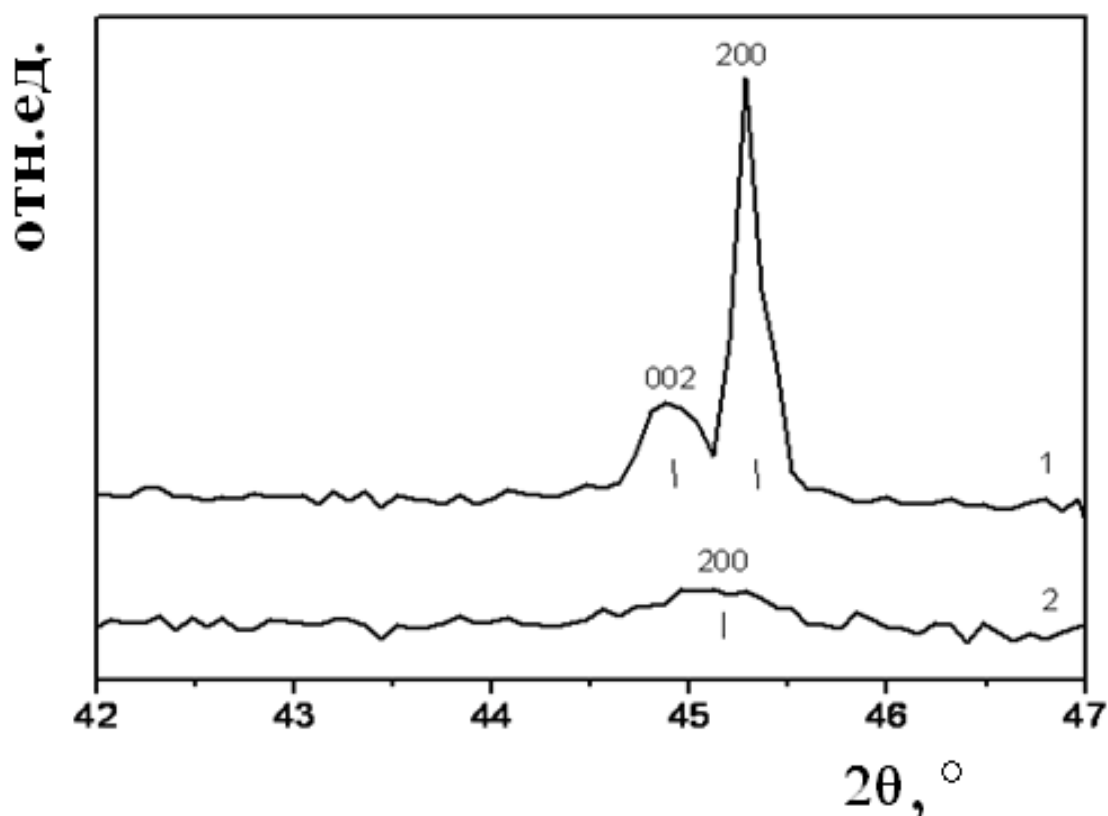


Рис. 81. Рентгеновская дифракция отражений 200 и 002 BaTiO₃ до интенсивного механического воздействия (1), и превращение их практически в одно отражение, 200, соответствующее кубической фазе [A16].

Как видно, использованный нами способ воздействия оказал весьма существенное влияние на структурные свойства BaTiO₃.

Иная ситуация наблюдается в структурном отношении с PbTiO₃ после силового воздействия с кручением, по сравнению с BaTiO₃. Предпринятое нами интенсивное силовое воздействие, типа пластической деформации, на порошковый образец PbTiO₃ оказалось недостаточным для его фазового перехода в кубическую фазу, рис.82. После интенсивного механического воздействия объем перовскитовой ячейки PbTiO₃ увеличивается, при этом степень тетрагональности ($c/a - 1$) уменьшается.

Таблица 8. Результаты воздействия интенсивного механической активации на BaTiO_3 , PbTiO_3 , CdTiO_3 [A16].

Образец	Число оборотов	Параметры перовскитовых ячеек			Объемы ячеек, Å^3	Полуширины дифракционных отражений	
		a, Å	c, Å			V_{002} , град	V_{200} , град
BaTiO_3	0	4.000(1)	4.034	64.54	0.37(5)	0.29	
	2	4.006	4.020	64.50	$\Sigma = 0.86$ *		
	4	4.016	4.016	64.77	0.69		
PbTiO_3	0	3.896	4.146	62.93	0.24	0.23	
	2	3.897	4.147	62.98	0.79	0.55	
	4	3.903	4.143	63.11	1.00	0.45	
CdTiO_3	Число оборотов	Параметры перовскитовых ячеек			Объемы ячеек, Å^3	Полуширины дифракционных отражений	
		a, Å	b, Å	β , град		V_{200} , град	V_{020} , град
	0	3.815	3.828	91.3	55.69	0.29	0.22
	2	3.805	3.818	91.2	55.26	0.30	0.34
	4	3.804	3.816	91.3	55.23	0.30	0.30

Примечание.

*) Здесь показана сумма полуширин почти неразрешимых отражений 002 и 200.

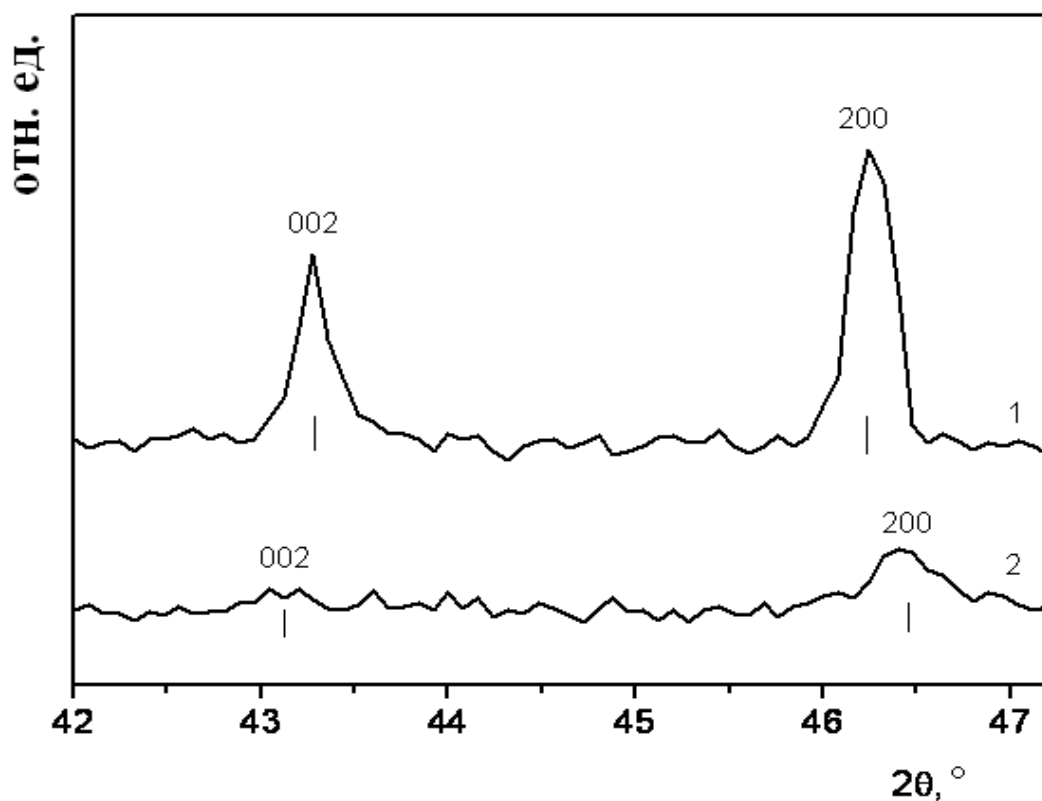


Рис. 82. Рентгеновская дифракция отражений 200 и 002 PbTiO_3 : 1- до интенсивного механического воздействия, 2 - после воздействия [A16].

Полуширины дифракционных отражений после воздействия увеличиваются, что свидетельствует об измельчении областей совершенства, ОКР. При одинаковом воздействии структура PbTiO_3 проявила большую устойчивость, по сравнению со структурой BaTiO_3 . Отметим, что температура перехода в параэлектрическую фазу из сегнетоэлектрической для PbTiO_3 значительно выше, чем для BaTiO_3 (около $500\text{ }^\circ\text{C}$ и $120\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно). Величина спонтанной поляризации P_s PbTiO_3 также значительно больше, чем у BaTiO_3 : например, при комнатной температуре P_s PbTiO_3 в три с лишним раза выше, чем у BaTiO_3 .

Результаты силового воздействия с кручением на поликристаллы CdTiO_3 резко отличаются от результатов в случае BaTiO_3 и PbTiO_3 . Фрагмент соответствующей дифракционной картины показан на рис. 83.

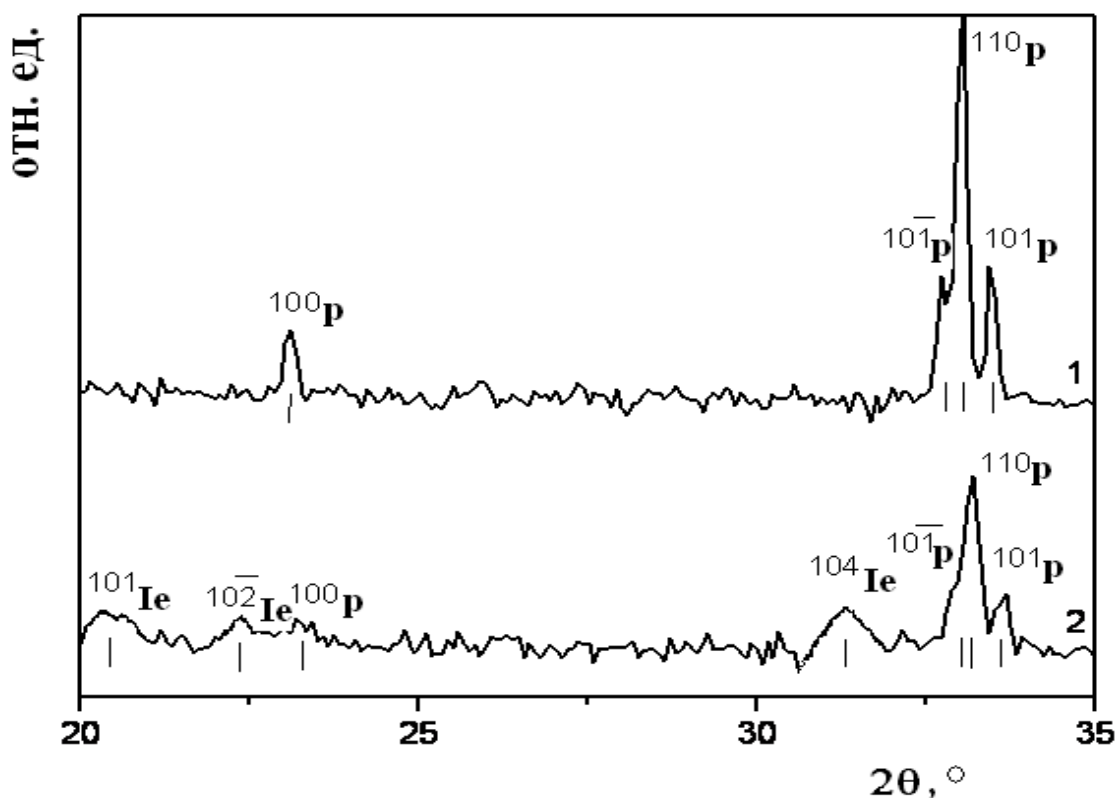


Рис. 83. Фрагменты рентгеновских дифракционных картин для CdTiO_3 : 1 - контрольный образец, 2 - после максимального силового воздействия с кручением, четыре оборота пуансона. Значки «I» и «P» соответствуют отражениям ильменитовой и перовскитовой фаз [A16].

Для CdTiO_3 не наблюдается фазового перехода в кубическую фазу, нет увеличения объема перовскитовой ячейки или резкого изменения ее параметров. Напротив, объем ячейки уменьшается после воздействия, и на дифракционной картине видны уширенные отражения, соответствующие ильменитовой фазе CdTiO_3 с кристаллитами субмикронных размеров. Вновь образовавшаяся ильменитовая фаза CdTiO_3 после интенсивного силового воздействия по типу ИПД, с кручением, имеет малые размеры областей совершенства, около 15 нм, и, по-видимому, высокую степень дефектности.

Таким образом, массивированное внесение дислокаций и иных структурных дефектов в кристаллическую структуру перовскита титаната кадмия приводит к частичному фазовому переходу $\text{CdTiO}_3(\text{P})$ в более рыхлую $\text{CdTiO}_3(\text{Ie})$. Оценка плотности дислокаций с помощью

рентгеноструктурного анализа дает величину порядка 10^{11} см⁻². После интенсивного воздействия с внешним давлением 0,5 ГПа на перовскитовую фазу поликристаллического CdTiO₃ на рентгенограммах образца, помимо уширенных перовскитовых отражений, наблюдались и дифракционные отражения, соответствующие ильменитовой фазе. Важно отметить близость электростатических энергий кристаллических структур перовскита и ильменита CdTiO₃. До настоящего времени упругий фазовый переход такого рода (перовскитовая фаза - ильменитовая фаза) наблюдался только при снятии давления при T = 500 °C в работе [249], а также в работе Н. Росс с сотрудниками [251] для ильменитовой фазы двойного оксида MnTiO₃. Следует отметить различие исходных состояний трех изученных оксидов - два из них (BaTiO₃ и PbTiO₃) находились в сегнетоэлектрической фазе, а CdTiO₃ в параэлектрической фазе. С целью подтверждения существования ильменитовой фазы в обработанных образцах CdTiO₃ был проведен отжиг таких образцов при 1000 °C в течение 3 ч, что привело к исчезновению ильменитовой фазы и возврату образца CdTiO₃ в исходную перовскитовую фазу.

6.4. Последовательность фазовых переходов неупорядоченных твердых растворов PbZr_{1-x}Hf_xO₃ в области температур от 293 до 573 К

Отметим, что неугасающий интерес к антисегнетоэлектрикам, с академической точки зрения, обусловлен в значительной мере сложными фазовыми диаграммами таких соединений [257, 258]. С точки зрения применения на практике, можно отметить, что электрические свойства некоторых таких составов, в частности PbHfO₃, делают эти соединения перспективными и для технического применения в качестве основного материала для конденсаторов [259]. Согласно литературным данным, гафнат свинца при температуре T = 300 К полностью изоструктурирен цирконату

свинца [260], традиционно считающимся одним из важнейших перовскитовых антисегнетоэлектриков.

PbZrO_3 давно служит основой для многочисленных твердых растворов типа ЦТС - цирконат-титанат свинца, имеющий конденсаторные и пьезоэлектрические свойства [152]. Можно отметить, что фазовые трансформации в BaTiO_3 , PbZrO_3 [152], PbTiO_3 , KNbO_3 хорошо известны и описаны в научной литературе [261-266]. В PbZrO_3 с повышением температуры орторомбическая (антисегнетоэлектрическая, АСЭ) фаза при 210°C переходит сначала в ромбоэдрическую (сегнетоэлектрическую, СЭ), а затем при 230°C - в кубическую параэлектрическую (ПЭ) фазу. Однако фаза PbHfO_3 выше 163°C и ниже 203°C до сих пор однозначно не определена. В различных работах эта фаза интерпретируется как орторомбическая [266], ромбоэдрическая [267], тетрагональная [268, 269]. Поэтому в настоящей работе уделено внимание и на фазовых переходах гафната свинца.

Известно также, что микроскопическая природа сегнетоэлектрического состояния BaTiO_3 [230, 265] определяется взаимодействием валентных электронных состояний. Атомы Ti ($3d^24s^2$) в октаэдрическом окружении ионов кислорода находятся в возбужденном состоянии $4d^34s$. Конфигурация d^3s соответствует система трех укороченных связей Ti с тремя ионами кислорода ближайшего окружения и одной свободной s -связи, то есть локальной ромбоэдрической симметрии. Аналогичная ситуация характерна и для Nb^{5+} в KNbO_3 . В PbTiO_3 и PbHfO_3 к особенностям состояний Ti (или Hf) в кислородных октаэдрах добавляются взаимодействия s - и p -состояний $6s^26p^2$ атомов Pb с p -состояниями ионов кислорода ближайшего окружения. Это приводит к тому, что связи Pb-O становятся неравноценными - ионы Pb смещаются по направлениям типа $[110]$ в идеальной перовскитовой ячейке. В частности, такие локальные смещения Pb обнаруживаются в $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [270, 271]. С этой точки зрения, низкотемпературные антисегнетоэлектрические фазы PbHfO_3 и PbZrO_3 (*Pbam*) являются результатом 180° -градусного упорядочения локальных

дипольных моментов с антиполярными смещениями ионов Рb по направлению типа [110] перовскитовых подъячеек. Согласно А.М. Глазеру, геометрическая интерпретация искажений структур может быть представлена как возникновение связанных поворотов кислородных октаэдров [39]. Однако, несмотря на многолетние разносторонние исследования сегнетоэлектриков со структурами типа перовскита, до настоящего времени остается нерешенной экспериментальная задача выяснения взаимосвязей между сегнетоэлектрическим (СЭ) и антисегнетоэлектрическим (АСЭ) состояниями, существующими в одном и том же материале при разных условиях. В частности, особенности фазовых переходов, протекающих в PbHfO_3 в области температур от комнатной до $T = 230^\circ\text{C}$, однозначно не определены. Анализ наиболее достоверных данных по структурным изменениям в антисегнетоэлектрике PbHfO_3 (таблица 9) показывает, что между АСЭ и параэлектрической (ПЭ) фазами существует переходная область. Авторы работ [266-269] приводят противоречивые результаты исследования структуры PbHfO_3 в некоторой переходной области при T от 163 до 203°C . Однако наличие сверхструктуры PbHfO_3 в указанном диапазоне температур не отрицается всеми исследователями. В ходе исследований в настоящей работе рассмотрен процесс фазовых превращений в PbHfO_3 в широком интервале температур T от 20 до 400°C . Приведены также результаты измерения диэлектрических параметров, которые позволяют судить о характере сегнетоактивной фазы (СЭ или АСЭ) в этом материале.

Образцы PbHfO_3 синтезированы из исходных оксидов PbO , HfO_2 . Температура обжига 850°C , длительность 3 ч. После перепрессовки образцы отжигались при 1100°C в течение 4 ч.

Таблица 9. Структура PbHfO_3 , согласно ряду источников, в диапазоне температур T от 167 до 230 °С.

Литература	Вид объекта, метод исследования	T , °С	Симметрия
Shirane and Pepinsky 1953, [268]	Поликристалл, рентгеновская дифракция	200	Псевдотетрагональная
Dernier, Remeika, 1975, [267]	Поликристалл, рентгеновская дифракция	177	Ромбоэдрическая
Леонтьев и др. 1984, [266]	Монокристалл, поликристалл, рентгеновская дифракция	172	Орторомбическая
Fujishita, Ishikawa, 2002, [269]	Поликристалл, синхротрон, рентгеновская дифракция	$167 < T < 207$	Тетрагональная

Полученная керамика тестировалась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа методом внутреннего стандарта с целью проверки заданных концентраций элементов Pb, Hf. Для диэлектрических измерений на образцы были нанесены электроды вжиганием серебра при температуре $T = 800$ °С. Рентгеноструктурное исследование образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-3М (Cu-K α -излучение, Ni-фильтр) с компьютерной регистрацией дифракционного профиля в режиме пошагового сканирования методом Брэгга-Брентано (θ - 2θ). Фрагмент рентгенограммы PbHfO_3 при комнатной температуре приведен на рис. 84.

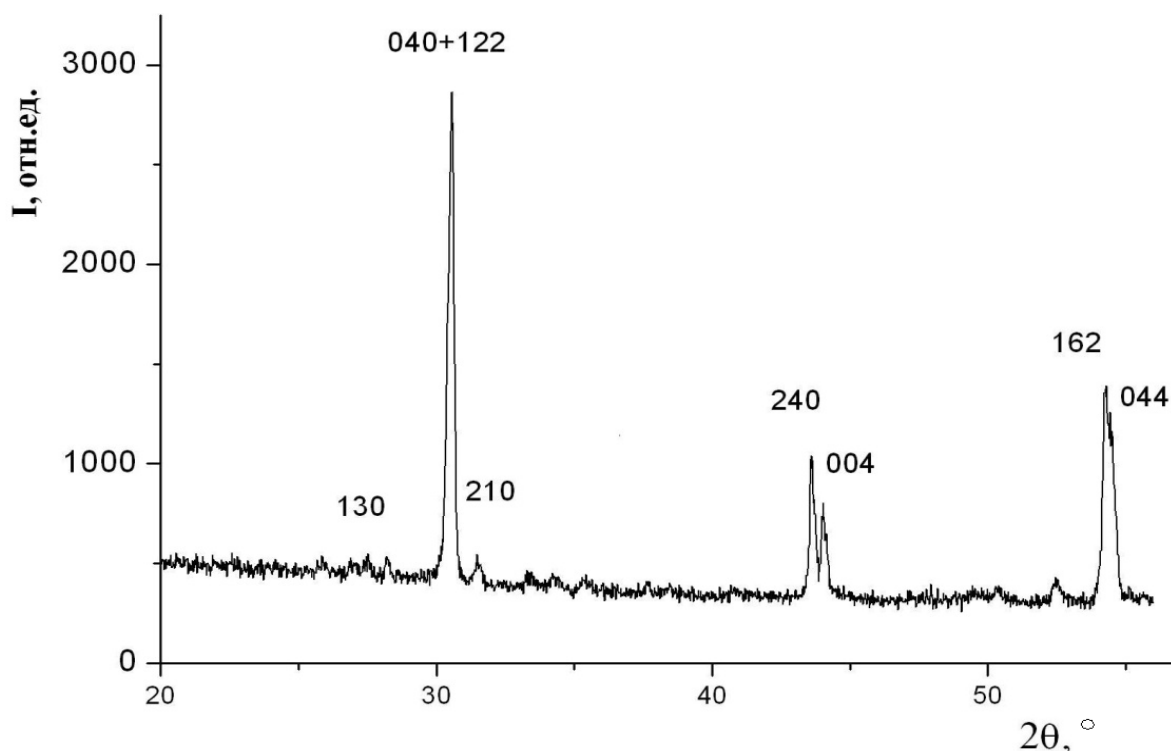


Рис. 84. Фрагмент рентгенограммы PbHfO_3 при комнатной температуре [A18].

Температурные съемки структурных изменений PbHfO_3 проведены в специальной приставке к рентгеновскому дифрактометру со стабилизацией температуры при каждой записи рентгendifракционного профиля не хуже, чем $\pm 0,5$ К. Наиболее подробно исследования проводились в интервале температур T от 150 до 250 °С, в котором и происходят основные изменения между АСЭ и ПЭ фазами PbHfO_3 . Исследования проведены как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения образца.

Наблюдаемые при комнатной температуре на рентгенограммах PbHfO_3 дифракционные отражения соответствуют известной орторомбической ячейке с пространственной группой симметрии $Pbam$ (O_1).

В области температур T от 150 до 180 °С проведенный анализ показал, что структура PbHfO_3 является орторомбической $C2mm$ (O_2) с параметрами $a = 5,856$, $b = 5,847$, $c = 4,126$ Å, подобной орторомбической фазе в BaTiO_3 при $T < 5^\circ\text{C}$. В процессе обработки также были использованы структурные

модели различных пространственных групп симметрии: $Pbam$, $Pm3m$, $R3m$ (и $R3c$), $P4mm$, $C4mm$.

Представленные на рис. 85 зависимости параметров перовскитовой ячейки $PbHfO_3$, а также среднего параметра ячейки (т.е. $\langle a \rangle = V_{\text{яч}}^{1/3}$) от температуры T позволяют сделать следующие выводы.

