

На правах рукописи

Кабиров

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Ростов-на-Дону – 2023

Работа выполнена на кафедре общей физики и кафедре «Нанотехнология» физического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Научный консультант

доктор физико-математических наук,
профессор **Тополов Виталий Юрьевич**

Официальные оппоненты:

Голенищев-Кутузов Александр Вадимович,
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», заведующий кафедрой «Промышленная электроника»;

Коротков Леонид Николаевич,
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», профессор кафедры твердотельной электроники;

Еремин Евгений Владимирович,
доктор физико-математических наук, доцент, Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, старший научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии и спиновой электроники

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Защита состоится 26 мая 2023 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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) [3-8]. 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, 9]. Важно отметить, что при комнатной температуре степень спиновой поляризации электронов в магнитном поле для манганита LSMO выше, чем для ферромагнитных металлов Fe, Ni, Co [5]. 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)) [4]. 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 [11].

Синтез и экспериментальное исследование двухкомпонентных композитных материалов типа LSMO/(органическое соединение) вблизи по-

рога 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 [14]. 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 [15]. 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 [16]. Например, в двойном оксиде MnTiO_3 обратимый фазовый переход «перовскит - ильменит» изучен только при сверхвысоких давлениях, порядка десятков ГПа [17]. 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 одностороннем давлении 275 кПа);
- экспериментально установлено проявление магнитодиэлектрического эффекта с отрицательной диэлектрической проницаемостью для композитов LSMO/ GeO_2 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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$;
- показано, что в композите $0,05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0,95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при температурах от 200 до 300 К магнитная восприимчивость не является аддитивной суммой значений восприимчивостей компонентов;
- показано существование реконструктивного фазового перехода «перовскит - ильменит» для CdTiO_3 , осуществляемого с помощью механического воздействия типа «интенсивной пластической деформации» на перовскитовую фазу поликристаллического CdTiO_3 ;
- исследованы фазовые переходы в синтезированных твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ при $x = 0,3; 0,5; 0,7$ в области температур от 20 до 300 °С, и установлена последовательность фазовых переходов: орто-

- ромбическая фаза O_1 ($Pbam$) - орторомбическая фаза O_2 ($A2mm$) - кубическая фаза ($Pm\bar{3}m$);
- показано корреляционное соответствие температурных трансформаций атомной структуры и электрофизических свойств соединения Pb_2CdWO_6 ;
 - исследованы новые композитные керамические образцы $75\%LSMO/10\%GeO_2/15\%NaF$ 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 $80\%LSMO/20\%GeO_2$ и $85\%LSMO/15\%Li_4P_2O_7$. 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 $CaCu_3Ti_4O_{12}$, 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 массовая доля $x_m = 0,05$, 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 $75\%\text{LSMO}/10\%\text{GeO}_2/15\%\text{NaF}$.

Отмеченные результаты исследований опубликованы в работах [А1-А29].

Положения, выносимые на защиту:

1. Вблизи порога перколяции в композитах $\text{LSMO}/\text{Sb}_2\text{O}_3$, LSMO/GeO_2 , $\text{LSMO}/\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 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 $\text{LSMO}/(\text{GeO}_2, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, синтезированных вблизи порога перколяции, наблюдается значительный несобственный магнито-диэлектрический 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», про-

ходящий 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 ав-

тором 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, описаны основные объекты исследований, приводятся сведения о научной новизне и практической значимости, апробации, личном вкладе автора, о публикациях по теме диссертации, структуре и объеме диссертации, сформулированы выносимые на защиту научные положения.

Первая глава представляет собой аналитический литературный обзор результатов изучения явлений магниторезистивности в неупорядоченных системах (композитах и твердых растворах), особенно на основе манганитов. Рассмотрены физические механизмы проявления отрицательной изотропной магниторезистивности в керамических композитах, приведены существующие теоретические модели явления. Показана перспективность использования манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ в качестве основы для таких композитов. Выбор LSMO в качестве основного компонента для магниторезистивных композитов обусловлен высокими значениями спиновой поляризации электронов при комнатной температуре, а также достаточно высокой температурой Кюри, что существенно для практического применения синтезированных композитных материалов.