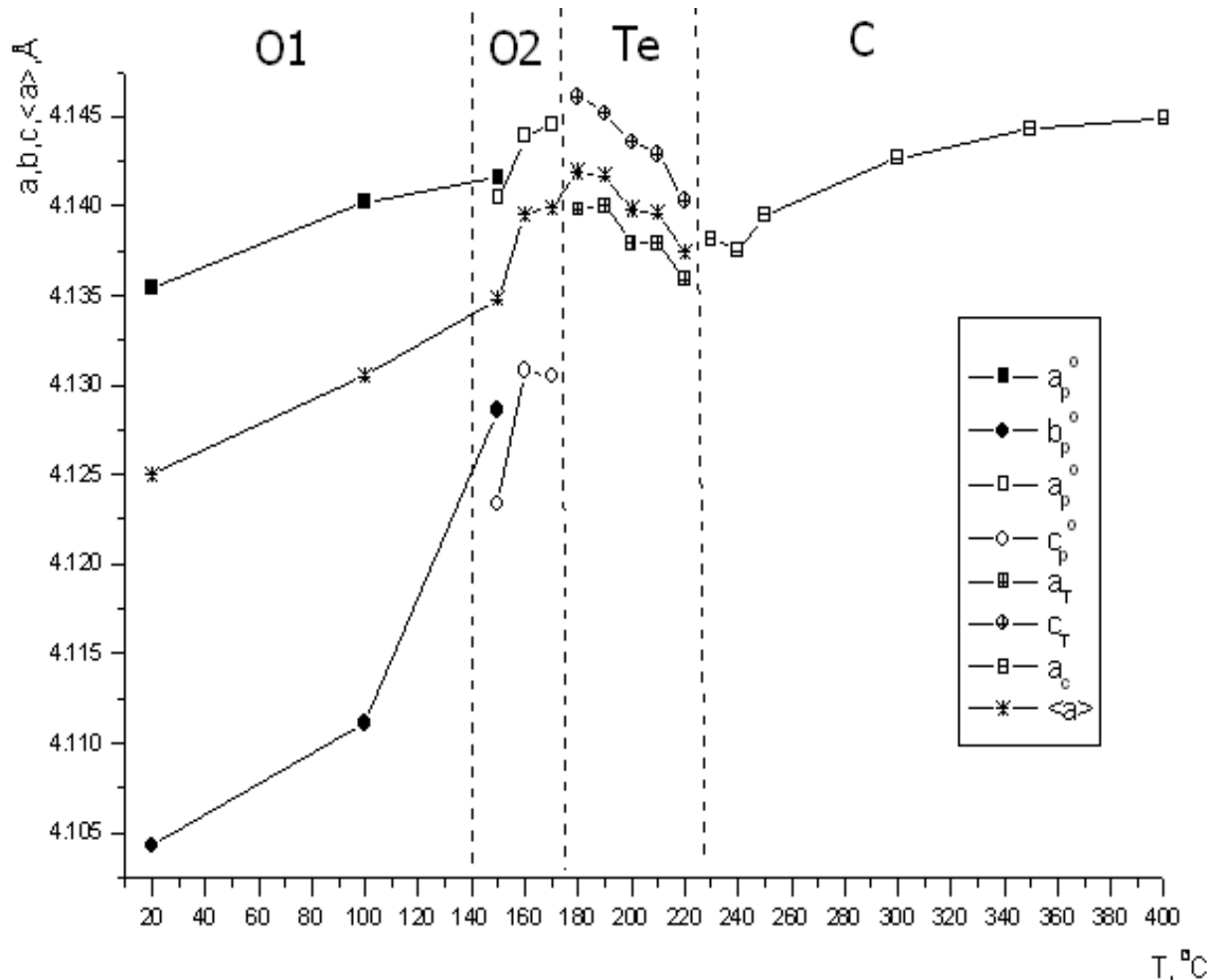


Рис. 85. Изменения параметров перовскитовой ячейки гафната свинца с температурой, где a_p^o - перовскитовая орторомбическая, аналогично b_p^o и c_p^o , пунктиром разделены различные фазы (O1 и O2 - орторомбические, Te - тетрагональная фаза, C - кубическая) [A18].

Группа дифракционных рефлексов типа $\{111\}$ $PbHfO_3$ в области T от 180 до 220 °C представляет собой одиночный максимум, как и в кубической фазе. В результате анализа и обработки рентгенограмм минимальное значение R -фактора (около 4%) получено для пространственной группы симметрии $P4mm$, тетрагональная фаза (Te, как указано на рис. 85). При

переходе из кубической фазы в тетрагональную наблюдается увеличение среднего параметра ячейки, что характерно для переходов в полярные сегнетоэлектрические фазы.

При $T < 180$ °С наблюдается уменьшение среднего параметра $\langle a \rangle$, что характерно для переходов $P4mm \rightarrow C2mm$, (аналогично фазовым переходам в $BaTiO_3$ и $KNbO_3$). Уменьшение $\langle a \rangle$ при $T < 150$ °С соответствует переходу из СЭ в АСЭ фазу.

Измерения диэлектрических свойств (ϵ и $\text{tg}\delta$) керамического образца $PbHfO_3$ проведены на измерителе иммитанса E7-20 при напряжении 1 В на частотах 25, 50, 100, 200, 500 Гц; 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 кГц в интервале температур T от 20 до 350 °С. На рис. 86 приведены характерные температурные зависимости ϵ для нескольких частот.

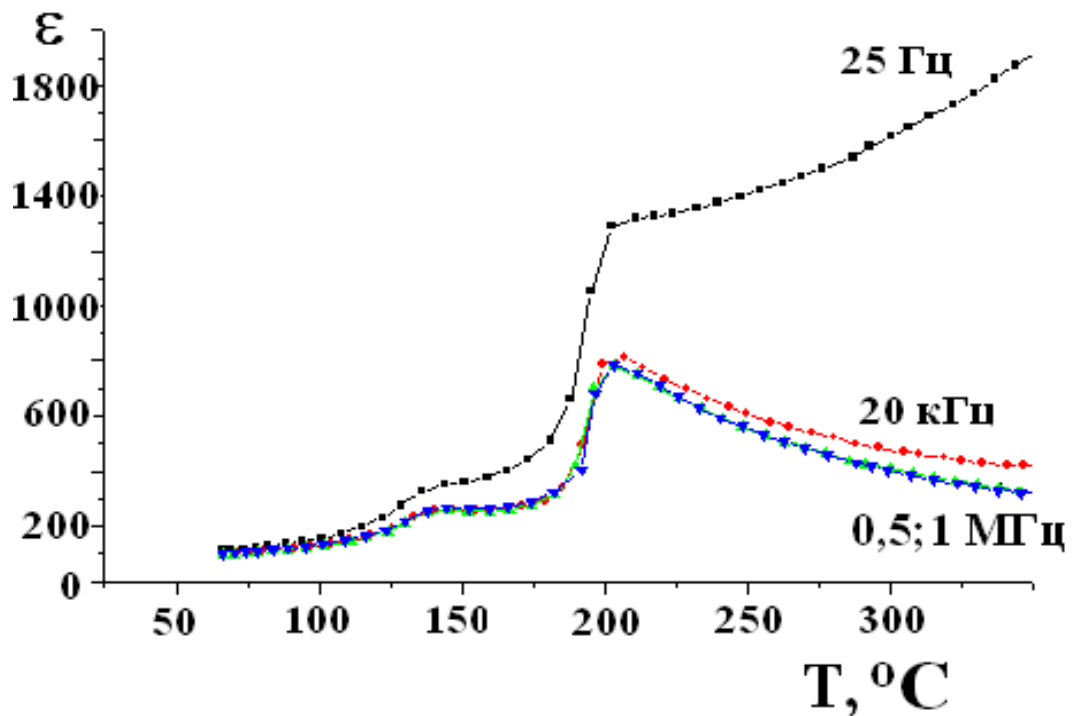


Рис. 86. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ $PbHfO_3$ для $f= 25$ Гц, $f=20$ кГц, $f=500$ кГц, $f=1$ МГц, режим нагрева образца [A18].

Обработка температурных зависимостей $\epsilon(T)$, полученных на разных частотах, показала, что в ПЭ фазе $PbHfO_3$ при $T > 220$ °С (что на 15 °С выше

температуры Кюри T_C), закон Кюри - Вейсса выполняется лишь для зависимостей $\varepsilon(T)$ при измерениях на частотах измерительного поля $f \geq 200$ Гц. Величина константы C_w имеет монотонную зависимость от частоты f : с увеличением f константа C_w уменьшается, приближаясь к определенному значению при $f = 1$ МГц.

Сравнение полученных результатов с данными работы [257], в которой представлены зависимости $\varepsilon(T)$ при различном внешнем давлении, показывает, что с увеличением давления $\varepsilon(T)$ также уменьшается, как и с увеличением частоты измерительного поля f .

Можно предположить, что при увеличении частоты измерительного поля f из общего эффективного динамического состояния PbHfO_3 , которое содержит вклады пространственно-зарядовой релаксации наряду с основными колебательными (в том числе и сегнетоактивными) модами, частично исключаются релаксационные процессы, связанные с системой заряженных дефектов [272].

Таким образом, в настоящей работе установлено, что промежуточное состояние PbHfO_3 между АСЭ и ПЭ фазами характеризуется следующей последовательностью структурных изменений. В точке Кюри ($T_C = 220$ °С) при понижении температуры возникает полярная тетрагональная фаза $P4mm$ с направлением спонтанной поляризации P_s вдоль оси четвертого порядка, аналогично СЭ фазам BaTiO_3 , PbTiO_3 . При $T = 170$ °С происходит переход в орторомбическую фазу $C2mm$ с направлением спонтанной поляризации вдоль оси второго порядка, что связано со смещением атомов гафния по кристаллографической оси X. При температуре $T = 150$ °С возникают дополнительные антиполярные смещения атомов Pb, что приводит к фазовому переходу в орторомбическую фазу $Pbam$.

Ранние исследования диэлектрических свойств керамики двухкомпонентного твердого раствора $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$, (ЦГС) с молярной концентрацией $x = 0,3; 0,5; 0,7$ показали снижение температуры перехода в ПЭ фазу с увеличением x и выявили существование областей стабильности

как АСЭ, так и СЭ фаз на температурно-концентрационной диаграмме ЦГС [273]. Диаграмма (T , x , E), где E - напряженность электрического поля, построенная с помощью оптических методов для кристаллов твердых растворов ЦГС, приведена в работе [274]. Важной особенностью данной системы твердых растворов является размытие фазовых переходов АСЭ - СЭ и СЭ - ПЭ фаза при $x = 0,05$ [275].

Ниже показано, как с помощью метода рентгеновской дифракции в настоящей работе определены последовательности фазовых переходов с изменением температуры T и области существования АСЭ и СЭ фаз в твердых растворах $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$.

Образцы $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ с $x = 0,3; 0,5; 0,7$ синтезированы из исходных оксидов PbO , HfO_2 , ZrO_2 . Температура обжига $T = 850$ °С, длительность обжига составляет 3 ч. После перепрессовки образцы отжигались при $T = 1000$ °С в течение 4 ч. Полученная керамика проходила тестирование с помощью рентгенофлуоресцентного анализа методом внутреннего стандарта с целью проверки заданных концентраций Pb , Hf , Zr . Следует отметить полную изоструктурность ZrO_2 и HfO_2 , что затрудняет использование рентгендифракционного анализа для однозначного определения HfO_2 . Поэтому для достоверного определения содержания элемента гафния с точностью до 5 % массовых был использован рентгенофлуоресцентный анализ. Элементный состав порошковых образцов контролировался с помощью изготовленного в НИИ физики ЮФУ спектрометра третичных спектров РФС-002. Рентгенооптическая схема спектрометра «РФС-002» построена на базе использования вторичного излучателя и явления полного внешнего отражения рентгеновского излучения. Рентгеновский спектр одного из образцов показан на рис. 87. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции образцов цирконата-гафната свинца использован молибденовый анод. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ приготовленных образцов твердых растворов показал совпадение долей гафния и циркония со стехиометрией составов.

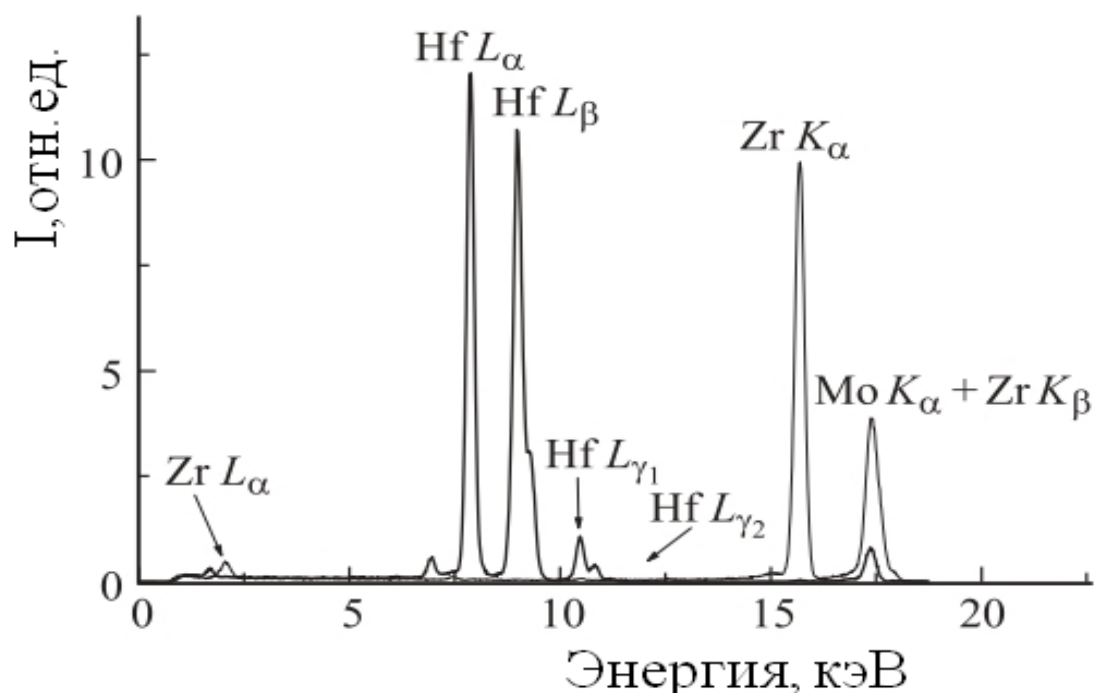


Рис.87. Рентгеновский спектр образца $\text{PbZr}_{0,3}\text{Hf}_{0,7}\text{O}_3$ [A19]

Температурные зависимости среднего параметра ячейки $\langle a \rangle$ ($\langle a \rangle = \sqrt[3]{V_{\text{яч}}}$) и параметров перовскитовых ячеек для твердых растворов с различным содержанием гафния представлены на рис. 88(a,b,c,d,e). Для общности на рис. 88 показаны параметры PbZrO_3 и PbHfO_3 . Рентгеноструктурные данные для различных температур и соотношений ионов циркония и гафния в синтезированных нами твердых растворах ЦГС показаны в таблице 10. Само по себе влияние атомного содержания гафния на объем или средний параметр ячейки, согласно идеологии правила Вегарда, свидетельствует об успешном синтезе сложных оксидов, твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$, где ионы гафния находятся в структурных позициях ионов циркония. Несколько различающиеся значения ионных радиусов гафния и циркония - 0,71 Å и 0,72 Å соответственно, по Шеннону [232] - приводят к тому, что средние параметры ячеек гафната и цирконата свинца также различаются не очень сильно, т.е. $\langle a \rangle = 4,142 \text{ Å}$ (для PbHfO_3) и $\langle a \rangle = 4,158 \text{ Å}$ (для PbZrO_3).

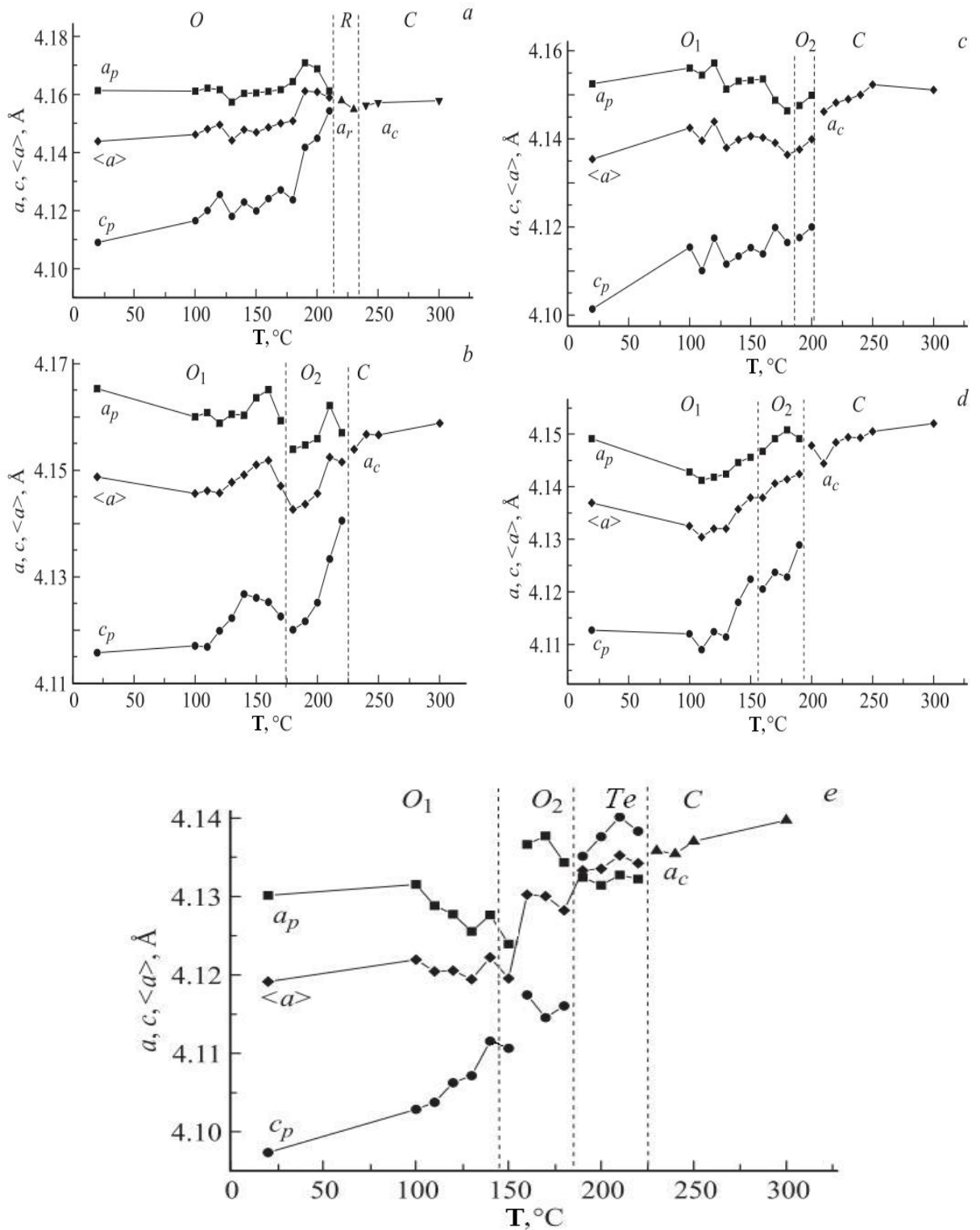


Рис. 88. Температурные зависимости параметров ячейки сегнетоактивных керамик со структурой типа перовскита: а) PbZrO_3 , б) $\text{PbZr}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{O}_3$, в) $\text{PbZr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_3$, д) $\text{PbZr}_{0.3}\text{Hf}_{0.7}\text{O}_3$, е) PbHfO_3 . Вертикальные штриховые линии показывают границы областей стабильности фаз. Обозначения фаз: О, O_1 и O_2 – орторомбические, R, C и Te – ромбоэдрическая, кубическая и тетрагональная соответственно [A19].

Таблица 10. Температурные области существования фаз исследуемых составов [A19].

Состав	Фаза O_1 , Pbam T, °C	Фаза O_2 , A2mm, T, °C	Фаза $P4mm$ T, °C	Фаза R3m T, °C	Фаза $Pm3m$ T, °C
PbZrO ₃	20 ... 210	-	-	220 ... 230	>240 ... 300
PbZr _{0.7} Hf _{0.3} O ₃	20 ... 170	180 ... 220	-	-	>230 ... 300
PbZr _{0.5} Hf _{0.5} O ₃	20 ... 180	190 ... 200	-	-	>210 ... 300
PbZr _{0.3} Hf _{0.7} O ₃	20 ... 150	160 ... 190	-	-	>200 ... 300
PbHfO ₃	20 ... 150	150 ... 180	190 ... 220	-	>230 ... 300

Влияние содержания ионов гафния (в атомных долях) на усредненный параметр ячейки в орторомбической и кубической фазах ЦГС показано на рис. 89.

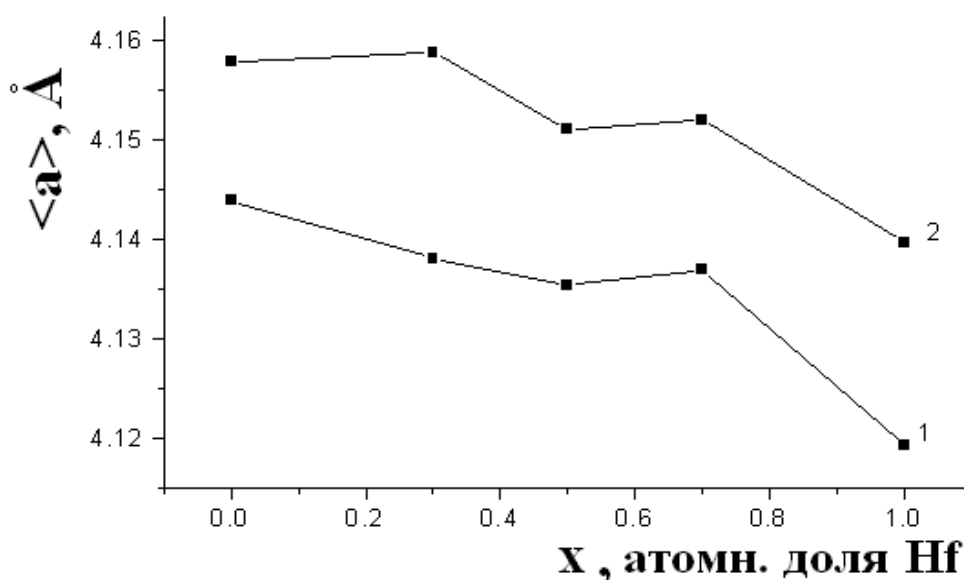


Рис. 89. Зависимость среднего параметра ячейки $\langle a \rangle$ от молярной концентрации x (атомной доли гафния) в $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ при различных температурах: 1 - при комнатной, 2 - при $T = 300$ °C (в параэлектрической фазе) [A19].

Для диэлектрических измерений на образцы были нанесены электроды вжиганием серебра при $T = 800$ °С. На рис. 90 показана зависимость $\epsilon(T)$ PbHfO_3 на частоте $f = 1$ МГц в области температур от 50 до 350 °С.

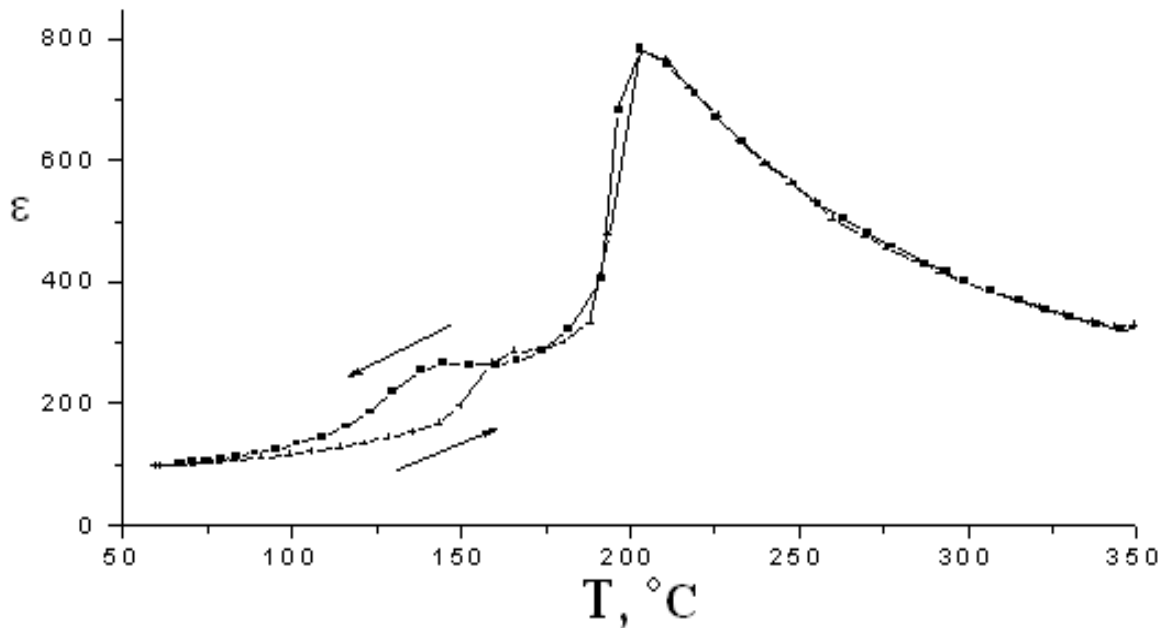


Рис. 90. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ керамического PbHfO_3 от температуры T . Стрелками отмечены режимы нагрева и охлаждения [A19].

Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в PbHfO_3 показали, что температура максимумов ϵ не зависит от частоты измерительного поля, а величина ϵ_{max} при T_K закономерно уменьшается с увеличением частоты.

Измерения температурных зависимостей ϵ и $\text{tg } \delta$ в PbHfO_3 показали, что температура максимумов ϵ не зависит от частоты f измерительного поля, а величина ϵ_{max} при T_C закономерно уменьшается с увеличением f . Как следует из рис. 90, переход $O_1 \rightarrow O_2$ проявляется в виде слабого максимума с большим температурным гистерезисом. В составах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$) зависимости $\epsilon(t)$ подобны ранее полученным в работе [273]. Сравнение данных настоящей работы с результатами [273] показывает, что как СЭ фаза R3m со стороны PbZrO_3 , так и обнаруженная в настоящей работе СЭ фаза

$R4mm$ со стороны $PbHfO_3$, существуют в областях относительно малых молярных концентраций вторых компонентов ($x < 0,3$ и $x > 0,7$). В интервале x от 0,3 до 1 существует СЭ фаза $A2mm$ аналогично с СЭ орторомбической фазой в $BaTiO_3$ вблизи $T = 273$ К. Последовательность фазовых переходов $PbHfO_3$ и родственных твердых растворов ЦГС с изменением температуры описывается в рамках термодинамической теории [276, 277].

Выводы по главе 6

Впервые исследован рентгеноструктурным методом «in situ» реконструктивный фазовый переход ильменит - перовскит для $CdTiO_3$, предложена кристаллохимическая модель для описания этого перехода. С помощью интенсивного силового воздействия со сдвигом на перовскит $CdTiO_3$ в виде поликристаллического порошка при комнатной температуре показана возможность обратного фазового перехода перовскит - ильменит для $CdTiO_3$. Массированное внесение дефектов в кристаллическую структуру перовскита $CdTiO_3$ приводит к частичному фазовому переходу $CdTiO_3$ (P) в более «рыхлую» фазу $CdTiO_3$ (I).

В ходе исследований с помощью рентгеноструктурных и диэлектрических методов показано, что в твердых растворах $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$) промежуточная фаза между АСЭ ($P4mm$) и высокотемпературной ПЭ ($Pm3m$) фазами является сегнетоэлектрической ($A2mm$), подобной сегнетоэлектрическим фазам $BaTiO_3$ и $KNbO_3$. Изложенное в главе 6 составляет содержание шестого и седьмого научных положений.

Глава 7. Некоторые физические свойства, важные для практических применений неупорядоченных материалов

В главе 7 приведены экспериментальные результаты исследования ряда неупорядоченных материалов, пригодных для практического приложения, особенно в области проявления критических явлений: кадмовольфрамата свинца (Pb_2CdWO_6), а также электромагнитные свойства композитов вблизи порога протекания на основе LSMO при воздействии СВЧ-излучения.

7.1. Высокая диэлектрическая проницаемость в области фазового перехода перовскита Pb_2CdWO_6

Перовскитовое соединение Pb_2CdWO_6 (PCW) привлекло к себе внимание как потенциальный сегнето- или антисегнетоэлектрик, структурный аналог сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков типа Pb_2MgWO_6 . Синтез PCW впервые был проведен в 1961 г. [278, 279]. Диэлектрические исследования керамики и кристаллов PCW показали, что эти материалы проявляют ряд необычных физических свойств в области температур T от 20 до 700 °С [278-284]. В работе Поплавко Ю.М. зафиксирован фазовый переход первого рода при температуре порядка 420 °С [284]. Однако в работах [281-283] отмечается наличие двух размытых максимумов в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры $\epsilon(T)$. Технология приготовления керамики PCW сильно влияет на зависимость $\epsilon(T)$, как указано авторами работы [281]. Рентгеноструктурные исследования керамического PCW показывают, что при $T = 420$ °С он переходит в кубическую фазу, пространственная группа симметрии которой $Fm\bar{3}m$ [278]. При комнатной температуре на рентгенограммах PCW проявляются сверхструктурные, по отношению к перовскитовой ячейке, дифракционные максимумы. Этот факт является следствием сверхструктурного упорядочения ионов Cd^{2+} и W^{6+} , наличием такой ячейки в PCW [278]. Авторы [278] обнаружили и описали сильные флуктуации параметров и объема ячейки PCW вблизи $T = 420$ °С. Полученные

рентгеноструктурные данные [278] коррелируют с результатами дилатометрии.

Авторы работы [282] наблюдали сверхструктурные дифракционные максимумы в кубической фазе PCW, что скорее всего также отражает упорядочение в октаэдрах атомов Cd и W. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, измеренной при различных частотах, авторами [283] обнаружены две аномалии: при $T = 105$ °C и широкий пик в области температур T от 150 до 410 °C. По мнению авторов [283], зависимости такого рода характерны для антисегнетоэлектриков. Как структурными, так и диэлектрическими методами в работах [283] продемонстрировано наличие типичных для антисегнетоэлектриков антипараллельных смещений атомов в области комнатной температуры, однако пространственная группа симметрии не была определена. Поскольку группу симметрии и координаты атомов можно определять на монокристаллах, следует отметить попытки авторов [285] сделать это. Однако двойникование кристаллов PCW не позволило достоверно определить при комнатных температурах пространственную группу симметрии.

Что касается области высоких температур, то при наличии упорядоченных смещений атомов Cd^{2+} и W^{6+} в октаэдрах вероятная группа симметрии PCW согласно литературным данным [229, 278-284] - O_h^5 ($Fm\bar{3}m$).

Исследования антисегнетоэлектрических материалов, как уже отмечалось выше, представляют большой интерес и для практических применений. Поэтому необходимо определить элементарную ячейку PCW, уточнить пространственную группу симметрии и структурные параметры в широком температурном интервале T от 20 до 750 °C, включая область фазового перехода в кубическую параэлектрическую фазу. Отдельно следует выяснить роль деталей локальной атомной структуры PCW в температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$.

При проведении настоящих исследований нами изучены керамические образцы PCW, синтезированные по методике работы [283], при $T \approx 1000$ °С и давлении 50 МПа. Для рентгеноструктурных исследований использована стандартная техника: ДРОН-3М и камера со стабилизацией температуры. Данные исследования проведены в области температур T от 15.. до 800 °С. Шаг по температуре во время съемки рентгенограмм изменялся от 10 °С до 50 °С в зависимости от температурного диапазона. Все рентгенограммы обработаны полнопрофильным методом Ритвелда. Electroды на керамические образцы PCW наносились методом вжигания серебряной пасты.

Анализ полученных экспериментальных результатов и картины рентгеновской дифракции приведены на рис. 91 и 92, а также в таблицах 11, 12, 13.

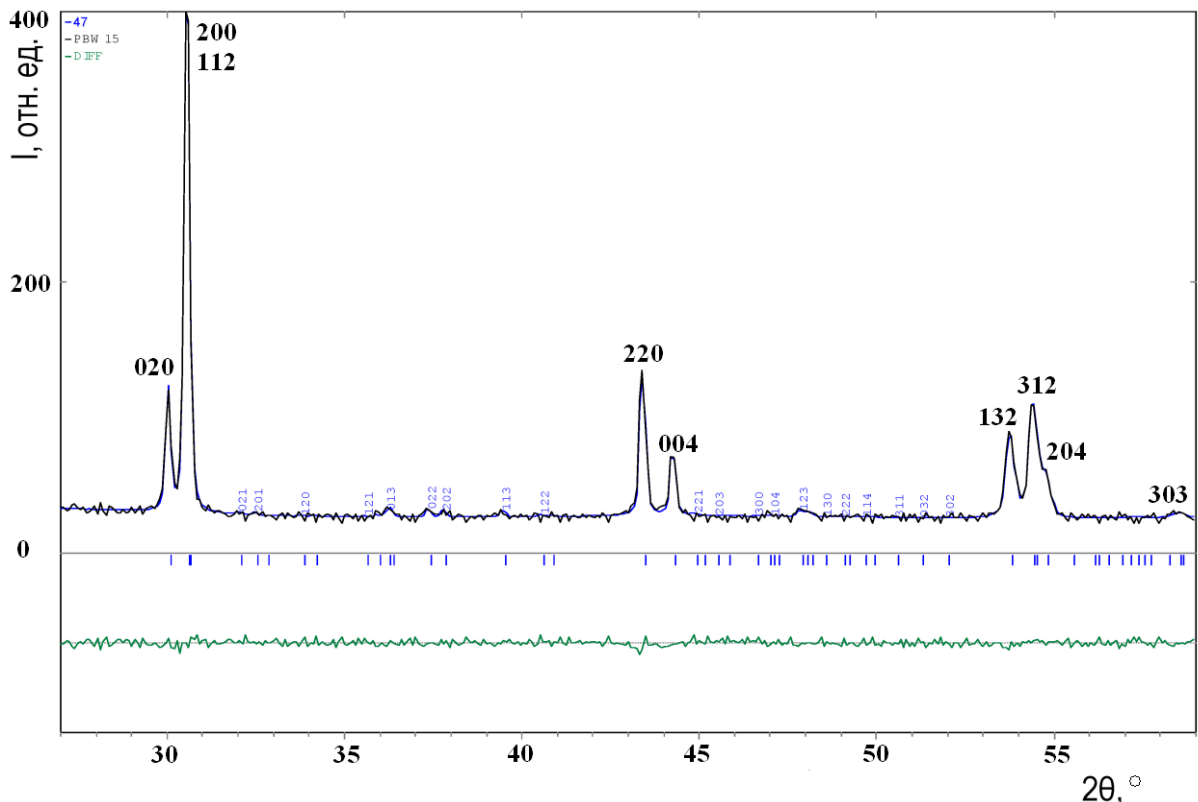


Рис. 91. Экспериментальный и теоретический дифракционные профили PCW (O). Значение профильного фактора ошибки $R_p = 4,7$ %. Отмечены наиболее интенсивные рефлексы [A20].

Также представлены расчетные картины по предложенным моделям атомной структуры кадмофольфрамата PCW. При этом рассмотрение проводилось для двух версий: О - орторомбической и С - кубической фаз.

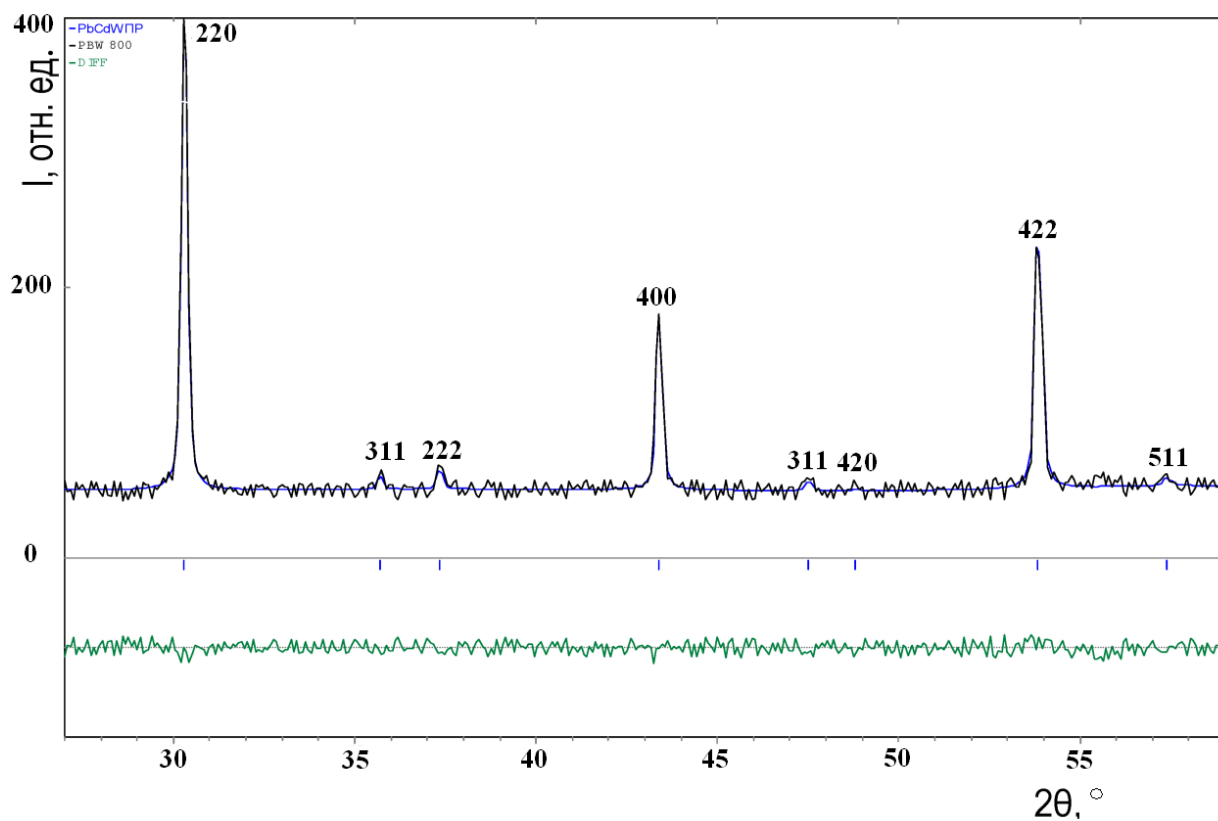


Рис. 92. Экспериментальный и теоретический дифракционные профили PCW (С). Значение профильного фактора ошибки $R_p = 5,4\%$ [A20].

Проведя анализ присутствия сверхструктурных отражений на рентгенограммах орторомбической и кубической фаз, можно заключить следующее. Как в орторомбической, так и в кубической фазах PCW имеет место упорядочение ионов Cd и W, как это отмечалось ранее в литературе. Можно отметить, что в кубической фазе такие отражения имеют повышенную интенсивность. Дифракционные отражения, возникающие из-за антипараллельных смещений ионов типа В, имеют место только в орторомбической фазе PCW. Обработка дифракционных профилей с помощью полнопрофильной программы позволила установить следующее. Вместе с перовскитовыми отражениями в диапазоне температур T от 15 до

380°C имеют место сверхструктурные отражения двух типов. Структурные характеристики PCW при $T = 15^\circ\text{C}$ представлены в таблице 11. В таблице 12 приведены уточненные структурные параметры двух фаз PCW.

Таблица 11. Наблюдаемые дифракционные отражения и межплоскостные расстояния PCW при $T = 15^\circ\text{C}$

2θ , град	d , Å	$(\text{HKL})_o$	$(\text{hkl})_p$	$I/I_o \times 100\%$
30,046	2,9718	0 2 0	1 0 -1	25
30,588	2,9200	2 0 0	1 0 1	25
30,615	2,9178	1 1 2	1 1 0	100
32,019	2,7930	0 2 1	1 ½ -1 **	0,8
32,531	2,7502	2 0 1	1 ½ 1 **	0,8
33,815	2,6487	1 2 0	3/2 0 -1/2 **	0,5
34,182	2,6211	2 1 0	3/2 0 ½ **	0,5
35,952	2,4959	2 1 1	3/2 ½ ½ *	0,8
36,232	2,4773	0 1 3	½ 3/2 -1/2 *	1
36,347	2,4697	1 0 3	½ 3/2 ½ *	1
37,381	2,4037	0 2 2	1 1 -1	2
37,829	2,3763	2 0 2	1 1 1	2
39,480	2,2806	1 1 3	2 3/2 0 **	1
40,551	2,2229	1 2 2	3/2 1 -1/2 **	0,8
43,408	2,0829	2 2 0	2 0 0	39
44,278	2,0440	0 0 4	0 2 0	17
44,869	2,0185	2 2 1	2 ½ 0 **	0,7
46,971	1,9329	0 1 4	½ 2 -1/2 **	0,5
47,851	1,8994	1 2 3	3/2 3/2 -1/2 *	1,5
48,127	1,8892	2 1 3	3/2 3/2 ½ *	1
53,711	1,7052	1 3 2	2 1 -1	34
54,387	1,6856	3 1 2	2 1 1	34
54,438	1,6841	0 2 4	1 2 -1	15
54,774	1,6746	2 0 4	1 2 1	14
56,208	1,6352	0 0 5	0 5/2 0 **	0,5
57,097	1,6118	2 1 4	3/2 2 ½ **	0,8
57,265	1,6075	2 3 1	5/2 ½ -1/2 *	0,8
57,460	1,6025	0 3 3	3/2 3/2 -3/2 *	0,5
58,188	1,5841	3 0 3	3/2 3/2 3/2 *	0,8
58,494	1,5766	0 1 5	½ 5/2 -1/2 *	1,5
58,574	1,5747	1 0 5	½ 5/2 1/2 *	1

Примечание. Дифракционные отражения, обусловленные упорядочением в октаэдрах ионов Cd и W, отмечены звездочкой (*), упорядоченные смещения ионов свинца отмечены двумя звездочками (**).

В таблице 12 приведены уточненные структурные параметры O - фазы кадмовольфрамата при 15 °С и C - фазы при 770 °С.

Таблица 12. Структурные параметры орторомбической (O) и кубической (C) фаз PCW [A20].

Pb ₂ CdWO ₆ (O) T = 15 °C Пространственная группа Pmmm = D _{2h} ¹ (№ 47), Z = 2		Pb ₂ CdWO ₆ (C) T = 770 °C Пространственная группа Fm3m = O _h ⁵ (№ 225), Z = 4	
A _O = 5,8407(5) Å	a _m = c _m = 4,1666 Å	A = 8,3336 Å	a _c = 4,1668 Å
B _O = 5,9436 Å	b _m = 4,0880 Å		α = 90°
C _O = 8,1760 Å	β _m = 91°		

Упорядочение ионов Cd и W в кислородных октаэдрах обуславливает появление одного из двух типов сверхструктурных дифракционных отражений. Отражения второго типа связаны с антипараллельными смещениями атомов свинца. В области комнатных температур определена орторомбическая (O) ячейка с векторами трансляций $\mathbf{A}_O = \mathbf{a}_m - \mathbf{c}_m$, $\mathbf{B}_O = \mathbf{a}_m + \mathbf{c}_m$, $\mathbf{C}_O = 2\mathbf{b}_m$, где \mathbf{a}_m , \mathbf{c}_m и \mathbf{b}_m - векторы, описывающие моноклинную перовскитовую подъячейку.

С целью повышения достоверности определения структуры в орторомбической фазе PCW нами исследована зависимость величины профильного R_p-фактора от координат атомов. Установлено, что два минимума R_p, равных 7,5 %, достигаются при величинах смещений для Pb1, равных 0,025 Å вдоль оси Z. В зависимостях от смещений для Pb2, Cd, W отмечается лишь один минимум [A21]. Полученные результаты позволяют утверждать, что сверхструктурные рефлексы второго типа объясняются

антипараллельными смещениями атомов Pb, наблюдаемыми в низкотемпературной орторомбической фазе PCW.

Структурные данные по кубической фазе PCW представлены в таблице 13. Важно отметить, что в кубической фазе при наличии дальнего порядка в чередовании атомов Cd и W в октаэдрических позициях, существуют и неупорядоченные смещения ионов Cd. Приведенные результаты косвенно подтверждаются данными анализа R-фактора с помощью модели неупорядоченного расположения атомов Cd и W. Такая модель рассмотрена нами с помощью полнопрофильной программы обработки результатов рентгеновской дифракции [A20].

Структурные данные для кубической фазы кадмофольфрамата представлены в таблице 13.

Таблица 13. Наблюдаемые дифракционные отражения и межплоскостные расстояния PCW, T = 770 °C.

2 θ , град	d, Å	(HKL)	I/I ₀ ×100%.
30,283	2,9491	2 2 0	100
35,671	2,5149	3 1 1*	2
37,314	2,4079	2 2 2	4,5
43,357	2,0853	4 0 0	39
47,474	1,9136	3 3 1*	1.5
48,786	1,8652	4 2 0	0,5
53,797	1,7026	4 2 2	63
57,352	1,6053	5 1 1*	1
57,352	1,6053	3 3 3*	0,5

Примечание. Дифракционные отражения, обусловленные упорядочением в октаэдрах ионов Cd и W, отмечены звездочкой (*).

На рис. 93 показаны зависимости параметров перовскитовых подъячеек от температуры.

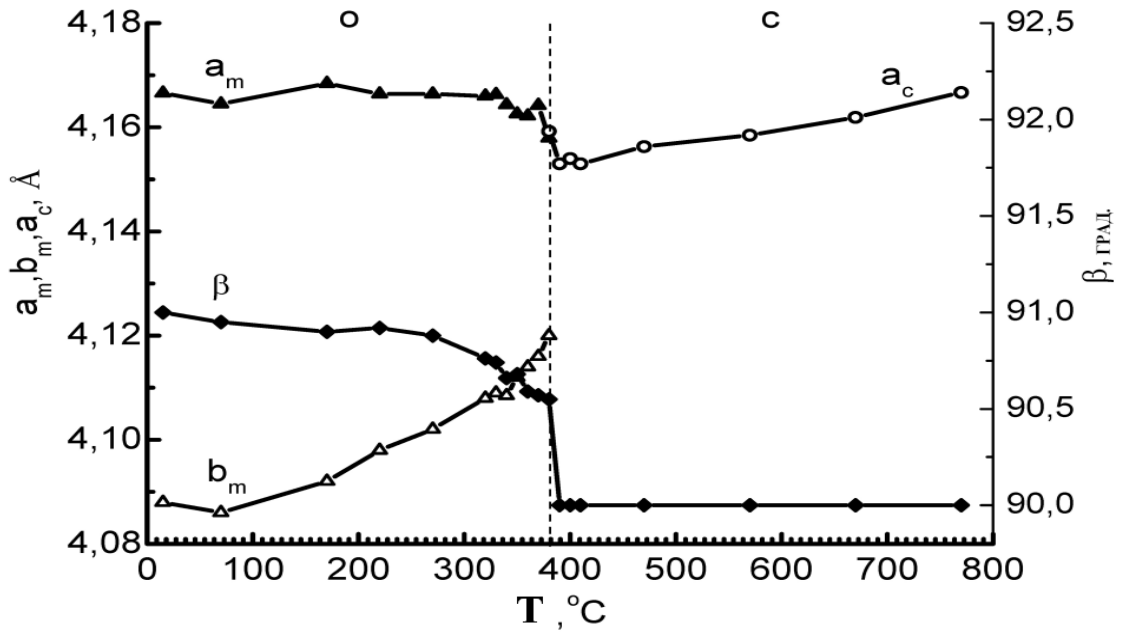


Рис. 93. Температурные зависимости параметров перовскитовых подъячеек PCW [A21].

Следует отметить немонотонность поведения параметров перовскитовых подъячеек a_m , b_m и a_c вблизи фазового перехода. Эти особенности можно рассмотреть и на примере зависимостей объемов перовскитовых подъячеек PCW от температуры, рис. 94.

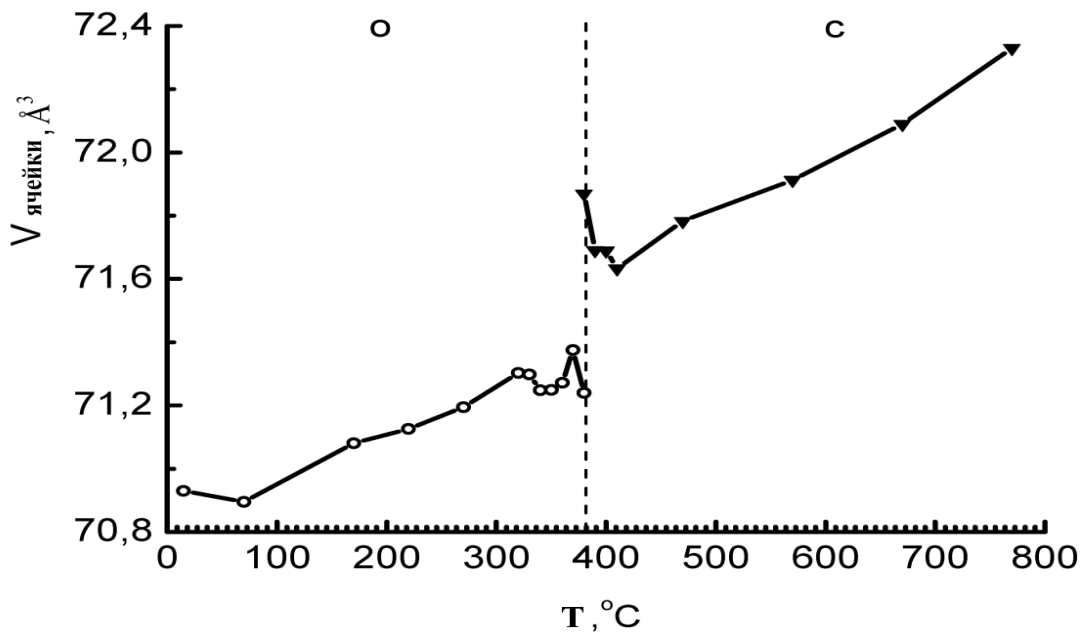


Рис. 94. Характер изменения объема ячейки Pb_2CdWO_6 с температурой [A21].

На рис. 94 показано типичное для перехода антисегнетоэлектрик - сегнетоэлектрик скачкообразное изменение объема перовскитовой ячейки, см. диапазон температур T от 380 до 410 °С [278]. При этом отметим, что с повышением температуры T в кубической фазе антипараллельные смещения ионов Pb в PCW исчезают.

Структурные характеристики Pb_2CdWO_6 в зависимости от температуры представлены в таблице 14.