Проведенный анализ литературных и собственных данных позволяет заключить, что в качестве второй, диэлектрической фазы, следует использовать стеклоподобные соединения с невысокой химической активностью.

Вторая глава посвящена описанию оригинальных методик синтеза и исследования приготовленных композитных составов с отрицательной и положительной магниторезистивностью. Эти составы обозначены:

$(1 - x_m)\text{LSMO}/x_m(\text{Sb}_2\text{O}_3)$, $(1 - x_m)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x_m(\text{GeO}_2)$ и

$(1 - x_m)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x_m(\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, где x_m – массовая доля компонента, которая изменяется от 0,05 до 0,30, а также $(1 - x_m)\text{LSMO}/x_m\text{C}$, где x_m изменяется от 0,1 до 0,9, а С – графит.

Для приготовления исследуемых композитов в настоящей работе использован оригинальный одношаговый метод синтеза, который является некоторой вариацией традиционного твердофазного синтеза. При этом в стехиометрическую смесь La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ добавлялись оксиды: сурьмы Sb_2O_3 , германия GeO_2 , или пирофосфата лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ содержанием от 5 до 30 % по массе. Соединения Sb_2O_3 , GeO_2 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ имеют низкую электронную проводимость, слабую химическую активность, хорошие адгезивные качества, необходимые для «окутывания» кристаллитов LSMO. Температуры их плавления (кроме Sb_2O_3 , у которого температура плавления около 660°C) 1100°C и 1000°C близки к температуре синтеза LSMO.

После измельчения и гомогенизации прессованные таблетки диаметром 8 мм и толщиной 2 мм выдерживались для синтеза при температуре 1100°C в течение 4 часов с последующим медленным охлаждением. Как показала рентгеновская дифракция приготовленных образцов, манганит LSMO наиболее успешно синтезируется в расплавах оксидов Sb_2O_3 , GeO_2 (до содержания 20%, вблизи порога перколяции) и пирофосфата лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ с формированием магниторезистивного стеклокомпозита при наличии посторонних примесей на уровне до 5 %. Electrodes на композитные материалы были нанесены как путем вжигания серебра (восстановление из нитрата серебра), так и при катодном распылении серебра в вакууме на развитые поверхности образцов. Для изучения влияния материала электрода на магниторезистивные характеристики были опробованы также аквадаг, сплав Вуда, медный ультрадисперсный порошок. Лучшие результаты продемонстрировали образцы композитов с серебряными электродами, нанесенными путем вжигания при температуре 500°C . Магниторезистивные свойства измерены в постоянных магнитных полях напряженностью $H \leq 20$ кЭ с помощью двухэлектродного метода вольтметра-амперметра. Для исследования диэлектрических свойств синтезированных образцов использованы измерители иммитанса E7-20, НИОКИ 3270, RLC измеритель WK4300, а также комплекс Novocontrol ALPHA.

Микроструктура сколов и поверхности объектов изучались с помощью оптической и электронной микроскопии на микроскопе Zeiss Supra 25, EVO 50XVP с возможностью элементного анализа. Для контроля стехиометрического состава приготовленных образцов применен элементный рентгеновский флуоресцентный анализ на установках НИИ физики ЮФУ. Рентгеноструктурные исследования синтезированных материалов проведены с помощью автоматического дифрактометра Shimadzu XRD-7000S, ARL-X'TRA, и ДРОН-3М с использованием рентгеновского $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны $1,5406\text{\AA}$).