Таблица 14. Основные структурные характеристики PCW в интервале T от 70 до 670 °С [A20]

T, °С	70	170	220	270	320	330
	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm
$A_0, \text{Å}$	5,8418	5,8470	5,8457	5,8472	5,8531	5,8539
$B_0, \text{Å}$	5,9395	5,9398	5,9383	5,9375	5,9311	5,9304
$C_0, \text{Å}$	8,1722	8,1842	8,1966	8,2040	8,2166	8,2162
$a_m = c_m, \text{Å}$	4,1655	4,1674	4,1664	4,1666	4,1664	4,1663
$b_m, \text{Å}$	4,0861	4,0921	4,0983	4,1020	4,1083	4,1081
$\beta_m,$ град.	90,95	90,9	90,9	90,88	90,76	90,74
$V_{\text{яч.}}, \text{Å}^3$	70,87	71,09	71,13	71,19	71,30	71,29
T, °С и пр.гр.	340	350	360	370	380	
	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Fm3m
$A_0/A_c, \text{Å}$	5,8552	5,8516	5,8552	5,8597	5,8520	8,3164
$B_0, \text{Å}$	5,9240	5,9215	5,9169	5,9183	5,9083	
$C_0, \text{Å}$	8,2160	8,2242	8,2284	8,2320	8,2486	
$a_m = c_m/a_c,$ Å	4,1643	4,1626	4,1622	4,1642	4,1579	4,1582
$b_m, \text{Å}$	4,1080	4,1121	4,1142	4,1160	4,1243	
$\beta_m,$ град.	90,66	90,68	90,60	90,57	90,55	90
$V_{\text{яч.}}, \text{Å}^3$	71,24	71,24	71,27	71,36	71,24	71,89

T, °C	390	400	410	470	570	670
	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m
$A_c, \text{Å}$	8,3084	8,3086	8,3062	8,3134	8,3180	8,3244
$a_c, \text{Å}$	4,1542	4,1543	4,1532	4,1567	4,1590	4,1622
$\beta_m,$ град.	90	90	90	90	90	90
$V_{\text{яч.}}, \text{Å}^3$	71,69	71,70	71,64	71,82	71,94	72,11

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ PCW характеризуется присутствием двух максимумов, как показано на рис. 95. Один из максимумов - резкий - наблюдается при температуре $T \approx 395$ °C. Второй максимум - менее выраженный (т.е. пологий) - имеет место в области T от 340 до 360 °C, см. рис. 95.

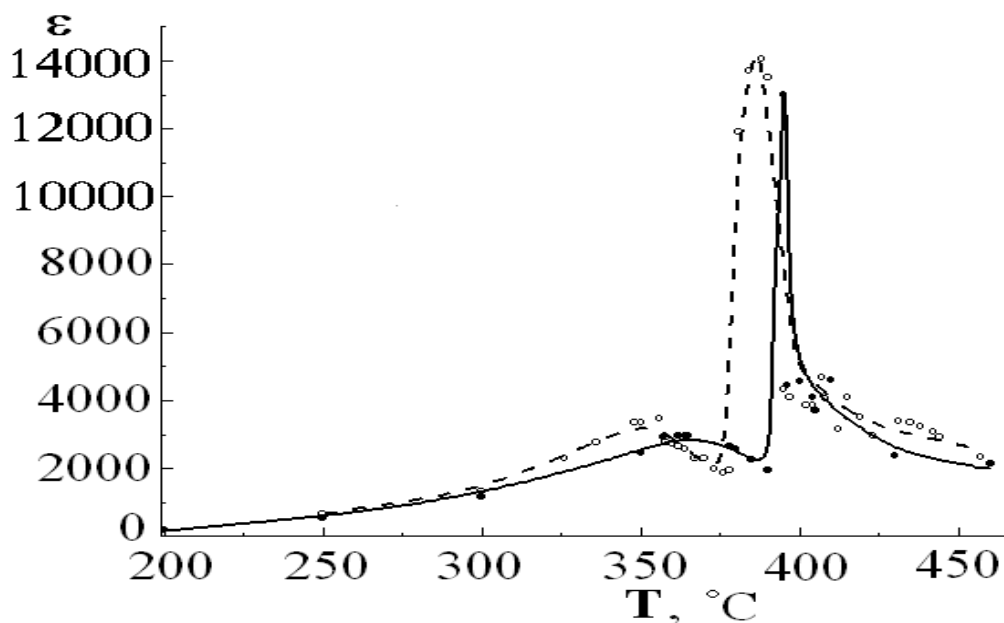


Рис. 95. Диэлектрическая проницаемость ε керамики PCW на частоте $f = 1$ кГц. Сплошной линией показан режим нагрева, прерывистой линией показана зависимость $\varepsilon(T)$ в режиме охлаждения [A20].

Можно отметить гистерезисный характер приведенной на рис. 95 зависимости $\varepsilon(T)$. Смещение максимума ε по температуре T достигает 5 К. При $T \geq 395$ °C наблюдается выполнение закона Кюри – Вейсса. Из

приведенных экспериментальных данные следует, что температура Кюри $T_C = 355$ °С, константа Кюри-Вейсса $C_{cw} = 2.18 \cdot 10^5$ К. В исследуемом нами РСW ярко проявляется корреляция между скачками объема перовскитовой ячейки и поведением диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в достаточно узкой области фазового перехода. Данная корреляция аналогична той, что наблюдается в цирконате свинца и индониобате свинца [286]. Это дает основания предполагать наличие сегнетоэлектрической фазы между кубической и антисегнетоэлектрической фазами [262, 286]. Температурный интервал стабильности такой сегнетоэлектрической фазы невелик; по нашему мнению, он около 10 К. Физическая причина пологого максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ вряд ли связана с дефектами, как считают авторы работы [287], а скорее всего связаны с проявлением особенностей кристаллической структуры РСW. А именно - с весьма вероятными статическими смещениями тяжелых атомов Cd из своих позиций. Косвенно этот вывод может подтверждаться анализом R-фактора в зависимости от смещений ионов Cd, приведенного ниже. Широкий максимум диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ около $T = 360$ °С, вероятно, и связан с перестройкой локальной структуры при понижении температуры, с исчезновением статических неупорядоченных смещений атомов Cd. Это находит свое отражение в некотором скачке объема (сначала возрастание, затем - уменьшение) ячейки РСW вблизи $T = 360$ °С, как показано на рис. 94. Возможно, причиной этого явления являются заметно большие величины изотропного фактора Дебая - Валлера В атомов Cd, по сравнению с остальными атомами во всех исследованных фазах РСW, рис. 96. Тепловые параметры атомов Pb и W слабо зависят от температуры T в исследуемой области. Наиболее чувствительным к изменению температуры оказывается фактор Дебая - Валлера атомов Cd.

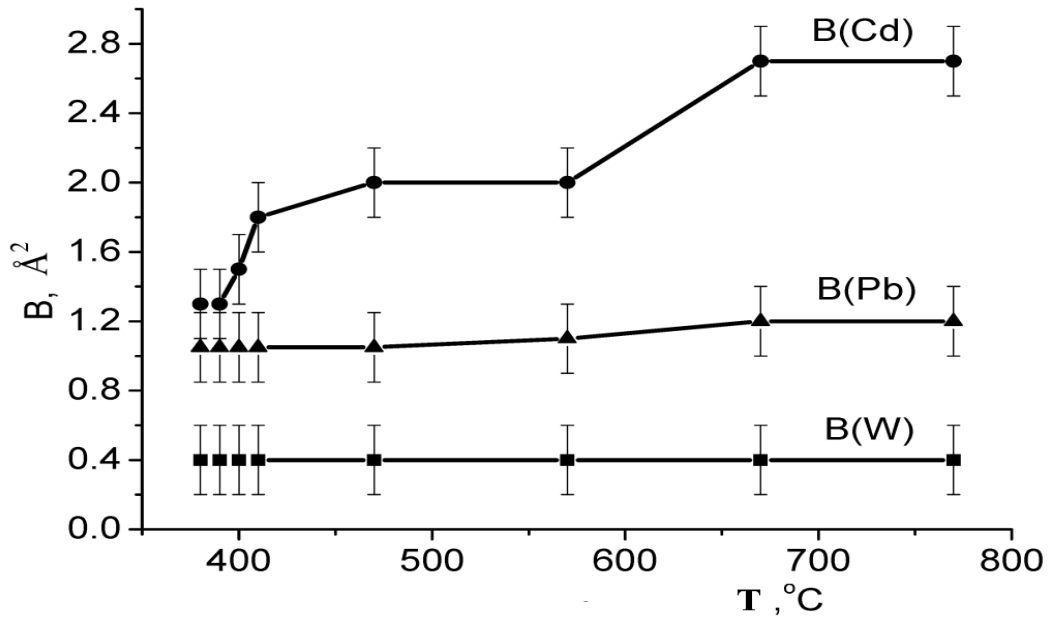


Рис. 96. Расчетные значения фактора Дебая - Валлера B для атомов Cd, Pb и W в кубической фазе PCW [A20].

Следует отметить, что в величине изотропного фактора Дебая - Валлера заложены не только тепловые колебания атомов, но и статические неупорядоченные смещения атомов [288]. Поэтому с целью оценки влияния статических неупорядоченных смещений атомов кадмия в настоящей работе был проведен анализ зависимости фактора Дебая - Валлера атомов Cd от статических смещений Cd вдоль шести направлений типа [100] на $0,25 \text{ \AA}$ в кубической фазе PCW. При таких смещениях наблюдается уменьшение расчетного фактора Дебая - Валлера от $2,7 \text{ \AA}^2$ до $1,7 \text{ \AA}^2$ при $T = 770 \text{ }^\circ\text{C}$ с сохранением прежнего качества уточнения. Этот факт свидетельствует о значительном локальном беспорядке в расположении атомов Cd. Следует отметить, что существует большое число сложных оксидов с ионами свинца в А-позициях, которые вследствие определенного искажения кислородных октаэдров проявляют сегнето- или антисегнетоэлектрические свойства [229].

7.2. Радиопоглощающие свойства композитов на основе LSMO

Главной особенностью композитных материалов являются их эффективные свойства, которые или не присущи компонентам, или улучшены по сравнению со свойствами компонентов [59]. В связи с

потребностями электронной техники, радиотехники и т.п. в последние десятилетия активно синтезируются и исследуются композитные материалы, хорошо поглощающие электромагнитные волны в СВЧ-диапазоне с f от 1 до 20 ГГц [289-299]. Необходимость создания и усовершенствования радиопоглощающих материалов (РПМ) существует не только в области технологий «стелс», но и в медицинской технике. В последнем случае, например, энергия электромагнитной волны из СВЧ-диапазона преобразуется в тепло для локального гипертермического воздействия на онкоклетки [292, 293].

Следует отметить, что измерение электромагнитных характеристик (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'') поглощающих СВЧ-излучение материалов относится к косвенным, а не прямым методам измерений [289]. Выходные параметры являются сложными функциями целого ряда величин: частоты, комплексного сопротивления, показателей преломления и т.д. Для описания взаимодействия СВЧ-излучения с веществом наиболее универсальными параметрами являются диэлектрическая и магнитная проницаемости, ϵ и μ . В комплексной форме, с целью учёта потерь энергии, рассматривают ϵ' и ϵ'' , а также μ' и μ'' : $\epsilon = \epsilon' - i \epsilon''$, $\mu = \mu' - i \mu''$, где i - мнимая единица [289, 300, 301].

Физические причины поглощения СВЧ-энергии достаточно ясны. Это потери на тепло при возникновении токов Фуко в проводящих кластерах, на диэлектрическую переполаризацию в веществах с высокими значениями мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ'') диэлектриков, сегнетоэлектриков, а также на перемагничивание в веществах с высокими значениями мнимой части магнитной проницаемости (μ'') [289-299]. При создании РПМ используются также интерференционные, рассеивающие и комбинированные принципы поглощения СВЧ-энергии. При синтезе РПМ используются различные по физической природе проводящие и полупроводниковые компоненты и матрицы, частицы благородных металлов, графит, углеродные нанотрубки, эпоксидные смолы и т.п. [289].

Особое внимание привлекают такие многокомпонентные композиты, соотношение компонентов которых находится на пороге перколяции. Такие композиты являются перспективным классом РПМ – гранулированных материалов, в которых проводящие гранулы расположены в диэлектрической матрице. Основная идея создания таких гетерогенных материалов обусловлена эффективным поглощением СВЧ-излучения в цепочках проводящих кластеров, особенно вблизи порога перколяции [289, 291]. Учитывая, что перколяционные композитные материалы могут проявлять экстремальные значения некоторых физических свойств, такие как магниторезистивность и колоссальная диэлектрическая проницаемость, они представляют большой интерес и для исследования поглощения СВЧ-излучения в них. Изучение процессов поглощения в перколяционных композитах на основе магнитных полупроводниковых твердых растворов манганитов, в частности LSMO, может представлять интерес вследствие наличия в таких составах одновременно нескольких механизмов поглощения СВЧ. Таким образом, в качестве проводящих компонентов в виде дисперсных проводящих частиц могут быть использованы кристаллиты LSMO, обладающие биосовместимостью и хорошо поглощающие СВЧ-энергию, что уже успешно используется в медицине для локального разогрева опухолей [292, 293].

Анализ литературных данных по применению LSMO как наночастиц, так и керамики в качестве поглотителя СВЧ-излучения показывает, что такие разработки имеют значительные перспективы [294-299]. В работе [294] отмечается хорошее поглощение микроволнового электромагнитного излучения (L) на уровне 25 дБ, однако наилучшие результаты (среди составов манганитов с x от 0,4 до 0,7 атомных долей Sr) в области f от 8 до 12 ГГц показал манганит $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. Большие потери энергии авторами [294] в этом материале связываются с потерями на перемагничивание кластеров. В работе [295] при использовании наночастиц $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ в композитном составе с воском наблюдалось поглощение СВЧ-энергии на

уровне до 41 дБ в образцах лишь определенного размера, толщиной 2,2 мм, и на резонансной частоте 8 ГГц. Этот факт связывается авторами с естественным ферромагнитным резонансом. При этом в области частот f от 4 до 12) ГГц поглощение СВЧ-энергии не превышает 15 дБ. В работе [296] авторам удалось увеличить общие потери энергии в области СВЧ, добавляя к магнитным потерям диэлектрические потери на углеродных нанотрубках, входящих в синтезированные составы LSMO / нанотрубки / эпоксидная смола. Однако поглощение энергии на уровне 23 дБ достигается лишь на частоте $f = 9$ ГГц. В диапазоне f от 1 до 14) ГГц поглощение энергии оказывается на уровне 10 дБ [296]. Следует отметить, что в этих и многих других работах по поглощению СВЧ-энергии в составах на основе LSMO авторами недостаточно уделено внимание композитам проводник/диэлектрик вблизи порога перколяции.

Гигантское поглощение энергии в области радиочастот от 335 кГц до 10 МГц для LSMO, значительно возрастающее в присутствии постоянного магнитного поля напряженностью $H \approx 600$ Э, наблюдалось в работе [297]. Этот интересный факт связан с уменьшением электрического сопротивления из-за магниторезистивного эффекта в образцах во внешнем магнитном поле. Однако количественных данных по поглощению энергии авторы в этой работе не приводят. В дисперсных порошках LSMO на некоторых частотах ($f = 9,9; 11,9$ ГГц) авторы работы [298] отмечают значительное влияние постоянного магнитного поля до $H = 600$ Э на поглощение СВЧ-энергии. Во внешнем магнитном поле резко уменьшается поглощение СВЧ-энергии на отмеченных частотах. Причем такое влияние не обнаруживается у монокристаллов LSMO, а имеет место лишь в порошковых образцах LSMO. Такой эффект, по мнению авторов, связан с магнитной неоднородностью микрочастиц и таким расположением образца и его собственного магнитного момента, при котором естественный ферромагнитный резонанс в частицах LSMO подавлен. В работе [299] методом прохождения/отражения было исследовано поглощение СВЧ-энергии в композитах LSMO/эпоксидная

смола в диапазоне от 2 до 18 ГГц. Максимум поглощения наблюдается авторами [299] вблизи частоты $f = 10,5$ ГГц при ширине частотного интервала 1,5 ГГц для состава 80%LSMO/20% (масс.) филлера из эпоксидной смолы. При этом с уменьшением толщины образца увеличивается максимальная частота поглощения, что связано авторами с наличием в образцах естественного ферромагнитного резонанса. Лучшие результаты по поглощению энергии достигнуты для образца толщиной 2 мм; в упомянутой выше области частот около 10,5 ГГц достигнут уровень поглощения 23 дБ. Следует отметить отрицательные значения магнитной восприимчивости χ для всех образцов, содержащих LSMO, почти во всем исследуемом диапазоне частот. Этот факт объяснен авторами работы [299] наличием размытого ферромагнитного резонанса. В работе [302] авторами показано наличие высоких значений поглощения СВЧ-излучения в области частот f от 3 до 12 ГГц в кристаллах и керамиках сегнетоэлектриков со структурой перовскита. Поглощение энергии имеет резонансный характер и достигает значений примерно от 30 до 40 дБ. Физический механизм такого явления связан со взаимодействием СВЧ-излучения и подвижных зарядов у границ доменов, точнее а-с-доменов в кристаллах BaTiO_3 , керамиках PZT-10, PZT-19, PZT-53, $\text{Ba}_6\text{Nb}_{2/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_{30}$. Такие домены в указанных сегнетоэлектриках обусловлены существованием в них спонтанной поляризации.

В настоящем разделе диссертации рассматриваются вопросы синтеза и особенностей спектров поглощения СВЧ-энергии композитными материалами как в магнитном поле, так и в его отсутствии. Композиты приготовлены по соотношению массовых концентраций компонентов LSMO и GeO_2 вблизи порога перколяции одношаговым методом [A1-A7, A28, A29]. Исследованы также композиты, имеющие в своем составе манганит LSMO и карбоксиметилцеллюлозу.

Для этого проведен синтез композитных составов $x\text{LSMO}/y\text{GeO}_2/(1-x-y)\text{NaF}$, где x, y - массовое содержание компонентов композита, x от 70 до

95%, у от 5 до 20%. Такие композиты не подвержены сильной деградации в нормальных условиях вследствие того, что они состоят из химически стабильных оксидных материалов. Отметим, что состав 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF показал наилучшие значения поглощения СВЧ-излучения [A28]. Приготовленный материал проходил тестирование на дифрактометре Bruker D2 Phaser с помощью излучения Cu K α 1,5406 Å. Микроструктура поверхности образцов исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа “EVO 50 XVP” (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа “INCA Energy-350” (Oxford Instruments) и JEOL-JSM 6390LA. Экспериментальное изучение поглощения СВЧ-энергии приготовленных образцов с различными массовыми содержаниями компонентов проводилось следующими двумя способами:

- с помощью векторных анализаторов «Микран» и «Обзор» (использован метод микрополосковой линии (МПЛ), для описания потерь - метод S-параметров [300, 301]).
- с помощью трех сменных генераторов качающейся частоты, перекрывающих диапазон частот от 3,2 до 12 ГГц, индикатора коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) и ослабления и широкополосной несимметричной микрополосковой линии [302].

В настоящей работе МПЛ применялась как измерительная ячейка. В качестве внешнего проводника в МПЛ использована латунная пластина, а диэлектрической подложкой, в которой распространялась электромагнитная волна, служила поликоровая пластина из корундовой керамики с полированной поверхностью размером 12 x 30 мм². На частоте $f = 10$ ГГц подложка имеет диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 9,7$) и малые диэлектрические потери ($\text{tg}\delta = 10^{-4}$). Ширина центрального проводника ленточного типа МПЛ равна 1 мм, а толщина 20 мкм.

Образцы без электродов, выполненные в основном в форме цилиндра диаметром около 10 мм и высотой 1,5 мм, располагались на поверхности МПЛ в области центрального проводника. При измерении потерь

исследуемых материалов установка работала в режиме бегущей волны с подключенной к выходу МПЛ 50-омной согласованной нагрузкой. При необходимости измерения КСВН волноводного тракта проводилась перенастройка установки для работы в режиме отражения волны.

Для сравнения полученных результатов часть исследуемых образцов с различными составами повторно проходила стадию измерений с помощью векторных анализаторов «Микран» и «Обзор». Результаты измерений поглощения СВЧ-энергии на различных установках практически совпадали. Для определения влияния магнитного поля на радиопоглощение материалов МПЛ вместе с исследуемым образцом размещалась в зазоре электромагнита с максимальной напряженностью постоянного магнитного поля $H = 300$ Э. На рис. 97 показана рентгенограмма одного из синтезированных образцов состава 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF [A29].

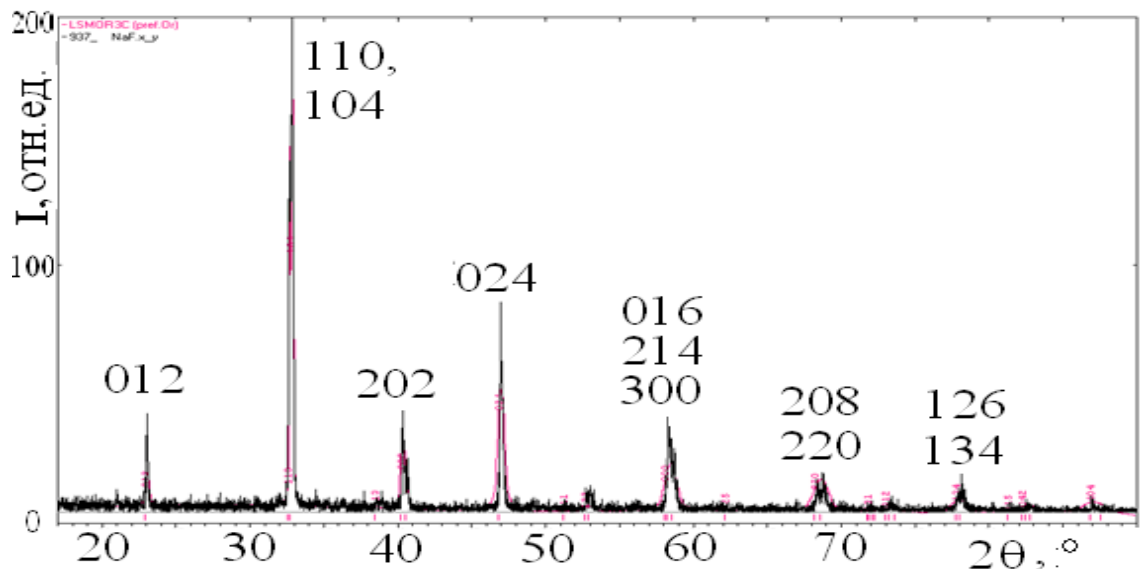


Рис. 97. Дифракционная картина состава 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF со структурной моделью LSMO [A29].

Проведенные нами рентгеноструктурные исследования показали наличие основной фазы (это фаза LSMO, основного компонента композита) при малом содержании примесей - следов кристаллической и аморфной форм оксида германия. Всего таких примесей менее 3 %. На рентгенограммах

видны слабые отражения примеси (менее 3 %) NaF на углах $2\theta = 37^\circ$, 54° и 68° (см. рис. 97). Следует отметить некоторое уменьшение объема перовскитовой ячейки LSMO с увеличением массовой концентрации NaF в композите, с $347,1 \text{ \AA}^3$ в чистом LSMO до $344,5 \text{ \AA}^3$, особенно при содержании 20 % массовых NaF. Этот факт, вероятно, связан с замещением позиций типа А (атомы La, Sr) атомами Na, ионный радиус которого $R_i = 1,39 \text{ \AA}$ (что меньше ионного радиуса атома Sr $R_i = 1,44 \text{ \AA}$) и с искажением октаэдрической координации иона типа В из-за частичной замены атомами F ($R_i = 1,33 \text{ \AA}$) атомов O ($R_i = 1,40 \text{ \AA}$) [232]. Полученные здесь данные согласуются с результатами работ [303, 304], где также отмечается уменьшение объемов ячеек с увеличением концентрации допирующих одновалентных атомов Li, Na, K в LSMO.

Оценка размеров областей совершенства LSMO в композите 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF согласно соотношению Селякова – Шеррера (формула (8)) дает значения около 120 нм. Электронно-микроскопические снимки сколов некоторых образцов приведены на рис. 98, 99.

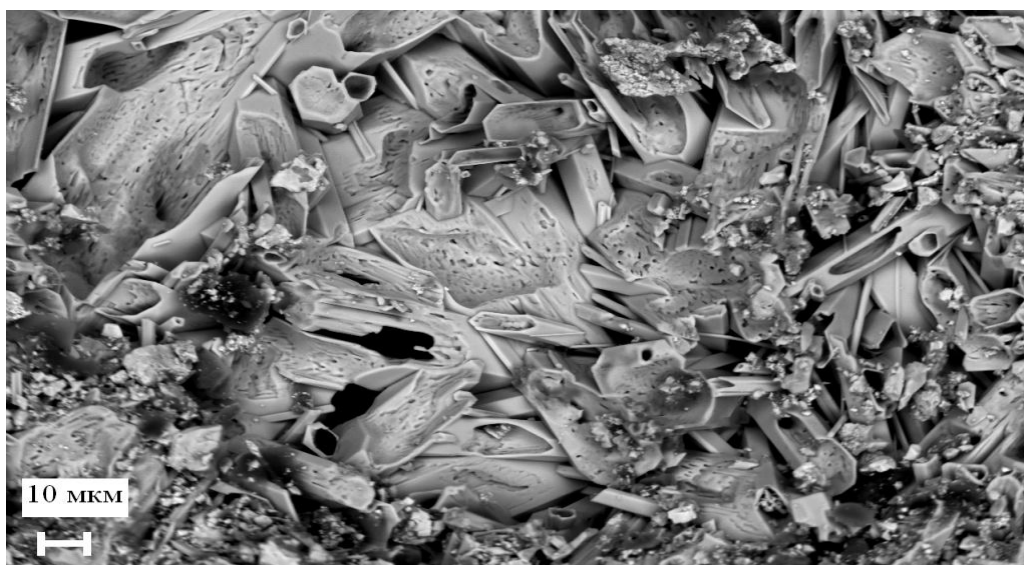


Рис. 98. Микроструктура композита 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF [A29].

Микроструктура фторированных образцов 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF характеризуется частицами игольчатой, пластинчатой и других форм, и

имеют большой разброс по размерам, примерно от 0,5 мкм до 5 мкм (рис. 99 и 100).

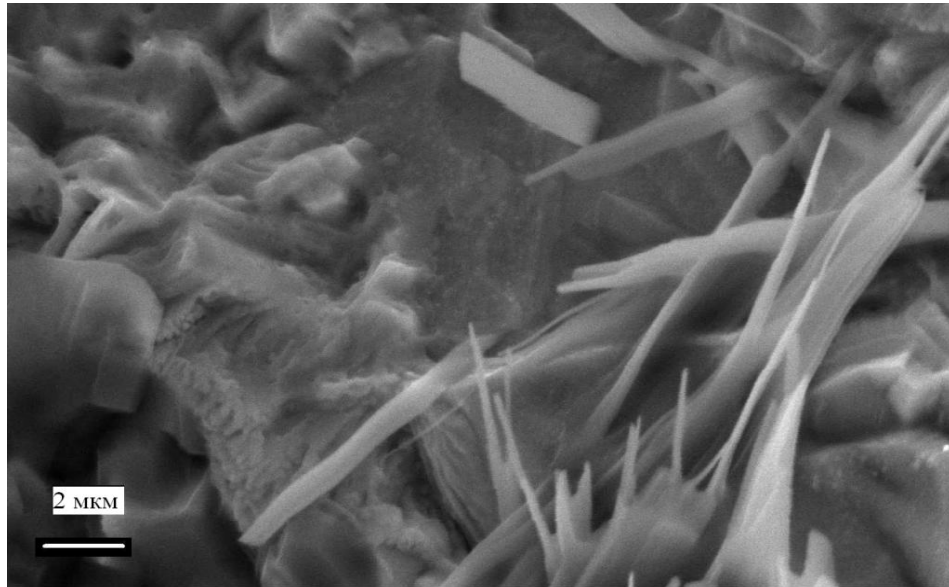


Рис. 99. Микроструктура композита 70%LSMO/20%GeO₂/10%NaF [A29].

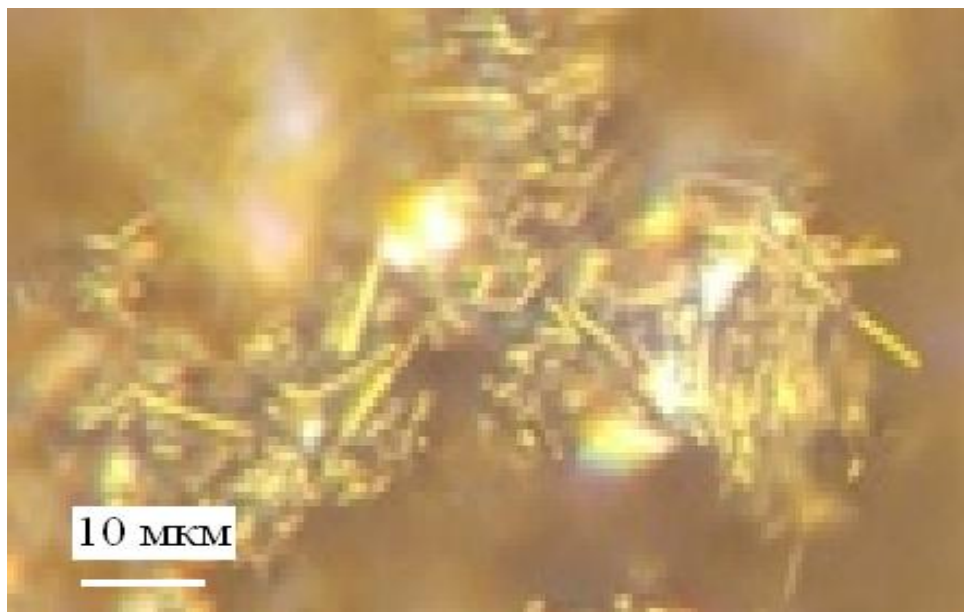


Рис. 100. Снимок скола поверхности образца 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF в оптический микроскоп, увеличение 800.

Видны игольчатые формы внутри композита.

Вероятно, обилие экзотических форм кристаллитов (см. рис. 98-100) вызвано особенностями кристаллизации LSMO при синтезе данных

композитов, который проходил в нашем случае по одношаговой технологии в расплаве GeO_2 , а также в присутствии NaF . По-видимому, в отличие от синтеза двухкомпонентных композитов LSMO/GeO_2 , (при отсутствии компонента NaF) [A2], в присутствии NaF формируется дефектная кристаллическая структура LSMO . При этом рост больших гранул LSMO затруднен из-за наличия расплава NaF . Всего в настоящей работе было синтезировано и исследовано более 50 композитных образцов следующих составов: $x\text{LSMO}/y\text{GeO}_2/(100 - x - y)\text{NaF}$, где x , y означают массовое содержание компонентов композита в процентах. В данном случае x от 80 до 95% , y от 5 до 20%. Анализ полученных спектров позволил выделить три группы композитов, различающихся по степени поглощения (L) энергии, рис. 101.

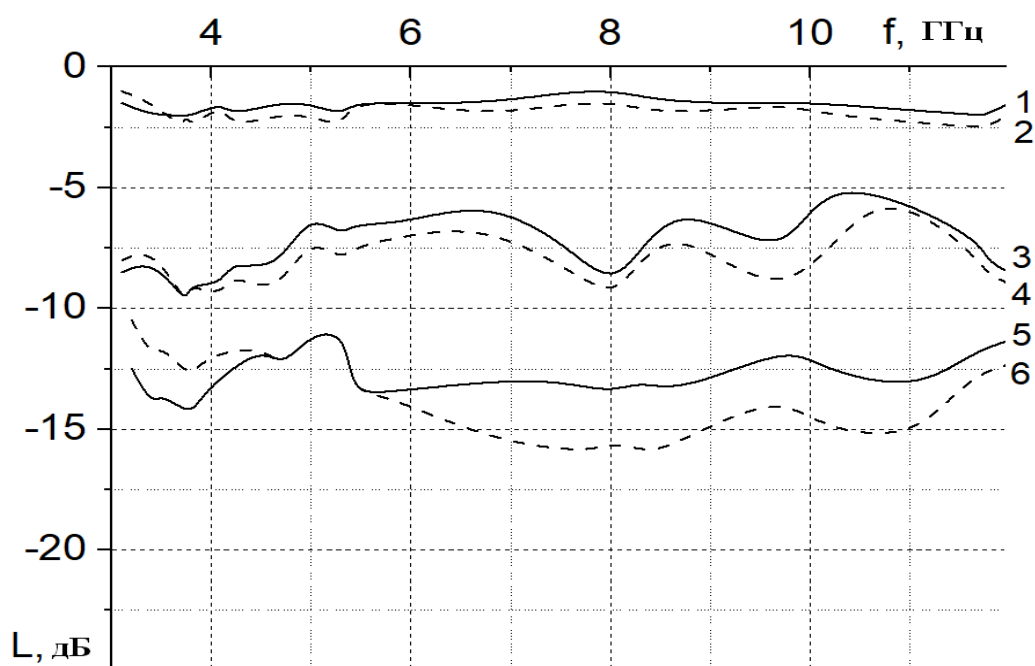


Рис. 101. Спектры поглощения СВЧ-энергии (L) композитных материалов: 1, 2- 90% $\text{LSMO}/5\%\text{GeO}_2/(5\%)\text{NaF}$,

3, 4 -85% $\text{LSMO}/10\%\text{GeO}_2/(5\%)\text{NaF}$, 5, 6 - 75% $\text{LSMO}/10\%\text{GeO}_2/(15\%)\text{NaF}$.

Спектры 1, 3, 5 определены в отсутствие магнитного поля, а спектры 2, 4, 6 – при его воздействии ($H = 300 \text{ Э}$) [A28] .

Для композитов с малыми концентрациями $y = 5\%$ и/или с большой добавкой NaF (более 15%) характерно малое (L от 0 до 3) дБ) и практически одинаковое во всем диапазоне частот поглощение СВЧ-энергии, Как следует из рис. 101, композиты с массовым содержанием оксида германия от 10 до 15% (спектры 1, 2) и с добавкой 5% массовых процентов NaF (спектры 3, 4) поглощают энергию в большей степени. Для них достигнут уровень L от 5 до 10 дБ. Максимальным поглощением ($L \approx 15$ дБ) обладает третья группа композитов в области массовых концентраций GeO_2 10% с добавками NaF 15% (см. спектры 5, 6 на рис. 101). Во всех исследованных композитных образцах прослеживается влияние постоянного магнитного поля, приводящее к увеличению величины L примерно на 20 % при f от 6 до 11 ГГц (см. рис. 101).

Данные измерений с помощью приборов «Микран» и «Обзор» записывались в компьютер в виде таблиц значений частоты и мощности прошедшего и отраженного сигналов.

В исследуемых композитных материалах, где проводящие гранулы ферромагнетика расположены в диэлектрической матрице, существует несколько механизмов, ответственных за поглощение электромагнитной энергии в СВЧ-диапазоне. Первый из них вызван высокой электропроводностью композитных материалов. Электрические токи в композитах вызывают рассеяние электронов проводимости при их столкновениях с локальными неподвижными центрами. Неподвижными центрами могут быть примеси, дефекты, а также тепловые колебания решетки - фононы. В результате часть энергии электромагнитного поля превращается в тепло. Измеренные величины электрического сопротивления по постоянному току образцов первой группы композитов с малым поглощением энергии находятся в интервале от 2 Ом до 4 Ом, для второй группы - в интервале от 10 до 15 Ом, а сопротивления образцов третьей группы - от 1 до 1,5 кОм. Эти результаты свидетельствуют о том, что данный механизм поглощения энергии не является основным для исследованных

композитов. Для определения типа проводимости образцов нами применялась методика, основанная на эффекте Зеебека. Кратковременное нагревание части образца, примыкающей к электроду, на который подается отрицательный потенциал от источника напряжения, вызывало возрастание тока в электрической цепи. Это свидетельствует об электронном типе проводимости всех исследованных композитных образцов. Высокие значения мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'' = 10$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta \approx 1$ свидетельствуют о наличии диэлектрической СВЧ-дисперсии в матрице композита. Известно, что на частоте, соответствующей центру дисперсии, наблюдается максимум диэлектрических потерь [144]. Источниками дисперсии являются, по-видимому, элементы электрических диполей, составляющих структуру композитов. Возможность возрастания подобных потерь связана с увеличением концентрации дипольных центров вблизи кристаллографических дефектов, вызванных влиянием фтористых соединений в процессе синтеза композитов. Вид спектров поглощения свидетельствует о поглощении энергии СВЧ-поля скорее релаксационными, чем резонансными механизмами.

При резонансном поглощении, типичном, например, для кристаллоферроиков со структурой перовскита [302], в спектрах поглощения наблюдаются весьма значительные (до 40 дБ и более) узкополосные пики. Характерной особенностью данных кристаллов являются механические двойники, пограничные стенки которых могут совершать упругие колебания за счет воздействия электромагнитного поля. В наших экспериментах спектры поглощения СВЧ-энергии всех композитов изменялись при воздействии на них магнитного поля (см. рис. 98, кривые 2, 4, 6). Как правило, магнитное поле усиливало поглощение энергии. Но наличие в спектрах второй и третьей групп композитов небольших размытых максимумов, а также узкополосных участков, на которых поглощение отсутствует или даже уменьшается при воздействии магнитного поля,

указывает на существование также и резонансного механизма поглощения ферромагнетика (LSMO).

В ферромагнетиках, как и сегнетоэлектриках, помещенных во внешнее электромагнитное поле, возникают упругие колебания доменных границ [302]. При совпадении собственных частот доменных границ с частотой внешнего поля происходит резонансное поглощение материалом энергии внешнего поля. По-видимому, из-за измельченности кристаллитов ферромагнетика исследуемых композитов колебания доменных границ сильно задемпфированы, так как в спектрах отсутствуют острые пики поглощения.

Еще один возможный механизм поглощения СВЧ-энергии - это излучение электромагнитного поля системой МПЛ - композитный резонатор цилиндрической формы, аналогичное излучению, существующему в диэлектрической резонансной антенне [305]. Измерения показали наличие такого излучения для наших образцов.

Для изучения эффектов поглощения СВЧ-излучения с композитами на основе органического наполнителя (карбоксиметилцеллюлозы, СМС) и манганита LSMO были синтезированы составы LSMO/СМС с различным соотношением компонентов. Заранее приготовленный LSMO смешивали в воде с натрий-карбоксиметилцеллюлозой (Na-СМС). Химическая формула СМС: $\text{Na} - [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-z}(\text{OCH}_2\text{COOH})_z]_n$, где z от 0,08 до 1,5, n - степень полимеризации. В составе композитов массовое содержание СМС варьировалось от 5% до 30 %. Высушенные смеси прессовались под давлением 200 МПа. Готовые образцы для измерений представляли собой диски, плотностью от 2 до 3,1 г/см³, диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Удельное электрическое сопротивление образцов увеличивается от 0,63 Ом·м до 126 Ом·м при увеличении содержания СМС в указанном диапазоне. Микроструктура образцов, содержащих СМС, имеет особенности, связанные со строением карбоксиметилцеллюлозы. Прежде всего, это протяженные микроскопические элементы. Как отмечается в литературе, макромолекулы

целлюлозы не являются вытянутыми прямыми отрезками, но имеют сложную, асимметричную форму с разнообразными форменными фрагментами, напоминающими фракталы. На рис. 102 показан пример микроструктуры образца 85%LSMO/15%СМС.

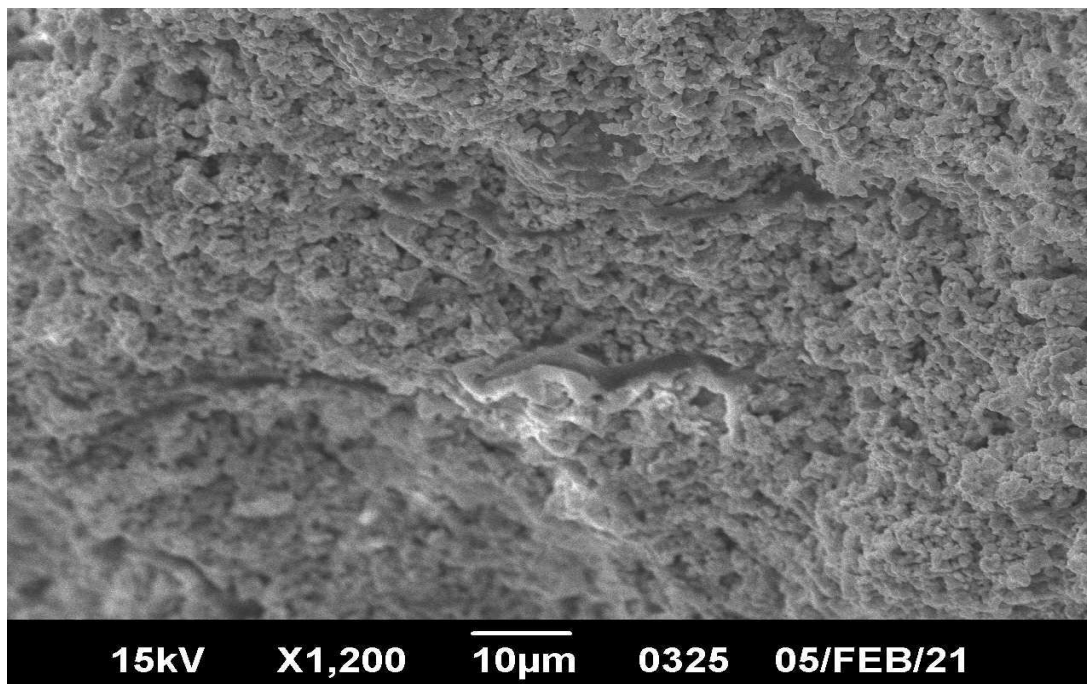


Рис. 102. РЭМ - снимок образца 85%LSMO/15%СМС [A29].

Светлые протяженные участки неправильной формы на микрофотографиях соответствуют макромолекулярным цепям СМС, темные области соответствуют проводящим частицам LSMO, со средним размером около 2 мкм. Изучение электропроводности серий композитов показало, что она имеет полупроводниковый характер: с повышением температуры образцов их сопротивление уменьшается. Однако перколяционных свойств при исследованных соотношениях компонентов синтезированных композитов LSMO/СМС не наблюдается. Проводимость композитов почти линейно уменьшается с увеличением концентрации карбоксиметилцеллюлозы. Согласно оптическим и данным электронной микроскопии, частицы манганита располагаются преимущественно вдоль нитей макромолекул, составляя при некоторой концентрации проводящие линии.

Спектры поглощения СВЧ-энергии для композитов с различным содержанием компонентов показаны на рис. 103. Видно, что по мере увеличения частоты f для всех исследованных образцов уровень поглощения энергии L увеличивается в различной мере.

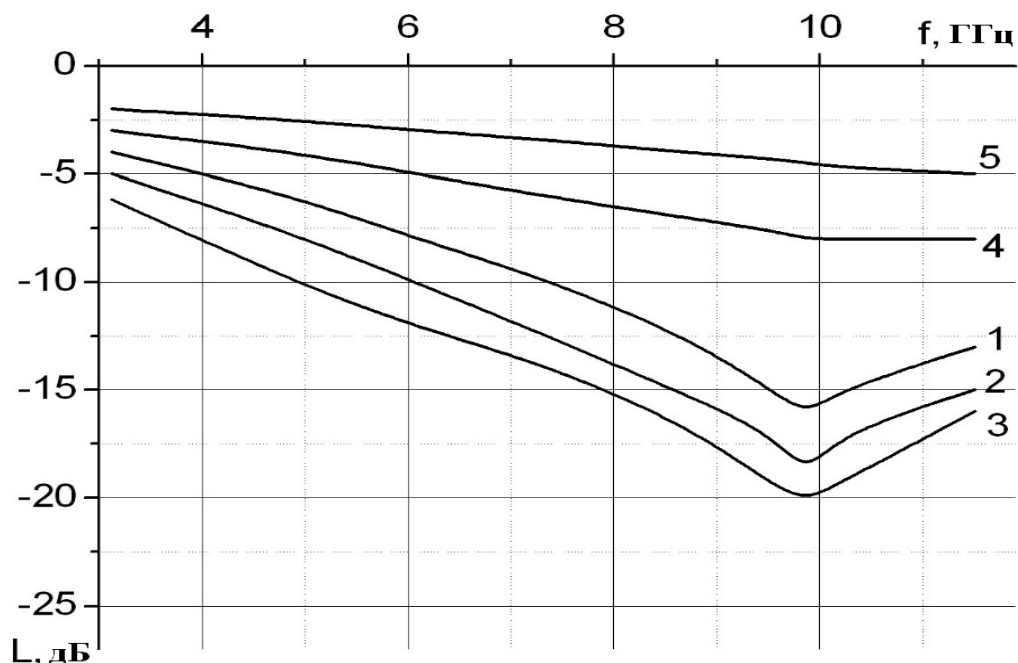


Рис. 103. Спектры поглощения СВЧ-энергии в композитах LSMO/CMC с различным массовым содержанием CMC: 1-5%, 2-10%, 3-15%, 4-20%, 5-30%.

На зависимостях $L(f)$ в области частот f от 9 до 11 ГГц для композитов с массовыми концентрациями $x = 5\%$, 10% и 15% наблюдается выраженный максимум поглощения энергии (т.е. отрицательные значения L становятся наибольшими по модулю, см. рис. 103).

Наибольшие потери СВЧ-энергии присущи композиту 85%LSMO/15%CMC. С увеличением температуры поглощательная способность данного композита изменяется за счет вкладов дополнительных механизмов диссипации. При этом возрастает электропроводность проводящих цепочек гранул LSMO, способствующая увеличению токов Фуко и возрастанию рассеяния СВЧ-энергии. Кроме того возрастает вклад поляризации диэлектрических диполей в общие потери энергии. Изменяются

условия для рассеяния электромагнитной волны на структурных неоднородностях композита. Уровень поглощения СВЧ-энергии для образца 85%LSMO/15%СМС при различных температурах в области T от 20 до 120 °С в спектральном максимуме, который наблюдается при частотах, близких к 10 ГГц, показан на рис. 104.

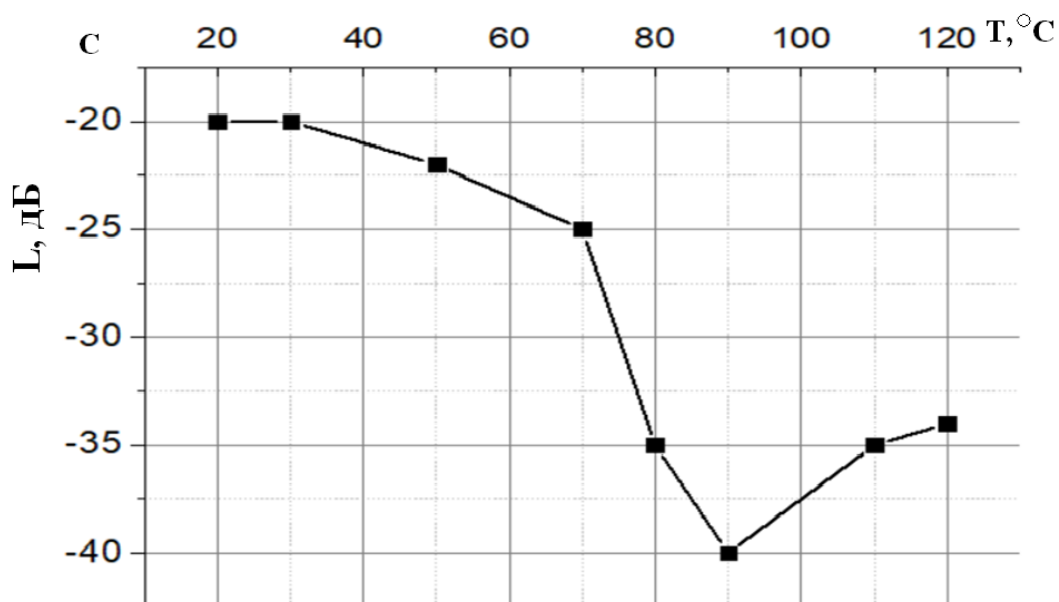


Рис. 104. Температурная зависимость поглощения L для образца 85%LSMO/15%СМС в спектральном максимуме (при наибольшем по модулю значении L при комнатной температуре) [A29].

Максимум поглощения СВЧ-энергии наблюдается вблизи $T = 90$ °С (см. рис. 104), что соответствует области фазового перехода LSMO ферромагнетик - парамагнетик. Вне сомнения, лабильность магнитной доменной структуры LSMO около $T = 90$ °С явно влияет на величину поглощения L СВЧ-излучения и способствует заметному увеличению L по модулю. При дальнейшем возрастании температуры при завершении фазового перехода LSMO в парамагнитную фазу значение L по модулю уменьшается, см. рис. 104.

Таким образом, синтезированные новые композитные составы на основе LSMO демонстрируют значительные величины поглощения энергии электромагнитного поля L в области СВЧ. Основными механизмами,

ответственными за поглощение СВЧ энергии в образцах вблизи порога перколяции, по-видимому, являются релаксационные процессы в диэлектрической матрице композита, тепловые электрические потери в цепочках проводящих кластеров, перемагничивание дисперсных частиц LSMO, задемпфированные резонансные колебания доменных стенок ферромагнетика и резонансное излучение композитного образца - резонатора. Установлено, что при соотношении компонентов LSMO, GeO₂, NaF вблизи порога перколяции цилиндрические образцы 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF, размещенные на поверхности МПЛ, могут поглощать СВЧ-энергию до 15 дБ [28]. Следует отметить возможность создания гибких поглощающих материалов на основе исследованных составов и полиэтилена с использованием результатов наших работ [A7, A8].

Выводы по главе 7

Проведено исследование атомной структуры и диэлектрических свойств сегнетоактивного PCW. Выявленная корреляция фазового перехода PCW из орторомбической $R\bar{m}m$ (D_{2h}^1) в кубическую фазу $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) с резким скачком диэлектрической проницаемости ϵ , достигающей в максимуме $1,4 \cdot 10^4$, позволяет считать PCW перспективным материалом для разработки новых сложных оксидов с высокими значениями ϵ .