Рентгеноструктурные и рентгенофлуоресцентные исследования композитов в исследуемой области концентраций $(1 - x_m)\text{LSMO}/x_m(\text{Sb}_2\text{O}_3)$, $(1 - x_m)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x_m(\text{GeO}_2)$ и $(1 - x_m)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x_m(\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, где x_m массовая доля компонента, изменяющаяся от 0,05 до 0,30, показали, что при использовании технологии синтеза «в один шаг», основными компонентами являются манганит и дополнительные фазы, частично находящиеся в аморфном состоянии, согласно стехиометрии состава. Для примера на рис. 1 показана дифракционная картина образца $90\%\text{LSMO}/10\%\text{Sb}_2\text{O}_3$. На рис. 2 приведена микроструктура образца $90\%\text{LSMO}/10\%\text{Sb}_2\text{O}_3$. Следует отметить аморфность Sb_2O_3 , который окутывает кристаллиты манганита лантана. Гранулы манганита с хорошей электропроводностью на SEM-снимках в отраженных электронах обычно имеют темный оттенок, как это видно на рис. 2, а диэлектрический материал - светлый. Результаты электронно-микроскопических исследований приводят к заключению о связности 0-3 синтезированных материалов $\text{LSMO}/\text{Sb}_2\text{O}_3$. Формула связности 0-3 записана с учетом представлений [12] о микрогеометрии композитов. В нашем случае частицы полупроводника (LSMO) окружены аморфной субстанцией, которая не дает заметных дифракционных отражений.

По-видимому, Sb_2O_3 формирует тончайшие туннельные слои внутри композита. Следует отметить, что в образцах наиболее часто встречаются гранулы LSMO с размером в поперечнике около 2 мкм.

Композиты $\text{LSMO}/\text{Sb}_2\text{O}_3$, LSMO/GeO_2 и $\text{LSMO}/\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ характеризуются высокими значениями отрицательной изотропной магниторезистивности вблизи порога перколяции. Составы LSMO/C проявляют положительную магниторезистивность, при этом наивысшее значение MR достигается вблизи порога перколяции [A3, A4, A22 - A25].

Для композитов наиболее устойчивой стеклокерамики LSMO/GeO_2 изучены зависимости тока от напряжения образцов с LSMO при содержании 5, 10, 15, 17, 20, 22 и 25 % GeO_2 (см. рис. 3). Наличие туннельных барьеров, согласно мнению авторов работы [18], приводит к нелинейным вольтамперным характеристикам. Поэтому можно отметить типичную для материалов, имеющих множество туннельных барьеров заметную парабо-

личность вольтамперных зависимостей стеклокерамики вблизи порога протекания для 85%LSMO/15%GeO₂.

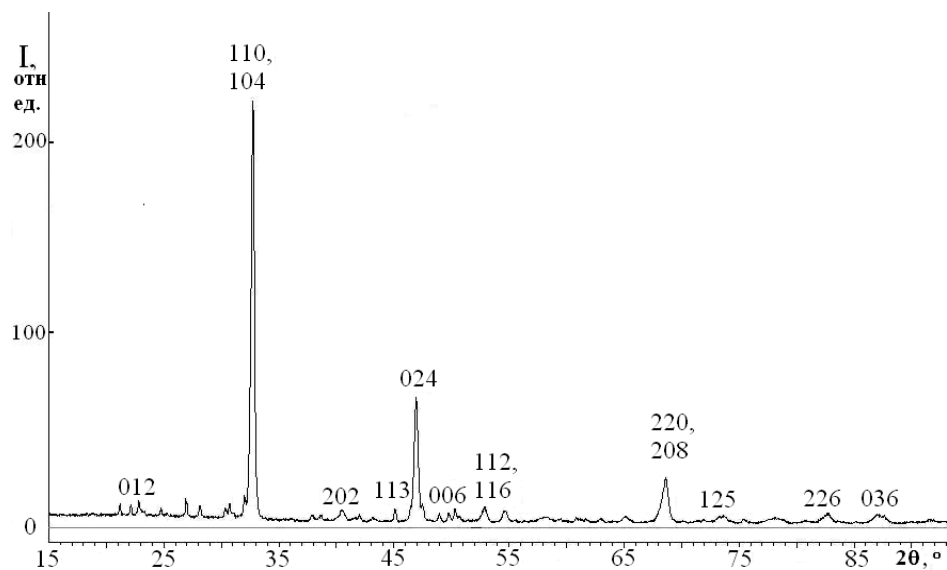


Рис.1. Фрагмент рентгенограммы композита 90%LSMO/10%Sb₂O₃. Отмечены отражения LSMO. Отражения малой интенсивности соответствуют примесным фазам: оксиду сурьмы (III) и оксиду лантана (до 3 %) [A1].