Синтезированы и исследованы в качестве радиопоглощающих материалов композитные образцы с содержанием компонентов LSMO, GeO₂, NaF вблизи порога перколяции 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF. Величина поглощения СВЧ-энергии для таких образцов в частотном диапазоне от 3 ГГц до 12 ГГц достигает 15 дБ. Показана связь температурного фазового перехода ферромагнетик - парамагнетик LSMO в композите 85%LSMO/15%СМС с максимумом поглощения СВЧ-энергии в области частот f от 3,2 до 11,5 ГГц.

Таким образом, в ходе настоящих исследований нами решена задача установления взаимосвязи состава и электромагнитных свойств в

синтезированных композитных материалах и твердых растворах, а также их структурных превращений вследствие внешних воздействий различного рода, особенно в области существования критических явлений, например, вблизи порога перколяции или фазовых переходов.

Заключение

В результате выполнения поставленных задач в диссертационной работе впервые:

1. С помощью одношагового метода синтеза синтезированы и исследованы композиты на основе манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, обладающие изотропной отрицательной или положительной магниторезистивностью в зависимости от матрицы. Матрицей являются стеклоподобные вещества - Sb_2O_3 , GeO_2 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или синтетический графит. При использовании в качестве компонента крупнокристаллического графита наблюдается положительная магниторезистивность до 15 % в магнитных полях напряженностью H до 15 кЭ.

2. Предложен новый класс твердотельных материалов - композитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/(\text{GeO}_2$ или $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, имеющих отрицательный диэлектрический отклик на частотах ниже плазменной, диэлектрическая проницаемость которых зависит от напряженности внешнего постоянного магнитного поля. Магнитодиэлектрический коэффициент достигает 23 % в поле $H = 15$ кЭ на частоте $f = 10$ кГц.

3. Синтезированы полимерсодержащие композиты, изменяющие свое электрическое сопротивление как под действием одноосного давления, так и во внешнем постоянном магнитном поле. Образцы композитов $(1 - x)\text{LSMO}/x\text{LDPE}$ с массовой концентрацией $x = 15$ % полиэтилена низкой плотности проявляют несобственную пьезорезистивность до 17 % при воздействии одноосного давления 270 кПа. Чувствительность к давлению для образца 85%LSMO / 15%LDPE достигает значения 8,40 мОм/Па. Максимальные значения отрицательной изотропной туннельной магниторезистивности

композита 88%LSMO / 12%LDPE имеют составляют около 2 % в магнитном поле $H = 15$ кЭ.

4. В керамике ССТО в низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости (f от 10^{-3} до 10^{-2}) Гц) обнаружен эффект перехода от импеданса емкостного типа к импедансу индуктивного типа. Такое поведение импеданса проявляется в эффекте отрицательной емкости.

5. Магнитный отклик композита 0.05SFO/0.95ССТО в области температур T от 200 до 300 К не является суммой магнитных характеристик компонентов, а является результатом взаимодействия магнитных систем SFO и ССТО. В синтезированном композите 0.05SFO/0.95ССТО ферромагнитные включения SFO поляризуют спины ионов меди на границе раздела SFO - ССТО.

6. Для перовскита $CdTiO_3$ (P) обоснована возможность фазового перехода в ильменитовую фазу $CdTiO_3$ (I) при комнатной температуре с помощью интенсивного силового воздействия со сдвигом. Массированное внесение дефектов в кристаллическую структуру перовскита $CdTiO_3$ (P) приводит к фазовому переходу его в более рыхлую структурную форму $CdTiO_3$ (I).

7. С помощью рентгеноструктурных методов и методов диэлектрической спектроскопии показано, что в керамических твердых растворах $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$) промежуточная фаза между антисегнетоэлектрической (Pbam) и высокотемпературной параэлектрической (Pm3m) является сегнетоэлектрической (A2mm), подобной сегнетоэлектрическим фазам $BaTiO_3$ и $KNbO_3$.

8. Установлено корреляционное соответствие температурных трансформаций атомной структуры и электрофизических свойств соединения Pb_2CdWO_6 . В области фазового перехода в параэлектрическую фазу наблюдаются высокие значения диэлектрической проницаемости ϵ .

9. Показано, что в синтезированных керамических композитных образцах 75%LSMO/10%GeO₂/15%NaF вследствие потерь энергии на

перемагничивание и электрическую переполаризацию магнитных и диэлектрических кластеров величина поглощения СВЧ-энергии в диапазоне частот от 3 ГГц до 12 ГГц достигает $L = 15$ дБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baibich, M.N. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattice / M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert et al. // *Phys. Rev. Lett.*-1988.-V. 61.-№ 21.-P. 2472-2475.
2. Binasch, G. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange / G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach et al. // *Phys. Rev. B.*-1989.-V. 39.-№ 7.-P. 4828-4830.
3. Parkin, S.S.P. Giant Magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers / S.S.P. Parkin, Z.G. Li and David J. Smith // *Appl. Phys. Lett.*- 1991.-V. 58.-№ 23.-P. 2710-2712.
4. Piraux, L. Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires / L. Piraux, G.M. George, J. F. Despres et al. // *Appl. Phys. Lett.*-1994.-V. 65.-№ 19.-P. 2484-2486.
5. Fert A. Magnetic nanowires / A. Fert, L. Piraux // *J. Magn. Magn. Mater.*-1999.-V. 200.-P. 338-358.
6. Valet, T. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers / T. Valet, A. Fert // *Phys. Rev.*-1993.-V.48.-№10.-P. 7099-7113.
7. Chappert, C. The emergence of spin electronics of data storage / C. Chappert, A. Fert, and F.N. Van Dau // *Nature Mater.*-2007.-V.6.-P. 813-823.
8. Julliere, M. Tunneling between ferromagnetic films / M. Julliere // *Phys. Lett. A.*-1975.-V. 54.- № 3.-P. 225-226.
9. Modera, J.S. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions / J.S. Moodera, Lisa R. Kinder, T.M. Wong et al. // *Phys. Rev. Lett.*-1995.-V. 74.-№ 16.-P. 3273-3276.
10. Miyazaki, T. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction / T. Miyazaki, N. Tezuka // *J. Magn. Magn. Mater.*-1995.-V. 139.-P. L231-L234.
11. Ikeda, S. Tunnel magnetoresistance of 604 % at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valve annealed at high temperature

- // S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa et al. // *Appl. Phys. Lett.*-2008.-V. 93.-P. 082508-082508-3p.
12. Slonczewski, J.C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier / J.C. Slonczewski // *Phys. Rev. B.*-1989.-V. 39.-№ 10.-P. 6995-7002.
 13. Mitani, S. Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems / S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma // *J. Magn. Magn. Mater.*-1997.-V. 165.-P. 141-148.
 14. Inoue J. Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films / J. Inoue, S. Maekawa // *Phys. Rev. B.*-1996.-V. 53.-№ 18.-P. R11927-R11929.
 15. Гриднев, С.А. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней.-М.: Бином.-2012.- 352 с.
 16. Захаров, А.Ю. Теоретические основы физического материаловедения. Статистическая термодинамика модельных систем: Учебное пособие. / А.Ю. Захаров.-СПб: Лань.-2016.- 256с.
 17. Searle, C.W. Studies of the ionic ferromagnet (LaPb)MnO₃. V. Electric transport and ferromagnetic properties / C.W. Searle and S.T. Wang // *Can. J. Phys.*-1970.-V. 48.-P. 2023-2031.
 18. Chahara, K.-I. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure / K.-I. Chahara, T. Ohno, M. Kasai et al. // *Appl. Phys. Lett.*-1993.-V. 63.-№ 14.-P. 1990-1992.
 19. Von Helmolt, R. Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ Ferromagnetic Films / R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, et al // *Phys. Rev. Lett.*-1993.-V. 71.-№ 14.-P. 2331-2333.
 20. Jin, S. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films / S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormac et al. // *Science.*-1994.-V. 264.-P. 413-415.
 21. Jonker, G.H. Ferromagnetic compound of manganese with perovskite structure / G.H. Jonker, J.H. Van Santen // *Physica.*-1950.-V. 16.-№ 3.-P. 337-349.

22. Ibarra, M.R. Colossal magnetoresistance in manganese oxides perovskites / M.R. Ibarra, J.M. De Teresa // *J. Magn. Magn. Mater.*-1998.-V. 177-181.-P. 846-849.
23. Urushibara, A. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. et al. // *Phys. Rev. B.*-1995.-V. 51.-№ 20.-P. 14103-14109.
24. Нагаев, Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники / Э.Л. Нагаев // *Усп. Физ. Наук.*-1996.-Т. 166.-№ 8.- С. 833-858.
25. Tokura, Y. Colossal magnetoresistive manganites / Y. Tokura, Y. Tomioka // *J. Magn. Magn. Mater.*-1999.-V. 200.-P. 1-23.
26. Каган, М.Ю. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах / М.Ю. Каган, К.И. Кугель // *Усп. Физ. Наук.*-2001.-Т. 171.-№ 6.- С. 577-596.
27. Дунаевский, С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования / С.М. Дунаевский, В.В. Дериглазов // *Физика твердого тела.*-2004.-Т.-46.-В.12-С. 193-211.
28. Волков, Н.В. Магнитные туннельные структуры на основе манганитов / Н.В. Волков // *Усп. Физ. Наук.*-2012.-Т. 182.-№ 3.- С. 263-285.
29. Лошкарева, Н.Н. Зарядовая сегрегация и неоднородное магнитное состояние при донорном и акцепторном легировании LaMnO_3 / Н.Н. Лошкарева, А.В. Королев, Т.И. Арбузова и др. // *Физика твердого тела.*-2002.-Т. 44.-В.10.-С. 1827-1835.
30. Volger, J. Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure / J. Volger // *Physica.*-1954.-V. 20.-P. 49-66.
31. Coey, J.M.D. Mixed-valence manganites / J.M.D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar // *Advances in Physics.*-1999.-V. 48.-№ 2.-P. 167-293.
32. Изюмов, Ю.А. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов / Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин // *Усп. Физ. Наук.*-2001.-Т. 171.-№ 2.-С. 121-148.

33. Salamon, Myron B. The physics of manganites: structure and transport / Myron B. Salamon, Marcello Jaime // *Rev. Mod. Phys.*-2001.-V. 73.-№ 3.-P. 583-628.
34. Мамин, Р.Ф. Гигантская диэлектрическая восприимчивость и магнитоемкостной эффект в манганитах при комнатной температуре / Р.Ф. Мамин, Т. Игами, Ж. Мартон и др. // *Письма в ЖЭТФ.*-2007.-Т. 86.-Вып. 10.-С. 731-735.
35. Zener, C. Interaction between the d-shell in the Transition Metals II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite structure / C. Zener // *Phys. Rev.*-1951.-V. 82.-№ 3.-P. 403-405.
36. De Gennes, P.-G. Effects Double Exchange in Magnetic Crystals / P.-G. De Gennes // *Phys. Rev.*-1960.-V. 118.-№ 1.-P.141-154.
37. Millis, A.J. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A.J. Millis, P.B. Littlewood, and B.I. Shraiman // *Phys. Rev. Lett.*-1995.-V. 74.-№ 25.-P. 5144-5147.
38. Горьков Л.П. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах / Л.П. Горьков // *Усп. Физ. Наук.*-1998.-Т. 168.-№ 6.-С. 665-671.
39. Glazer, A.M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites / A.M. Glazer // *Acta Cryst.*-1972.-V. B28.-P. 3384-3392.
40. Martin, C.M. Magnetism and structural distortion in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ metallic ferromagnet / C.M. Martin and G. Shirane, Y. Endoh et al. // *Phys. Rev. B.*-1996.-V. 53.-№ 21.-P. 14285-14290.
41. Zhang, J. Magnons in ferromagnetic metallic manganites / J. Zhang, F. Ye, H. Sha et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.*-2007.-V. 19.-P. 1-28.
42. Hwang, H.Y. Spin-polarized Intergrain Tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ / H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, N.P. Ong et al. // *Phys. Rev. Lett.*-1996.-V. 77.-№ 10.-P. 2041-2044.
43. Ji, Y. Measurement of spin polarization of single crystals of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ / Y. Ji, C.L. Chien, Y. Tomioka et al. // *Phys. Rev.*-2002.-V. 66.-P. 012410-4 p.

44. Soulen, R.J. Andreev reflection: A new means to determine the spin polarization of ferromagnetic materials / R.J. Soulen, Jr., M.S. Osofsky, B. Nadgorny et al. // J. Appl. Phys.-1999.-V. 85.- № 8.-P. 4589-4591.
45. Park, J.-H. Magnetic Properties at Surface Boundary of a Half-Metallic Ferromagnet $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim et al. // Phys. Rev. Lett.-1998.-V. 81.-№ 9.-P. 1953-1956.
46. Meservey, R. Spin-polarized electrons tunneling / R. Meservey and P. Tedrow // Phys. Rep.-1994.-V. 238.-№. 4.-P. 173-243.
47. Bowen, M. Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments / M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy et al. // Appl. Phys. Lett.-2003.-V. 82.-P. 233-235.
48. Hwang, H.Y. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO_3 / H.Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli et al. // Phys. Rev. Lett.-1995.-V. 75.- № 5.-P. 914-917.
49. Lee, S. Intergrain Magnetoresistance via Second-Order Tunneling in Perovskite Manganites / S. Lee, H.Y. Hwang, B.I. Shraiman et al. // Phys. Rev. Lett.-1999.-V. 82.-№ 22.-P. 4508-4511.
50. Balcells, Ll. High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites / Ll. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martinez et al. // Phys. Rev. B.-1998.-V.-58.-№ 22.-P. R14697-R14700.
51. Balcells, Ll. Magnetic surface effects and low-temperature magnetoresistance in manganese perovskites / Ll. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martinez et al. // J. Phys.: Condens. Matter.-1998.-V.10.-P. 1883-1890.
52. De Teresa, J.-M. inverse tunnel magnetoresistance in $\text{Co/SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: new ideas on spin-polarized tunneling / J.-M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert et al. // Phys. Rev. Lett.-1999.-V. 82.-№ 21.-P. 4288-4291.
53. Garcia, V. Temperature dependence of the interfacial spin polarization of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ / V. Garcia, M. Bibes, A. Barthelemy et al. // Phys. Rev. B.-2004.-V. 69.-P. 052403-4 p.

54. Ziese, M. Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides / M. Ziese // *Rep. Prog. Phys.*-2002.-V. 65.-P. 143-249.
55. Siwach, P.K. Low field magnetotransport in manganites / P.K. Siwach, H.K. Singh and O.N. Srivastava // *J. Phys.: Condens. Matter.*-2008.-V. 20.-№ 27.-P. 1-43.
56. Balcells, Ll. Enhanced field sensitivity close to percolation in magnetoresistive $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ / CeO_2 composites / Ll. Balcells, A.E. Carrillo, B. Martinez et al. // *Appl. Phys. Lett.*-1999.-V. 74.-№ 26.-P. 4014-4016.
57. Bahadur, D. Properties of CMR composites / D. Bahadur and D. Das // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*-2003.-V. 115.-№ 5-6.-P. 587-606.
58. Gupta, S. Enhanced room-temperature magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -glass composites / S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra et al. // *Appl. Phys. Lett.*-2001.-V. 78.-№ 3.-P. 362-364.
59. Suchtelen J.V. Product properties: a new application of composite materials / Suchtelen J.V. // *Philips Res. Repts.*-1972.-T. 27.-№ 1.-P.28–37.
60. Topolov, V.Yu. Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics / V.Yu. Topolov, C.R. Bowen.-London: Springer.-2009.-202 p.
61. Newnham, R.E. Connectivity and piezoelectric pyroelectric composites. R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross // *Mater. Res. Bull.*- 1978.- V. 13.- P. 525–536.
62. Huang, Y.-H. Chemical synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /silica homogeneous nanocomposites // Y.-H. Huang, C.-H. Yan, S. Wang et al. // *J. Mater. Chem.*-2001.-V. 11.-P. 3296-3299.
63. Shlyakhtin, O.A. Enhancement of low field magnetoresistance by chemical interaction in bulk composites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / SrMeO_3 (Me=Ti, Zr) / O.A. Shlyakhtin, K.H. Shin, and Y-J. Oh // *J. Appl. Phys.*-2002.-V. 91.- № 10.-P. 7403-7405.
64. Kushnir, S.E. Synthesis of Magnetoresistive Glass–Ceramic Composites in the $\text{SrO-MnO}_x\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ System / S.E. Kushnir, A.V. Vasil`ev, D.D. Zaitsev et

- al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.- 2008.- V. 2. № 1.-P. 34–36.
65. Gaur, A. Enhanced low field magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ composite / A. Gaur, G.D. Varma, H.K. Singh // J. Phys. D: Appl. Phys.-2006.-V. 39.-P. 3531–3535.
66. Kameli, P. The effect of TiO_2 doping on the structure and magnetic and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ composite / P. Kameli, H. Salamati, M. Eshraghi et al. // J. Appl. Phys.-2005.-V. 98.- № 10.- P. 043908-4 p.
67. Yang, X.S. Low-field magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ composites / X.S. Yang, Y. Yang, W. He et al. // J. Phys. D: Appl. Phys.-2008.-V. 41.-P. 115009-5 p.
68. Nasri, M. Electrical transport and magnetoresistance properties of $(1-x)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/x(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ composites / M. Nasri, M. Triki, E. Drahri et al. // J. Alloys and Comp.-2013.-V. 576.-P. 404-408.
69. Moodera, J. Optimum tunnel barrier in ferromagnetic–insulator–ferromagnetic tunneling structures / J.S. Moodera, E.F. Gallagher, K. Robinson et al. // Appl.Phys.Lett.-1997.-V. 70.-P. 3050-3068.
70. Sankar, S. Spin-dependent transport of Co-SiO₂ granular films approaching percolation / S. Sankar and A. E. Berkowitz // Phys. Rev. B.-2000.-V.62.-№ 21.-P. 14273-14278.
71. Стогней, О.В. Резистивные и магниторезистивные свойства гранулированных аморфных композитов CoFeB-SiO_n / О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников и др. // Физика металлов и металловедение.- 2001.-Т.91.-№ 1.-С. 24-31.
72. Golosovsky, I.V. Magnetic Proximity Effect Features in Antiferromagnetic/Ferrimagnetic Core-Shell Nanoparticles / I.V. Golosovsky, G. Salazar-Alvarez, A. Lopez-Ortega et al. // Phys. Rev. Lett. – 2009.-V. 102.-P. 247201-4p.
73. Manna, P.K. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity / P.K. Manna, S.M. Yusuf // Phys. Rep.-2014.-V. 535.-P. 61-99.

74. Kim, H.-J. Enhanced low field magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ composites / H.-J. Kim, S.-I. Yoo // *J. of Alloys Comp.*-2012.-V. 521.-P. 30 - 34.
75. Zi, Zh. Enhanced low-field magnetoresistance in LSMO/SFO composite system / Zh. Zi, Y. Fu, Q. Liu et al. // *J. Magn. Magn. Mater.*-2012.-V. 324.-P. 1117-1121.
76. Gaur, A. Magnetoresistance behaviour of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NiO}$ composites / A. Gaur, G.D. Varma // *Solid State Commun.*-2006.-V. 139.-P. 310-314.
77. Zhou, Zh.-Yu. Effect of second introduced phase on magnetotransport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/0.33(\text{CuO}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ composites / Zh.-Yu. Zhou, X.-Sh. Wu, G.-Sh. Luo et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*-2008.-V. 18.-P. 890-896.
78. Seo, Y.J. Magnetic and electrical transport properties on $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_{1-x}/(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_x$ composites / Y.J. Seo, G.W. Kim et al. // *J. Phys.: Conf. Series.*-2011.-V. 266.-P. 1-6.
79. Seo, Y.J. Electrical transport properties and magnetoresistance of $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composites / Y.J. Seo, G.W. Kim, C.H. Sung et al. // *Kor. J. Mater. Res.*-2010.-V. 20.-№ 3.-P. 137-141.
80. Yan, Ch.-H. A large low field colossal magnetoresistance in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and CoFe_2O_4 combined system / C.-H. Yan, Z.-G. Xu, T. Zhu et al. // *J. Appl. Phys.*-2000.-V. 87.-№9.-P. 5588-5590.
81. Artale, C. Electric and magnetic properties of PMMA/manganite composites / C. Artale, S. Fermepin, M. Forti et al. // *Physica B.*-2009.-V. 404.-P. 2760-2762.
82. Gupta, K. Synthesis of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ and polyaniline nanocomposite with its electrical and magneto-transport properties / K. Gupta, P.C. Jana, A.K. Meikar et al. // *J. Appl. Phys.*-2010.-V.107.-P. 073704-7 p.
83. Zhou, Yu. Effects of copper doping on the structure, electrical and low-field magnetoresistance properties of $(1-x)\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/x\text{Cu}$ ($x=0-0.15$) composite coatings / Y. Zhou, X. Zhu, S. Li // *Ceramics International.*-2017.-V. 43.-P. 10026-10031.

84. Yang, L.Q. Electrical transport and low-field magnetoresistance in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{Zn}$ composites / L.Q. Yang, X.S. Yang L. Lv et al // *Internat. J. Modern Phys. B.*-2013.-V. 27.-№ 15.-P. 1362012-4 p.
85. Прилипко, С.Ю. Коэрцитивная сила нанокристаллических манганитов / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, В.Н. Варюхин и др. // *Физика низких температур.*-2010.-Т. 36.-№4.-С. 452-455.
86. Hui, P.M. Enhancement in nonlinear effects in percolating nonlinear resistor networks / P.M. Hui // *Phys. Rev. B.*-1990.-V. 41.-№ 3.-P. 1673-1675.
87. Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. А. Фельц.-М.: Мир.-1986.- 352 с.
88. Hofener, C. Voltage and temperature dependence of the grain boundary tunneling magnetoresistance in manganites / C. Hofener, J.B. Philipp, J. Klein et al. // *Europhys. Lett.*-2000.-V. 50(5).-P. 681-687.
89. Klein, J. On the nature of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites / J. Klein, C. Hofener, S. Uhlenbruck et al. // *Europhys. Lett.*-1999.-V. 47.-№ 3.-P. 371-377.
90. Nandi, U. Scaling description of non-ohmic direct current conduction in disordered systems / U. Nandi, D. Jana, D. Talukdar // *Progr. Mater. Sci.*-2015.-V. 71.-P. 1-92.
91. Xun, S. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ modified high performance $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material / S. Xun, J. Chong, X. Song et al. // *J. Mater. Chem.*-2012.-V. 22.-P. 15775-15781.
92. Kapitza, P. The study of the specific resistance of bismuth crystals and its change in strong magnetic fields and some allied problems / P. Kapitza // *Proc. Roy. Soc. A.*-1928.-V. 119.-P. 458-453.
93. Мотт, Н. Электроны в неупорядоченных структурах / Н. Мотт.-М.: Мир.-1969.- 172 с.
94. Chrobozcek, J.A. Magnetoresistance of n-type germanium in the phonon-assisted hopping conduction range at high magnetic fields / J.A. Chrobozcek, R.J. Sladek // *Phys. Rev.*-1966.-V. 151.-№ 2.-P. 595-598.

95. Sladek, R.J. Magnetically induced impurity banding in n-InSb / R.J. Sladek // J. Phys. Chem. Solids.-1958.-V. 5.-P. 157-170.
96. Маделунг, О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп / О. Маделунг.-М.: Мир.-1967.- 477 с.
97. Toyozawa, Y. Theory of localized spins and negative magnetoresistance in the metallic impurity / Y. Toyozawa // J. Phys. Soc. Japan.-1962.-V.17.-P. 986-1004.
98. Xue, Q.Z. Positive magnetoresistance in micro-sized granular $\text{Ni}_x\text{-C}_{1-x}$ composites / Q.Z. Xue, X. Zhang // Phys. Lett. A.-2003.-V. 313.-P. 461-466.
99. Xue, Q.Z. Room-temperature positive magnetoresistance in micro-sized $\text{Co}_x\text{-C}_{1-x}$ composites / Q.Z. Xue, X. Zhang, D.D. Zhu // Physica B.-2003.-V.334.-P. 216-220.
100. Xue, Q.Z. Positive linear magnetoresistance in $\text{Fe}_x\text{-C}_{1-x}$ composites / Q.Z. Xue, X. Zhang, D.D. Zhu // J. Magn. Magn. Mater.-2004.-V. 270.-P. 397-402.
101. Zhang, X. Positive and negative linear magnetoresistance of graphite / X. Zhang, Q.Z. Xue, D.D. Zhu // Phys. Lett. A.- 2004.-V. 320.-P. 471-477.
102. Mandal, G. Role of particle size on the magnetoresistance of nanocrystalline graphite / G. Mandal, V. Srinivas, V.V. Rao // Carbon.-2013.-V. 57.-P. 139-145.
103. Уббелоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис.-М.: Мир.-1965.- 256 с.
104. Селвуд, П. Магнетохимия / П. Селвуд.-М.: Изд.-во иностранной литературы.-1958.-458 с.
105. Lee, M. Band-gap tuning and linear magnetoresistance in the silver chalcogenides / M. Lee, T.F. Rosenbaum, M.L. Saboungi et al. // Phys. Rev. Lett.-2002.-V. 88.-P. 066602 -4 p.
106. Abrikosov, A.A. Quantum magnetoresistance / A.A. Abrikosov // Phys. Rev. B.-1998.-V.58.-P. 2788-2794.