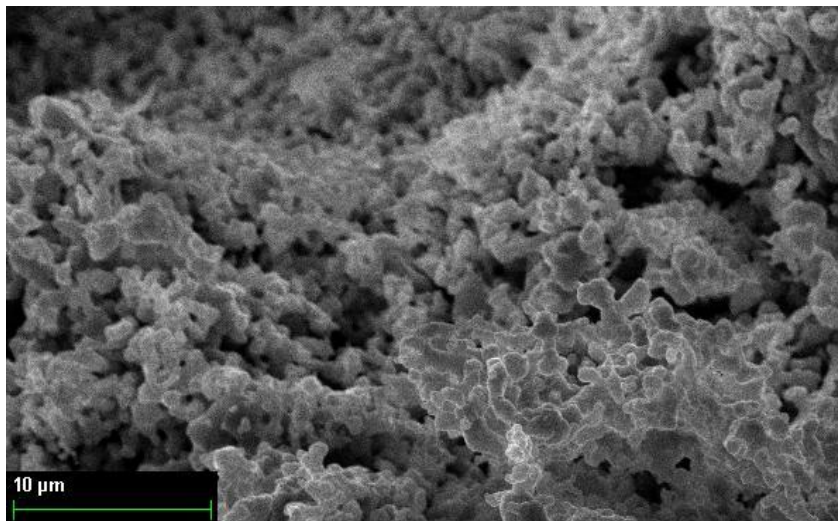


Рис. 2. Снимок скола керамики 90% La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ /10% Sb₂O₃ [A1].

Зависимости тока от напряжения описываются следующими зависимостями: $I_0 = 2,7 \cdot U^{1.15}$ - без поля, а в магнитном поле $H = 15$ кЭ зависимость имеет вид $I_H = 1,5 \cdot U^{1.30}$. Как видно, степень нелинейности тока I_H возрастает, так как спин-зависимый ток, как результат туннелирования в магнитном поле, дает свой вклад согласно идеологии работы [18]. Композитные составы с соотношением концентраций вдали от порога протекания имеют вольтамперные зависимости близкие к линейным.

Магниторезистивность MR рассчитана по следующей формуле:

$$MR = \{((R(H) - R(0))/R(0)) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $R(0)$ - сопротивление образца без поля, $R(H)$ - сопротивление образца в магнитном поле. Кроме композитных составов, где в качестве второго компонента использованы оксиды сурьмы, германия, пирофосфат лития и графит, нами были экспериментально исследованы составы с иными компонентами: Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CuO , WO_3 , $SrTiO_3$, $SrFe_{12}O_{19}$ и другие. Наиболее высокие значения MR показали композиты составов, приведенных на рис. 4.

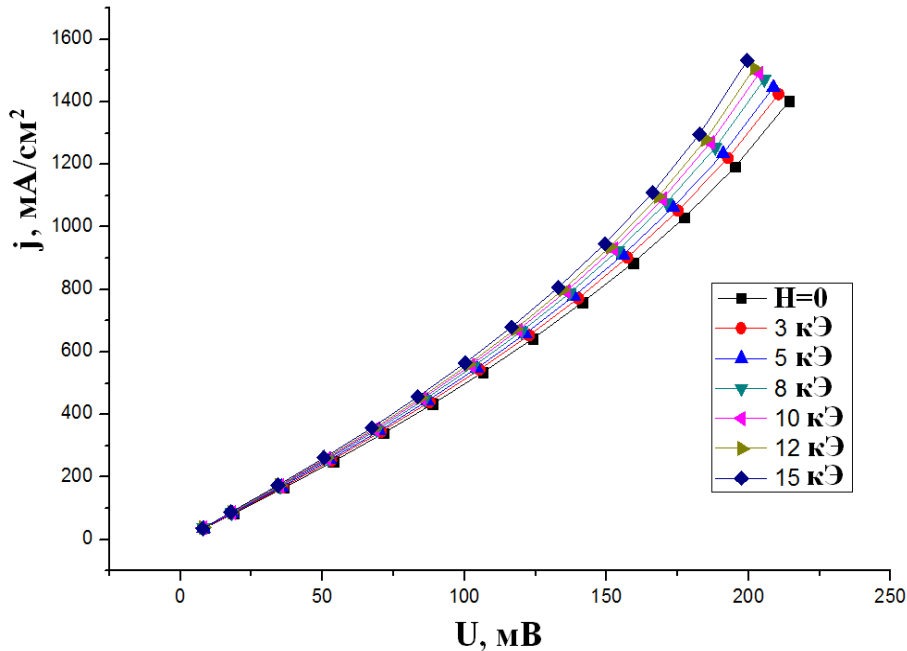


Рис. 3. Характеристики плотности тока для керамики $85\%LSMO/15\%GeO_2$ в области магнитных полей до 15 кЭ [A5].

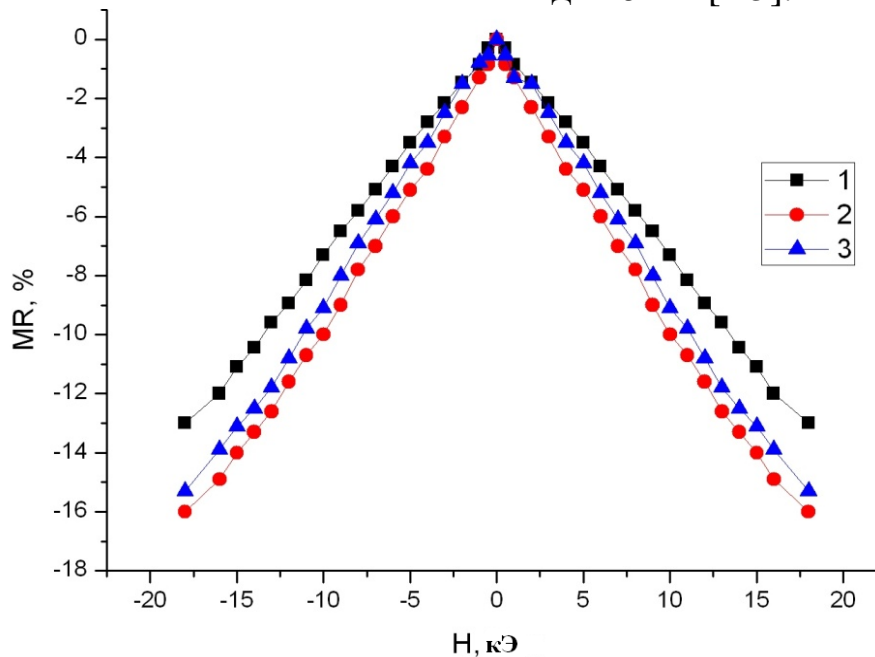


Рис. 4. Магниторезистивность композитных материалов $90\% La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 / 10\% Sb_2O_3$ (1), $85\% LSMO / 15\% Li_4P_2O_7$ (2), $80\% LSMO / 20\% GeO_2$ (3) в магнитных полях напряженностью до 18 кЭ [A1, A2].

Таким образом, в композитах $90\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/10\%Sb_2O_3$, $85\%LSMO/15\%Li_4P_2O_7$, $80\%LSMO/20\%GeO_2$, синтезированных вблизи порога перколяции наблюдаются величины изотропной отрицательной магниторезистивности от 13 до 16 % во внешнем магнитном поле H от 15 до 18 кЭ. Чувствительность этих материалов достигает $1\%/кЭ$ [A1, A2, A22-A26]. Материалы с такими характеристиками могут служить базой для новых бесконтактных датчиков тока, близких к композитам, состоящих из сегнетоэлектрических и магнитных компонентов, которые описаны в работе [11]. Следует отметить высокую химическую устойчивость композитов $80\%LSMO/20\%GeO_2$ и простоту их синтеза [A2].