107. Макарова, Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур / Т.Л. Макарова // Физика и техника полупроводников.-2004.-Т. 38.-В. 6.-С. 641-664.
108. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский.-М.: Наука.-1971.- 1032 с.
109. Дорфман, Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества / Я.Г. Дорфман.-М.-1955.- 377с.
110. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров.-М.: Советская энциклопедия.-1983.- 428 с.
111. Ghosh, K. Positive giant magnetoresistance in a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructure / K. Ghosh, S.B. Ogale, S.P. Pai et al. // Appl. Phys. Lett.-1998.-V. 73.-№ 5.-P. 689-691.
112. Lin, Y.B. Giant positive magnetoresistance in heterostructure ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) coated with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ composites // Y.B. Lin, Z.G. Huang, Y.M. Yang et al. // Appl. Phys.-2011.-V. 104.-P. 143-147.
113. Соловьев, И.Н. Низкочастотный магнитоэлектрический датчик тока / И.Н. Соловьев, М.И. Бичурин // Вестник Новгородского государственного университета.-2013.-Т. 1.-№ 75.- С. 35-36.
114. Bichurin, M. Magnetoelectric current sensors / M. Bichurin, R. Petrov, V. Leontiev et al. // Sensor.-2017.-V. 17.-№ 6.-P. 1271-1-1271-13.
115. Bichurin, M.I. Magnetoelectric effect in magnetostriction-piezoelectric multiferroics / M.I. Bichurin and V.M. Petrov // Low Temp. Phys.- 2010.-V. 36 (6).-P. 544-549.
116. Дюжев, Н.А. Преобразователи магнитного поля на основе анизотропных магниторезистивных тонкопленочных структур для работы в широком диапазоне температур / Н.А. Дюжев, Н.С. Мазуркин, В.С. Поздняков и др. // Изв. Вузов Электроника.-2015.-Т. 20.-№ 2.-С. 113-119.
117. Болтаев, А.П. Особенности магнитосопротивления многослойных систем магнитных наностроек в слабых магнитных полях / А.П. Болтаев,

- Ф.А. Пудонин, И.А. Шерстнев // Физика твердого тела.-2011.-Т. 53.-В. 5.- С. 892-898.
118. Chien, C.L. Giant magnetoresistance in granular ferromagnetic systems / C.L. Chien, J.Q. Xiao and J.S. Jiang // J. Appl. Phys.-1993.-V. 73.-№ 10.-P. 5309-5314.
119. Shai, J. Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature / J. Zhai, Z. Xing, S. Dong et al. // Appl. Phys. Lett.-2006.-V. 88.-P. 062510-3 p.
120. Spaldin, N.A. Multiferroics: Past, present, and future / N.A. Spaldin, C.W. Cheong and R. Ramesh // Phys. Today.-2010.-V. 63.-№ 10.-P. 38-43.
121. Веневцев, Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов.-1982.-М.: Наука.-224 с.
122. Fiebig, M. Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // J. Phys. D: Appl. Phys.-2005.-V. 38.-P. R123-152.
123. Goto, T. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites / T. Goto, T. Kimura, G. Lawes et al. // Phys. Rev. Lett.-2004.-V. 92.-№ 25.-P. 257201-4 p.
124. Kimura, T. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al. // Nature.-2003.-V. 426.-№ 6.-P. 55-58.
125. Акбашев, А.Р. Структурные и химические аспекты создания материалов со свойствами мультиферроиков / А.Р. Акбашев, А.Р. Кауль // Успехи химии.-2011.-Т. 80.-№ 12.-С. 1211-1230.
126. Gridnev, S.A. Magnetodielectric effect in two-layer magnetoelectric PZT-MZF composite / S.A. Gridnev, A.V. Kalgin, and V.A. Chernykh // Integr. Ferroelectrics.-2009.-V. 109.-P. 70-75.
127. Gridnev, S.A. Magnetodielectric effect in relaxor ceramic $\text{Pb}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ / S.A. Gridnev, M.Yu. Voskoboinik and I.P. Raevski // Ferroelectrics.-2013.-V. 44:1.-P. 60-66.
128. Catalan, G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling / G. Catalan // Appl.Phys.Lett.-2006.-V. 88.-P. 102902-3 p.

129. Mondal, R.A. Origin of magnetocapacitance in chemically homogeneous and inhomogeneous ferrites / R.A. Mondal, B.S. Murty and V.R.K. Murthy // *Phys. Chem. Chem. Phys.*-2015.-V. 17.-P. 2432-2437.
130. Mandal, P.R. Enhanced magnetocapacitance and dielectric property of $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ magnetodielectric composites / P.R. Mandal, T.K. Nath // *J. Alloys Comp.*-2014.-V. 599.-P. 71-77.
131. Serrate, D. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature / D. Serrate, J.-M. De Teresa and M.R. Ibarra // *J. Phys.: Condens. Matt.*-2007.-V. 19.-P. 023201-86 p.
132. Bonaedy, T. Resistive magnetodielectric property of polycrystalline $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / T. Bonaedy, Y.S. Koo, K.D. Sung et al. // *Appl. Phys. Lett.*-2007.-V. 91.-P. 132901-3 p.
133. Rai, H.M. Room temperature magnetodielectric studies on Mn-doped LaGaO_3 / H.M. Rai, R. Late, S.K. Saxena et al. // *Mat. Res. Express.*-2015.-V. 2.-P. 096195-8 p.
134. Turik, A.V. Magnetodielectric effect and magnetoelectricity in multiferroics and heterogeneous systems: modeling and experiment / A.V. Turik and A.V. Pavlenko // *Ferroelectrics.*-2013.-V. 444.-P. 53-59.
135. Semisalova, A.S. Strong magnetodielectric effects in magnetorheological elastomers / A.S. Semisalova, N.S. Perov, G.V. Stepanov et al. // *Soft Matter.*-2013.-V. 9.-P. 11318-11324.
136. Nan, C.-W. Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions / C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong et al. // *J. Appl. Phys.*-2008.-V. 103.-P. 031101-35 p.
137. Chavan, S.D. Dielectric and magnetodielectric properties of LSMO-BCZT composites / S.D. Chavan, S.G. Chavan, S.S. Mane et al. // *J. Mater. Sci.*-2016.-V. 27.-P. 1254-1260.
138. Hou, Y. Large Magnetodielectric Effect in $(1-x)\text{La}_2\text{NiMnO}_6\text{-}(x)\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ Composites / Y. Hou, Q.X. Yu, Y.P. Yao et al. // *Ferroelectrics.*-2010.-V. 409.-P. 196-203.

139. Lisnevskaya, I.V. Investigation of the influence of various factors on the dielectric, piezoelectric, and magnetoelectric properties of 1-3, 3-1, and 1-1 multiferroic composites / I.V. Lisnevskaya, T.G. Lupeiko and K.V. Myagkaya // *J. Composite Materials*.-2016.-V. 17.-P. 1-11.
140. Han, Y. Magnetodielectric effect in $\text{NaNbO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ particulate composite / Y. Han, L. Li, D. Guo et al. // *Matter. Lett.*-2013.-V.98.-P. 19-21.
141. Sutar, M.M. Magnetoelectric and magnetodielectric effect in BST-LSMO ferromagnetic/ferroelectric composites / M.M. Sutar, S.R. Jigajeni, A.N. Tarale et al. // *J. Mater. Sci.*-2014.-V. 25.-P. 3771-3778.
142. Богатин, А.С. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной электропроводностью / А.С. Богатин, А.В. Турик. Ростов н/Д: Феникс.-2013.- 255 с.
143. Орешкин, П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков / П.Т. Орешкин.-М.: «Высшая школа».-1977.- 448 с.
144. Поплавко, Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко.- Киев.: «Вища школа».-1980.- 400 с.
145. Займан, Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Займан.-М.: «Мир».-1974.- 472с.
146. Yan, K.-L. Negative permittivity behavior and magnetic performance of perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ at high-frequency / K.-L. Yan, R.-H. Fan, Z.-C. Shi et al. // *J. Mater. Chem. C*.-2014.-V. 2.-P. 1028-1033/
147. Tsutaoka, T. Low frequency plasmonic state and negative permittivity spectra of coagulated Cu granular composite materials in the percolation threshold // T. Tsutaoka, T. Kasagi, S. Yamamoto et al. // *Appl. Phys. Lett.*-2013.-V. 102.-P. 181904-4 p.
148. Sun, K. The tunable negative permittivity and negative permeability of percolative $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ composites in radio frequency range / K. Sun, R.H. Fan, Z.D. Zhang et al. // *Appl. Phys. Lett.*-2015.-V. 106.-P. 172902-4 p.

149. Shi, Z.-C. Random composites of nickel networks supported by porous alumina toward double negative materials / Z.-C. Shi, R.-H. Fan, Z.-D. Zhang et al. // *Adv. Mater.*-2012.-V. 24.-P. 2349-2352.
150. Новиков, В.В. Частотные зависимости диэлектрических свойств композитов типа металл-диэлектрик / В.В. Новиков, K.W. Wojciechowski // *Физика твердого тела.*-2002.-Т. 44.-№ 11.-С. 1963-1969.
151. Гинзбург, В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме / В.Л. Гинзбург.-М.: Наука.-1967.- 684с.
152. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе.-М.: Мир.-1974.- 288с.
153. Глозман, И.А. Пьезокерамические материалы в электронной технике / И.А. Глозман.-М.-Л.: Энергия.-1965.-192с.
154. Zhang, X.-W. Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites / X.-W. Zhang, Y. Pan, Q. Zheng et al. // *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physic.*-2000.-V. 38.-P. 2739-2749.
155. Zhang, X. Piezoresistive characterization of polyethylene terephthalate-graphite composites / X. Zhang, Z. Yao, Z. Ge et al. // *J. of Testing and Evaluation.*- 2017.-V. 45.-№ 1.-P. 303-312.
156. Wichmann, M.H.G. Piezoresistive response of epoxy composites with carbon nanoparticles under tensile load / M.H.G. Wichmann, S.T. Buschhorn, J. Gehrman et al. // *Phys. Rev. B.*-2009.-V. 80.-P. 245437-8 p.
157. Belyaeva, I. Magnetodielectric effect in magnetoactive elastomers: Transient response and hysteresis / I.A. Belyaeva, E.Yu. Kramarenko, M. Shamonin // *Polymer.*-2017.-V. 127.-P. 119-128.
158. Bartolozzi, C. Robots with a sense of touch / C. Bartolozzi, L. Natale, F. Nori et al. // *Nature Materials.*-2016.-V. 15.-P. 921-925.
159. Stassi, S. Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: a Review / S. Stassi, V. Cauda, G. Canavese et al. // *Sensor.*-2014.-V. 14.-P. 5296-5332.

160. Yu. M. A high-damping magnetorheological elastomer with bi-directional magnetic control modulus for potential application in seismology / M. Yu, S. Qi, J. Fu, and M. Zhu // *Appl. Phys. Lett.*-2015.-V. 107.-P. 111901-4 p.
161. Sorokin, V.V. Hysteresis of the viscoelastic properties and the normal force in magnetically and mechanically soft magnetoactive elastomers: effects of filler composition, strain amplitude and magnetic field / V.V. Sorokin, G. V. Stepanov, M. Shamonin et al. // *Polymer.*-2015.-V. 76.-P. 191-202.
162. Stepanov, G.V. Magnetoresistive effect in magnetoactive elastomers / G.V. Stepanov, D.A. Semerenko, A.V. Bakhtiiarov // *J. Supercond. Nov. Magn.*-2013.-V. 26.-P. 1055-1059.
163. Bica, I. Magnetoresistor sensor with magnetorheological elastomers / I. Bica // *J. Industr. Engin. Chem.*-2011.-V. 17.-P. 83-89.
164. Stepanov, G.V. Magnetorheological and deformation properties of magnetically controlled elastomers with hard magnetic filler / G.V. Stepanov, A.V. Chertovich, E.Yu. Kramarenko // *J. Magn. Magn. Mater.*-2012.-V. 324.-P. 3448-3451.
165. Dediu, V. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor / V. Dediu, M. Murgia, F.C. Maticotta et al. // *Solid State Commun.*-2002.-V. 122.-P. 181-184.
166. Huang, Y.-H. Enhanced magnetoresistance in granular $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ /polymer composites / Y.-H. Huang, X. Chen, Z.-M. Wang et al. // *J. Appl. Phys.*-2002.-V. 91.-№ 10.-P. 7733-7735.
167. Artale, C. Electric and magnetic properties of PMMA/manganite composites / C. Artale, S. Fermepin, M. Forti et al. // *Phys. B.*-2009.-V. 404.-P. 2760-2762.
168. Yang, L. Structure and electrical properties in polymer bonded $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ composites / L. Yang, X. Yang, C. Cheng et al. // *Physics Procedia.*-2012.-V. 27.-P. 92-95.
169. Majumdar, S. Interfacial properties of organic semiconductor-inorganic magnetic oxide hybrid spintronic systems fabricated using pulsed laser deposition /

- S. Majumdar, K. Grochowska, M. Sawczak et al. // *Appl. Mater. Interfaces*.-2015.-V. 7.-22228-22237.
170. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер.-М.: Научный мир.-2007.- 576 с.
171. Kim, K.H. Frequency shifts of the internal phonon modes in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / K.H. Kim, J.Y. Gu, H.S. Choi et al. // *Phys. Rev. Lett.*-1996.-V. 77.-№ 9.-P. 1877-1880.
172. Krimm, S. Infrared spectra of high polymers. II. Polyethylene / S. Krimm, C. Y. Liang, and G.B.B.M. Sutherland // *J. Chem. Phys.*-1956.-V. 25.-№ 3.-P. 549-562.
173. Subramanian, M.A. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases / M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan et al. // *J. Solid State Chem.*-2000.-V. 151.-P. 323-325.
174. Bochu, B. Synthèse et caractérisation d'une série de titanates perovskites isotopes de $[\text{CaCu}_3]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ / B. Bochu, M.N. Deschizeaux, et J.C. // *J. Solid State Chem.*-1979.-V. 29.-P. 291-298.
175. Sinclair, D.C. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. One-step internal barrier layer capacitor / D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison et al. // *Appl. Phys. Lett.*-2002.-V. 80.-№ 12.-P. 2153-2155.
176. Homes, C.C. Charge transfer in the high dielectric constant materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CdCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / C.C. Homes, T. Vogt, and S.M. Shapiro et al. // *Phys. Rev. B*.-2003.-V. 67.-P. 092106-1-092106-4.
177. Lin, Y. Epitaxial growth of dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on (001) LaAlO_3 by pulsed laser deposition / Y. Lin, Y. B. Chen, T. Garret et al. // *Appl. Phys. Lett.*-2002.-V. 81.-№ 4.-P. 631-633.
178. Zhang. L. Electrode and grain-boundary effects on the conductivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / L. Zhang // *Appl. Phys. Lett.*-2005.-V. 87.-P. 022907-3 p.
179. Pan, M.-J. A bimodal grain size model for predicting the dielectric constant of calcium copper titanate ceramics / M.-J. Pan and B. A. Bender // *J. Amer. Ceramic. Soc.*-2005.-V. 88.-№ 9.-P. 2611-2614.

180. Brize, V. Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics / V. Brize, G. Gruener, J. Wolfman et al. K. // Mater. Sci. Eng. B.-2006.-V. 129.-P. 135-138.
181. Ni, L. Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics / Appl. Phys. Lett.-2007.-V. 91.-P. 122905-3 p.
182. Romero, J.J. Evolution of the intergranular phase during sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics / J.J. Romero, P. Leret, F. Rubio-Marcos et al. // J. Eur. Ceram. Soc.-2010.-V. 30.-P. 737-742.
183. Wang, C.C. Surface-layer effects on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / C. C. Wang and L. W. Zhang // Appl. Phys. Lett.-2006.-V. 88.-P. 042906-3 p.
184. Куропаткина, С.А. Гигантское увеличение диэлектрической проницаемости и электропроводимости в неоднородных диэлектриках / С.А. Куропаткина, И.П. Раевский, А.С. Богатин // Изв. РАН. Сер. Физ.-2007.-Т. 71.-№ 2.-С. 238-239.
185. Deng, G. On origin and intrinsic electrical properties of the colossal dielectric constant state in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / G. Deng and P. Muralt // Mater. Sci. and Eng.-2010.-V. 8.-P. 1-4.
186. Schmidt, R. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics / R. Schmidt, M.C. Stennett, N.C. Hyatt et al. // J. Eur. Ceram. Soc.-2012.-V. 32.-P. 3313-3321.
187. Zhu, Y. Nanoscale Disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: A New Route to the Enhanced Dielectric Response / Y. Zhu, J.C. Zheng, L. Wu et al. // Phys. Rev. Lett.-2007.-V. 99.-P. 037602-4 p.
188. Li, M. Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures: A cautionary tale / M. Li, D.C. Sinclair, A.R. West // J. Appl. Phys.-2011.-V. 109.-P. 084106-9 p.
189. Koops, C.G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies / C.G. Koops // Phys. Rev.-1951.-V/ 83.-№ 1.-P. 121-124.

190. Felix, A.A. Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics / A.A. Felix, M.O. Orlandi, J.A. Varela // *Sol. Stat. Commun.*-2011.-V. 151.-P. 1377-1381.
191. Zaidi, H.S. Spectroscopy of delayed electronic transitions in GaAs Schottky diodes / H.S. Zaidi, A.K. Jonscher // *Semicond. Sci. Technol.*-1987.-V. 2.-P. 587-596.
192. Shulman, J. General mechanism for negative capacitance phenomena / J. Shulman, Y.Y. Xue, S. Tsui et al. // *Phys. Rev. B.*-2009.-V. 80.-P. 134202-6 p.
193. Пенин, Н.А. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах / Н.А. Пенин // *Физика и техника полупроводников.*-1996.-Т. 30.-В. 4.-С. 626-634.
194. Wu, X. Negative capacitance at metal-semiconductor interfaces / X. Wu, E. S. Yang, and H. L. Evans // *J. Appl. Phys.*-1990.-V. 68.-№ 6.-P. 2845-2848.
195. Ershov, M. Negative Capacitance Effect in Semiconductor Devices / M. Ershov, H. C. Liu, L. Li, M. Buchanan et al. // *IEEE Trans. Electron. Devices.*-1998.-V. 45.-№ 10.-P. 2196-2206.
196. Jonscher, A.K. The physical origin of negative capacitance / A.K. Jonscher // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*-1986.-V. 82.-№ 2.-P. 75-81.
197. Gavrilova N.D. Negative dielectric permittivity of poly(acrylic acid) pressed pellets / N.D. Gavrilova, V.K. Novik, A.V. Vorobyev et al. // *J. Non-Cryst. Solids.*-2016.-V. 452.-P. 1-8.
198. Abdullah, M.H. Frequency dependence of the complex impedances and dielectric behaviour of some Mg-Zn ferrites / M.H. Abdullah, A.N. Yusoff // *J. Meter. Sci.*-1997.-P. 5817-5823.
199. Jonscher, A.K. Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher // *J. Phys. D: Appl. Phys.*-1999.-V. 32.-P. R57-R70.
200. Turik, A.V. Non-Debye relaxation and resonance phenomena in dielectric spectra of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ family functional ceramic materials / A.V. Turik, A.S. Bogatin // *Functional Mater. Lett.*-2014.-V. 8.-No 4.-P. 1550035-4 p.

201. Kwok, H.L. Understanding negative capacitance effect using an equivalent resistor-capacitor circuit / H.L. Kwok // *Phys. Stat. Sol. C*.-2008.-V. 5.-№ 2.-P. 638-640.
202. Родерик, Э.Х. Контакты металл-полупроводник / Э.Х. Родерик.-М.: Радио и связь.-1982.-208 с.
203. Butcher, K.S.A. An instrumental solution to the phenomenon of negative capacitances in semiconductors / K.S.A. Butcher, T.L. Tansley and D. Alexiev // *Solid-State Electronics*.-1996.-V. 39.-№ 3.-P. 333-336.
204. Zuckermann, M.J. The proximity effect for weak itinerant ferromagnets / M. J. Zuckermann // *Solid St. Commun*.-1973.-V. 12.-P. 745-747.
205. Schwickert, M.M. Magnetic moments, coupling, and interface interdiffusion in Fe/V(001) superlattices / M.M. Schwickert, R. Coehoorn, M.A. Tomaz et al. // *Phys. Rev. B*.-1998.-V. 57.-№ 21.-P. 13681-13691.
206. Tomaz, M.A. Induced V moments in Fe/V(100), (211), and (110) superlattices studied using x-ray magnetic circular dichroism / M.A. Tomaz, W.J. Antel J., W.L. O'Brien et al. // *J. Phys. Condens. Matter*.-1997.-V. 9.-P. L179-L184.
207. Golosovsky, I.V. Magnetic proximity effect features in antiferromagnetic/ferrimagnetic core-shell nanoparticles / I. V. Golosovsky, G. Salazar-Alvarez, A. Lopez-Ortega et al. // *Phys. Rev. Lett*.-2009.-V. 102.-P. 247201-4 p.
208. Magnys, F. Long-range magnetic interactions and proximity effects in an amorphous exchange-spring magnet / F. Magnus, M.E. Brooks-Bartlett, R. Moubah et al. // *Nature Commun*.-2016.-V. 7.-P. 1-7.
209. Thorarinsdottir, K.A. Giant magnetic proximity effect in amorphous layered magnets / K.A. Thorarinsdottir, H. Palonen, G.K. Palsson et al. // *Phys. Rev. Mater*.-2019.-V. 3.-P. 054409-7 p.
210. Maccherozzi, F. Evidence for a Magnetic Proximity Effect up to Room Temperature at Fe (Ga, Mn)As Interfaces / F. Maccherozzi, M. Sperl, G. Panaccione et al. // *Phys. Rev. Lett*.-2008.-V. 101.-P. 267201-4 p.

211. Toro, J.A. De. High temperature magnetic stabilization of cobalt nanoparticles by an antiferromagnetic proximity effect / J.A. De Toro, D.P. Marques, P. Muniz et al. // *Phys. Rev. Lett.*-2015.-V. 115.-P.057201-6 p.
212. Manna, R.K. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity / P.K. Manna, S.M. Yusuf // *Phys. Rep.*-2014.-V. 535.-P. 61-99.
213. Jensen, P.J. Magnetic reordering in the vicinity of a ferromagnetic/antiferromagnetic interface / P.J. Jensen, H. Dreysse, and M. Kiwi // *Eur. Phys. Lett. B.*-2005.-V. 46.-P. 541-551.
214. Lenz, K. Magnetic proximity effects in antiferromagnet/ferromagnet bilayers: The impact on the Neel temperature / K. Lenz, S. Zander, and W. Kuch // *Phys. Rev. Lett.*-2007.-V. 98.-P. 237201-4 p.
215. Gavrilova, T.P. Magnetic properties of $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_x(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ nanostructured composites / T.P. Gavrilova, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk et al. // *J. Alloys. Comp.*-2017.-V. 714.-P. 213-224.
216. Morishita, H. Single crystal growth of strontium ferrite with magnetoplumbite structure using the traveling solvent floating zone method / H. Morishita, A. Amano, H. Ueda et al. // *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy.*-2014.-V. 61.-No. Suppl.-1.-P. S64-S66.
217. Park, J. Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) magnet / J. Park, Y.-K. Hong, S.-G. Kim et al. // *J. Magn. Magn.Mater.*-2014.-V. 355.-P. 1-6.
218. Mozzati, M.K. Electron paramagnetic resonance investigation of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / M.K. Mozzati, K.B. Azzoni, D. Kapsoni et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.*-2003.-V. 15.-P. 7365-7374.
219. Pires, M.A. Role of oxygen vacancies in the magnetic and dielectric properties of the high-dielectric-constant system $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An electron-spin resonance study / M. A. Pires, C. Israel, W. Iwamoto et al. // *Phys. Rev. B.*-2006.-V. 73.-P. 224404-7 p.

220. Fang, C.M. Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from first-principles calculations / C. M. Fang, F. Kools, R. Metselaar et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.*-2003.-V. 15.-P. 6229–6237.
221. Gruskova, A. Optimization of Magnetic and Structural Properties of Sr Ferrite Prepared by Low-Temperature Combustion / A. Gruskova, V. Jancarik, J. Slama et al. // *Acta Polon. Phys. A.*-2006.V.-113.-№ 1.-P. 557-560.
222. Novak, P. Magnetism of mixed valence (LaSr) hexaferrites / P. Novak, K. Knizek, M. Kupferling et al. // *Eur. Phys. J. B.*-2005.-V. 43.-P. 509-515.
223. Eremina, R.M. Phase separation in paramagnetic $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{0.4-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / R.M. Eremina, I.I. Fazlizhanov, I.V. Yatsyk et al. // *Phys. Rev. B.*-2011.-V. 84.-P. 064410-7 p.
224. Goodenough, J.B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})] \text{MnO}_3$ / J.B. Goodenough // *Phys. Rev.*-1955.-V.100.-№ 2.-P. 564-573.
225. Kanamori, J. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals / J. Kanamori // *Progr. Theor. Phys.*-1963.-V. 30.-№ 3.-P. 275-289.
226. Andersen, P.W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction / P.W. Andersen // *Phys. Rev.*-1950.-V. 79.-№ 2.-P. 350-356.
227. Morin, M. Incommensurate magnetic structure, Fe/Cu chemical disorder, and magnetic interactions in the high-temperature multiferroic YBaCuFeO_5 / M. Morin, A. Scaramucci, M. Bartkowiak et al. // *Phys. Rev. B.*-2015.-V. 91.-P. 064408-14 p.
228. Barth, T.F.W. The crystal structure of ilmenite / T.F.W. Barth and E. Posnjak // *Zeitschr. Kristallogr.*-1934.-V. 88.-P. 265-270.
229. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г. Фесенко.- М.: Атомиздат.-1972.-248 с.
230. Megaw, H.D. Crystal structure of double oxide of the perovskite type / H.D. Megaw // *Proc. Phys. Soc.*-1946.-V. 58.-№ 326.- P.133-152.
231. Megaw H.D. Ferroelectricity and Crystal Structure / H.D. Megaw // *Acta Cryst.*-1954.-V. 7.-P. 187-194.

232. Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon and C.T. Prewitt // *Acta Cryst.*-1969.-V.25.-№5.-P. 925-930.
233. Bondar, V.G. Photochromic effect and its influence on scintillation properties of CdWO_4 and PbWO_4 crystals / V.G. Bondar, S.F. Burachas, K.A. Katrunov et al. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.*-1998.-V. 411.-P. 376-382.
234. Демьянец, Н.Л. О кристаллохимии изоморфных замещений в молибдатах и вольфраматах двухвалентных металлов / Н.Л. Демьянец, В.В. Илюхин, А.И. Чичагов и др. // *Неорганические материалы.*-1967.-Т. 3.-№ 12.-С. 2221-2234.
235. Mikhailik, V.B. Studies of electronic excitations in MgMoO_4 , CaMoO_4 and CdMoO_4 crystals using VUV synchrotron radiation / V.B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl et al. // *Phys. Stat. Sol. B.*-2005.-V. 242.-№. 2.-P. R17-R19.
236. Jona, F. Dielectric, x-ray, and optical study of ferroelectric $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and related compounds / F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky // *Phys. Rev.*-1955.-V. 98.-№ 4.-P. 903-909.
237. Mandrus, D. Continuous metal-insulator transition in the pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ / D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal et al. // *Phys. Rev. B.*-2001.-V. 63.-P. 195104-12 p.
238. Смоленский, Г.А. Новые сегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский // *Докл. АН СССР.*-1950.-Т. 70.-С. 405-408.
239. Sasaki, S. Orthorhombic perovskite CaTiO_3 and CdTiO_3 : structure and space group / S. Sasaki, C.T. Prewitt, J.D. Bass et al. // *Acta Cryst.C.*-1987.-V. 43.-P. 1668-1674.
240. Торгашев, В.И. Спектры комбинационного рассеяния титаната кадмия / В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.Б. Широков и др. // *Физика твердого тела.*-2005.-Т. 47.-В. 2.-С. 324-333.
241. Веневцев, Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов.- М.: Химия.- 1985.-256 с.

242. Бюргер, М.Дж. Фазовые переходы / М.Дж. Бюргер // Кристаллография.-1971.-Т. 16.-Вып.6.-С.1085-1097.
243. Christian, J.W. The theory of transformation in metals and alloys / J.W. Christian.-Oxford: Pergamon.-2002.-1201 p.
244. Burke, J. The kinetics of phase transformation in metals / J. Burke. Oxford: Pergamon.-1965.-226 p.
245. Брэгг, У. Кристаллическая структура минералов / У. Брэгг, Г. Кларингбулл.-М.: Мир.-1967.-391 с.
246. Ормонт, Б.Ф. Структуры неорганических веществ / Б.Ф. Ормонт.-М.: ГИТТЛ.-1950.-968 с.
247. Фесенко, Е.Н. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов / Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев.-Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та. 1990.-186 с.
248. Прокопало, О.И. Электрические свойства оксидов перовскита. / О.И. Прокопало, И.П. Раевский.-Ростов н/Д: Изд. Ростовского ун-та.-1985.-103 с.
249. Liebertz, J. Die ilmenit/perowskit-phasenumwandlung von CdTiO_3 under hohem druck / J. Liebertz und C.J.M. Rooymans // Zeitschr. Phys. Chem.-1965.-V. 44.-P. 242-249.
250. Ito, E. High-pressure transformations in silicates, germanates, and titanates with ABO_3 stoichiometry / E. Ito and Y. Matsui // Phys. Chem. Minerals.-1979.-V. 4.-P. 265-273.
251. Ross, N.L. A new phase transition in $\text{MnTiO}_3\text{:LiNbO}_3$ - Perovskite structure / N.L. Ross, J. Ko and C. T. Prewitte // Phys. Chem. Minerals.-1989.-V.16.-P. 621-629.
252. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров.-М.: «Логос».-2000.-272 с.
253. Valiev, R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties / R. Valiev // Nature Mater.-2004.-V. 3.-P. 511-516.

254. Абдулвахидов, К.Г. Управление физическими свойствами сегнетокерамики интенсивным силовым воздействием и сдвиговой деформацией / К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова и др. // Журнал технической физики.-2007.-Т. 77.-В. 11.-С. 69-73.
255. Sirota, M.A. Mechanical activation and physical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ / M.A. Sirota, K. G. Abdulvakhidov, A. P. Budnyk et al. // *Ferroelectrics*.-2018.-V. 526.-P. 1-8.
256. McCauley, D. Intrinsic size effects in a barium titanate glass-ceramic / D. McCauley, R.E. Newnham, and C.A. Randall // *J. Am. Ceram. Soc.*-1998.-V. 81.-№ 4.-P. 979-87.
257. Samara, G.A. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the antiferroelectric perovskites: PbZrO_3 and PbHfO_3 / G.A. Samara // *Phys. Rev. B*.-1970.-V. 1.-№ 9.-P. 3777-3786.
258. Князева, М.А. Фазовые переходы в гафнате свинца в условиях высокого давления / М.А. Князева, Д.А. Андроникова, Г.А. Литягин и др. // *Физика твердого тела*.-2019.-Т. 61.-В. 10.-С. 1806-1812.
259. Wei, J. Excellent energy storage and charge-discharge performances in PbHfO_3 antiferroelectric ceramics / J. Wei, T. Yang, H. Wang // *J. Eur. Ceram. Soc.*-2019.-V. 39.-P. 624-630.
260. Corker, D.L. Investigation into crystal structure of the perovskite lead hafnate, PbHfO_3 / D.L. Corker, A.M. Glazer, W. Kaminsky et al. // *Acta Cryst. B*.-1998.-V. 54.-P. 18-20.
261. Kay, H.F. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties / H.F. Kay, P. Vousden // *Phil. Mag.*-1949.-V. 40.-№ 309.-P. 1019-1040.
262. Shirane, G. On the Phase Transition in Lead Zirconate / G. Shirane, E. Sawaguchi, and A. Takeda // *Phys.Rev.*-1950.-V. 80.-P. 485.
263. Wood, E. Polymorphism in Potassium Niobate, Sodium Niobate and other ABO_3 Compounds // *Acta Cryst.*-1951.-V. 4.-P. 353-362.

264. Shirane, G. On the anomalous specific heat of lead titanate / G. Shirane, E. Sawaguchi // *Phys. Rev.*-1951.-V. 81.-P. 458-459.
265. Megaw, H.D. Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals / H.D. Megaw // *Acta. Cryst.*-1952.-V. 5.-P. 739-749.
266. Леонтьев, Н.Г. Пространственная группа высокотемпературной ромбической фазы гафната свинца / Н.Г. Леонтьев, Р.В. Колесова, В.В. Еремкин и др. // *Кристаллография.*-1984.-Т. 29.-№ 2.- С. 395-397.
267. Dernier, P.D. Synthesis and symmetry transformation in the perovskites compounds PbHfO_3 and CdHfO_3 / P.D. Dernier, J.P. Remeika // *Mater. Res. Bull.*-1975.-V. 10.-№ 3.-P. 187-192.
268. Shirane, G. Phase transitions in antiferroelectric PbHfO_3 / G. Shirane, R. Pepinsky // *Phys.Rev.*-1953.-V. 91.-P. 812-815.
269. Fujishita, H. Temperature dependence of order parameters in the antiferroelectric phases of perovskite PbHfO_3 / H. Fujishita and Y. Ishikawa // *Ferroelectrics.*-2002.-V. 269.-№ 1.-P. 135-140.
270. Kupriyanov, M.F. Phase Transitions in $\text{PbNb}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ (B-Sc, In) / M.F. Kupriyanov, A.V. Turik, S.M. Zaitsev et al. // *Phase Trans.*-1983.-V. 4.-P. 65-72.
271. Kolesova, R. A Study of disorder in the arrangement of Pb atoms of the $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ single crystals above the Curie point / R. Kolesova, V. Kolesov, M. Kupriyanov et al. // *Phase Trans.*-1999.-V. 68.-P. 621-629.
272. Bidault, O. Space-charge relaxation in perovskites / O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech et al. // *Phys. Rev. B.*-1994.-V. 49.-№ 12.-P. 7868-7873.
273. Goulpeau L. Etude dielectric du diagramme (PbZrO_3 - PbHfO_3) / L. Goulpeau, S. Le Montagner, P. Limou // *C.R. Acad. Sci. (Paris).*-1964.-V. 259.-P. 1095-1097.
274. Фесенко, О.Е. Фазовые переходы в сверхсильных полях / О.Е. Фесенко.- Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та. 1984.-142 с.
275. Ujma, Z. The structure and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Hf}_x)\text{O}_3$ ($x \leq 0.05$) solid solutions / Z. Ujma, J. Handerek, D. Dmytrow et al. // *Ferroelectrics.*-1989.-V. 89.-P. 201-210.

276. Гуфан, Ю.М. Структурные фазовые переходы / Ю.М. Гуфан.-М.: Наука.-1982.-302 с.
277. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов и др.-Ленинград.: Наука.-1971.-476с.
278. Беляев, Н.Н. Получение и структура некоторых вольфраматов типа M_3WO_6 / Н.Н. Беляев, В.С. Филиппьев, Е.Г. Фесенко // Журнал структурной химии.-1963.-Т. 4.-№ 4.-С. 719-723.
279. Смоленский, Г.А. Новые сегнетоэлектрики сложного состава. 3. Pb_2MgWO_6 , $Pb_3Fe_2WO_9$ и Pb_2FeTaO_6 / Г.А. Смоленский, А.Н. Аграновская, В.А. Исупов // Физика твердого тела.-1958.-Т. 1.-В. 6.-С. 990-992.
280. Филиппьев, В.С. Исследование фазового перехода в Pb_2CdWO_6 / В.С. Филиппьев, Е.Г. Фесенко // Известия РАН. Сер. физ.-1965.-Т. 19.-№. 6.-С. 894-895.
281. Рогинская, Ю.Е. Исследование структуры и диэлектрических свойств Pb_2CdWO_6 / Рогинская, Ю.Е., Веневцев, Ю.Н. // Кристаллография.-1965.-Т. 10.-№ 3.-С. 341-345.
282. Исупов, В.А. Антисегнетоэлектрические фазовые переходы в вольфраматах со структурой типа перовскита / В.А. Исупов, Л.Т. Емельянова // Кристаллография.-1966.-Т. 11.-№ 5.-С. 776-783.
283. Фесенко, Е.Г. Диэлектрические свойства $PbCd_{0.5}W_{0.5}O_3$ / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, А.Н.Клевцов и др. // Физика твердого тела.-1969.-Т. 11.-В. 11.-С. 3362-3364.
284. Поплавко, Ю.М. О природе фазовых переходов в $PbCd_{0.5}W_{0.5}O_3$ / Ю.М. Поплавко, В.Г. Цыкалов, В. Н. Молчанов и др. / Физика твердого тела.-1968.-Т. 10.-В. 5.-С. 1542-1544.
285. Гагарина, Е.С. Двойникование и пространственная группа симметрии антисегнетоэлектрика $PbCd_{0.5}W_{0.5}O_3$ / Е.С. Гагарина, Г.А. Киоссе, М.Ф. Куприянов и др. / Доклады АН СССР.-1983.-Т. 273.-№ 4.-С. 874-876.

286. Куприянов, М.Ф. Структурные фазовые переходы в индониобате свинца $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / М.Ф. Куприянов, А.В. Турик, В.А. Коган и др. // Кристаллография.-1984.-Т. 29.-В. 4.-С. 794-796.
287. Барабанова, Л.А. Аномалии диэлектрических свойств титаната свинца, обусловленные точечными дефектами / Л.А. Барабанова, В.Г. Гавриляченко, Е.С. Цихоцкий и др. // Неорганические материалы.-1979.-Т. 15.-№ 9.-С. 1612-1614.
288. Comes, R. Desordre lineaire dans les cristaux (cas du silicium, du quartz et de perovskites ferroelectricues) / R. Comes, M. Lambert, A. Guinier // Acta Cryst. A.-1970.-V. 26.-P. 244-254.
289. Ковнеристый, Ю.К. Материалы, поглощающие СВЧ-излучение / Ю.К. Ковнеристый, И.Ю. Лазарева, А.А. Раваев.-М.: Наука.-1982.-164.
290. Латыпова, А.Ф. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов / А.Ф. Латыпова, Ю.Е. Калинин // Вестник Воронежского государственного технического университета.-2012.-Т. 8.-№ 6.-С. 70-76.
291. Lagarkov, A.N. Effective magnetic permeability of composite materials near the percolation threshold / A.N. Lagarkov, L.V. Panina, and A.K. Sarychev // Sov. Phys. JETP .-1987.-V. 66(1).-P. 123-126.
292. Kale, S.N. Cerium doping and stoichiometry control for biomedical use of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles: microwave absorption and cytotoxicity study / S.N. Kale, S. Arora, K.R. Bhayani et al. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine.-2006.-V. 2.-P. 217-221.
293. Haghniaz, R. Hyperthermia mediated by dextran-coated $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles: in vivo studies / R. Haghniaz, R.D. Umrani, K.M. Paknikar // International Journal of Nanomedicine.-2016.-V. 11.-P. 1779-1791.
294. Li, G. Attractive microwave-absorbing properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganite powders / G. Li, G.-G. Hu, H.-D. Zhu et al. // Mater. Chem. Physics.-2002.-V. 75.-P. 101-104.

295. Cheng, Y. L. Enhanced microwave absorption properties of intrinsically core/shell structured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ nanoparticles / Y.L. Cheng, J.M. Dai, X.B. Zhu et al. // *Nanoscale Res. Lett.*-2009.-V. 4.-P.1153–1158.
296. Tsay, C. Y. Investigation on electromagnetic and microwave absorbing properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ /carbon nanotube composites / C.Y. Tsay, R.B. Yang, D.S. Hung et al. // *J. Appl. Phys.*-2010.-V.107.-P. 09A502-3 p.
297. Owens, F.J. Giant magneto radio frequency absorption in magneto-resistive materials $\text{La}_{0.7}(\text{Sr,Ca})_{0.3}\text{MnO}_3$ / F.J. Owens // *J. Appl. Phys.*-1997.-V.82.-№ 6.-P. 3054-3057.
298. Srinivasu, V.V. Room temperature colossal microwave magnetoimpedance in micron-size powders of $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -A novel magnetic tape / V.V. Srinivasu, S.E. Lofland, and S.M. Bhagat // *J. Appl. Phys.*-1998.-V. 83.-№ 5.-P. 2866-2868.
299. Yang, R. B. Microwave absorbing properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ composites with negative magnetic susceptibility / R.B. Yang, C.Y. Tsay, W.F. Liang et al. // *J. Appl. Phys.*-2010.-V. 107.-P. 1-09A523-3 p.
300. Никольский, В.В. Электродинамика и распространение радиоволн / В.В. Никольский.-М.: Наука.-1978.-544 с.
301. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ / И.В. Лебедев.-М.: Высшая школа.-1970.-Т.1.-440 с.
302. Sidorenko, E.N. Dielectric Losses in Ferroelectrics at Ultrahigh Frequencies / E.N. Sidorenko, A.V. Turik, I.I. Natkhin et al. // *Ferroelectrics.*-2003.-V. 286.-P. 131-140.
303. Lakshmi, K.Y. Magnetic and electrical behavior of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Li, Na, K and Rb) manganites / K.Y. Lakshmi, G. Venkataiah, M. Vithal et al. // *Physica B.*-2008.-V. 403.-P. 3059-3066.
304. Jurado, J.F. Synthesis, structure and properties of the $\text{La}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{MnO}_3$ / J.F. Jurado, J.E. Sanchez, C. Vargas-Hernandez // *Physica B.*-2008.-V. 403.-P. 3612-3614.

Список публикаций автора по теме диссертации

A1. **Кабиров, Ю.В.** Магниторезистивность стеклокомпозитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Т.И. Чупахина, Т.В. Гавриляченко // Физика твердого тела.-2015.-Т. 57.-Вып.1.-С. 16-18.

A2. **Кабиров, Ю.В.** Отрицательная магниторезистивность композитной керамики $(1-x)\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$ / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов, Т.В. Гавриляченко, Б.С. Медведев // Письма в журнал технической физики.-2016.-Т. 42.-Вып.6.-С.1-5.

A3. **Кабиров, Ю.В.** Положительное магнитосопротивление композитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{C}$ при комнатной температуре / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов, Т.В. Гавриляченко, А.А. Кленушкин // Физика твердого тела.-2016.-Т. 58.-Вып.7.-С. 1263-1265.

A4. **Kabirov, Yu.V.** Positive magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{C}$ composites / Yu.V. Kabirov, V.G. Gavrilyatchenko, A.S. Bogatin // Functional Materials Letters.-2016.-V. 9.-№ 5.-P. 1650054-3 p.

A5. **Kabirov, Yu.** Electric properties of magneto-resistive composites based on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Yu. Kabirov, V. Gavrilyaychenko, A. Bogatin et al. // Ferroelectrics.-2019.-V. 543.-P. 191-195.

A6. **Кабиров, Ю.В.** Влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость композита $80\%\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/20\%\text{GeO}_2$ / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин и др. // Физика твердого тела.-2018.-Т.60.-Вып. 1.-С.61-64.

A7. **Кабиров, Ю.В.** Пьезорезистивность и магниторезистивность полимерных композитов на основе манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Ю.В.

Кабиров, А.С. Богатин, Е.Н. Сидоренко и др. // Письма о материалах.-2019.-Т. 9.-№ 2.-С.223-227.

A8. **Кабиров, Ю.В.** Упруго-эластичные композитные материалы с полимерной матрицей на основе ультрадисперсного железа и полиэтилена / Ю.В. Кабиров, Е.Н. Сидоренко, Н.В. Пруцакова и др. // Письма о материалах.-2021.-Т. 11.-№ 1.-С.17-21.

A9. Гавриляченко, В.Г. Особенности диэлектрического спектра $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в низкочастотном диапазоне / В.Г. Гавриляченко, **Ю.В. Кабиров**, Е.М. Панченко и др. // Физика твердого тела.-2013.-Т. 55.-Вып.8.-С. 1540-1543.

A10. Eremina, R.M. Magnetic properties of $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ composites / R. M. Eremina, K. R. Sharipov, I. V. Yatsyk, N. M. Lyadov, I. F. Gilmutdinov, A. G. Kiiamov, **Yu. V. Kabirov**, V. G. Gavrilyachenko, T. I. Chupakhina // Журнал экспериментальной и теоретической физики.-2016.-Т. 150.- Вып. 1 (7).- С. 144–150.

A11. **Кабиров, Ю.В.** Особенности строения, диэлектрических и оптических свойств CdTiO_3 / Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, Я. Дец, П. Вавжала // Физика твердого тела.-2000.-Т. 42.-Вып. 7.-С. 1291-1295.

A12. **Кабиров, Ю.В.** Структурные фазовые переходы CdTiO_3 / Ю.В. Кабиров, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов // Физика твердого тела.-2001.-Т. 43.-Вып. 10.-С. 1890-1893.

A13. **Кабиров, Ю.В.** Структурообразование и фазовые переходы титаната кадмия / Ю.В. Кабиров, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов // Журнал структурной химии.-2001.-Т. 42.-№ 5.-С. 972-976.

A14. Koulboujev, B. Reconstructive phase transitions in CdTiO_3 / B. Koulboujev, M. Kupriyanov, **Yu. Kabirov** // Ferroelectrics.- 2002.-V. 269.-P. 261-266.

A15. Шпилевая, Н.В. Структура титаната кадмия / Н.В. Пруцакова, **Ю.В. Кабиров**, М.Ф. Куприянов // Физика твердого тела.- 2004. -Т. 46.- Вып. 9.-С. 1682-1685.

A16. Пруцакова, Н.В. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру титанатов бария, свинца и кадмия / Н.В. Пруцакова, **Ю.В. Кабиров**, Е.В. Чебанова и др. // Письма в журнал технической физики.-2005.-Т. 31.-Вып. 19.-С. 53-58.

A17. **Кабиров Ю.В.** Реконструктивные фазовые переходы кислородно-октаэдрических структур / Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, Е.В. Чебанова // Журнал структурной химии.-2009.-Т. 50.-№ 3.-С. 480-484.

A18. Куприянов, М.Ф. Последовательность фазовых переходов в PbHfO_3 / М.Ф. Куприянов, Э.В. Петрович, Е.В. Дутова, **Ю.В. Кабиров** // Кристаллография.-2012.-Т. 57. -№ 2.-С. 253-255.

A19. **Кабиров, Ю.В.** Структура и фазовые переходы твердых растворов цирконата-гафната свинца / Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, Э.В. Петрович и др.// Физика твердого тела.-2011.-Т. 53. Вып.1.-С. 110-113.

A20. Пруцакова, Н.В. Особенности структурных состояний в Pb_2CdWO_6 в интервале температур $15 < T < 770$ °С / Н.В. Пруцакова, М.Ф. Куприянов, **Ю.В. Кабиров** // Физика твердого тела.-2006.-Т. 48.- Вып.1.-С. 106-109.

A21. **Кабиров, Ю.В.** Стеклокомпозиты на основе магнитного полупроводника $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ как функциональные материалы / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин и др. // Инженерный вестник Дона.-2014.-№4.-С.2605-2613 .-URL:
<http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2605>

A22. **Кабиров, Ю.В.** Влияние барьерных веществ на магниторезистивные свойства композитов на основе манганитов лантана стронция / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин и др. // Инженерный вестник Дона.- 2017.- №2.- С. 4108-4118.
URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4108>.

A23. **Кабиров, Ю.В.** Электрические свойства композитов на основе манганитов / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин и др. // Инженерный вестник Дона.-2018.- №4.- С. 1 - 9
URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5244>.

A24. Чебанова, Е.В. Магниточувствительные керамические композиты на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Е.В. Чебанова, Н.В. Пруцакова, М.В. Белокобыльский, А.С. Богатин, С.П. Кубрин, Ю.В. Кабиров // Инженерный вестник Дона.- 2019.- №2.- С. 1 - 12,
URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2019/5718>.

A25. **Кабиров, Ю.В.** Композитные керамические материалы с отрицательной и положительной магниторезистивностью на основе $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин и др. // Инженерный вестник Дона.-2015.-№ 4.- С.3345-3359.-
URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3345>.

A26. **Кабиров, Ю.В.** Новый класс магнитодиэлектрических материалов на основе манганитов / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин и др. // Инженерный вестник Дона.-2017.-№ 4.-С. 1-13.
URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4407>.

A27. **Кабиров, Ю.В.** Гексаферрит стронция - соединение с колоссальной диэлектрической проницаемостью / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.А. Кленушкин, Е.В. Чебанова // Инженерный вестник Дона.- 2014.- № 3.- С. 2500-2509.
URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2500>

A28. Sidorenko, E. Radio-absorbing composite materials based on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / E. Sidorenko, E. Privalov, A. Demchenko, **Yu. Kabirov**, E. Chebanova, I. Nathan // Conference Proceedings-2019 Radiation and scattering of electromagnetic waves. RSEMW 2019.- Divnomorskoe.: -2019. P. 464–467.

A29. Sidorenko, E. Radar-absorbing composite materials based on carboxymethylcellulose matrix / E. Sidorenko, **Yu. Kabirov**, I. Nathin, T. Privalova, M. Belokobylsky, A. Klochnev // Conference Proceedings - 2021 Radiation and Scattering of Electromagnetic Waves. RSEMW 2021.- Divnomorskoe.: -2021. P. 269-272.