Известно, что спиновая инверсия туннелирующих электронов через барьеры в магниторезистивных гетероструктурах может приводить к положительной магниторезистивности [2, 9, 10]. На инверсию спина электрона влияют свойства барьерного вещества, а также приложенное напряжение к электроду. Синтезированные в нашей работе композитные материалы $(1-x_m)LSMO/x_mC$, где x_m изменяется от 0,1 до 0,9, а C - графит, имеют высокие значения положительной магниторезистивности (PMR). Пример микроструктуры таких образцов показан на рис. 5.

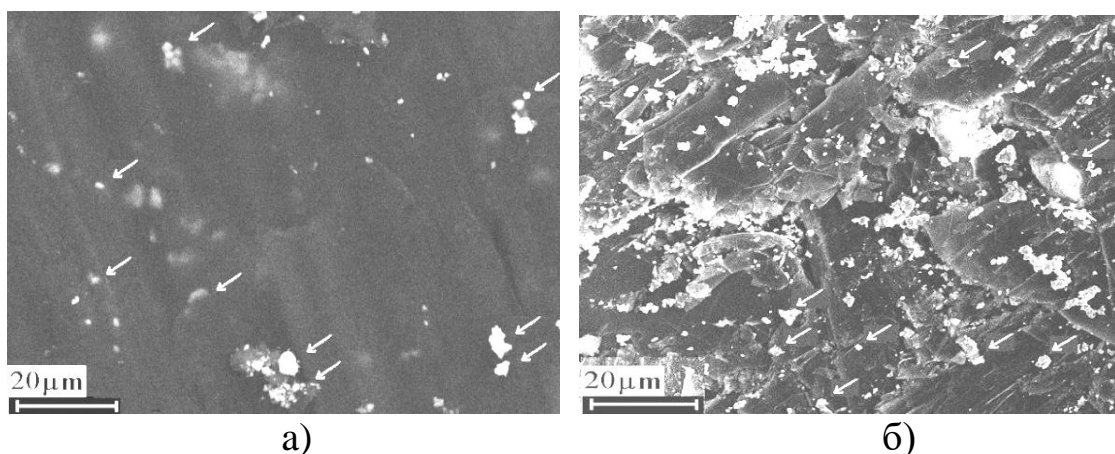


Рис. 5. Микрофотографии поверхности композитов $(1 - x_m)LSMO/x_mC$ при $x_m = 0,8$ (а) и $x_m = 0,4$ (б). Стрелками отмечены частицы LSMO [A4].

Однако эффекты PMR согласно литературным данным проявляются только в случае значительных размеров кристаллитов графита, более 1 мкм [9]. Наноразмерные частицы графита (32 нм) имеют отрицательный магниторезистивный отклик. При этом, как отмечается в работе [9], при увеличении размеров кристаллитов вплоть до 72 мкм положительная магниторезистивность возрастает. Причины проявления положительной магниторезистивности графита, как отмечают авторы [9], до конца не выяснены. В настоящей работе средние размеры кристаллитов составляли 40 мкм. Скорее всего, в случае диамагнитного окружения частиц манганита частицами графита в керамике с ростом напряженности внешнего маг-

нитного поля инверсия спина увеличивается из-за возрастания индуцированного внутреннего поля, ориентированного противоположно внешнему магнитному полю, что находит подтверждение в наших экспериментах [A3, A4, A23-A26]. Увеличение напряженности магнитного поля приводит к увеличению рассеивания носителей заряда и линейному возрастанию сопротивления (рис. 6). Этот факт можно объяснить линейной зависимостью внутреннего магнитного поля диамагнетика от напряженности внешнего магнитного поля.

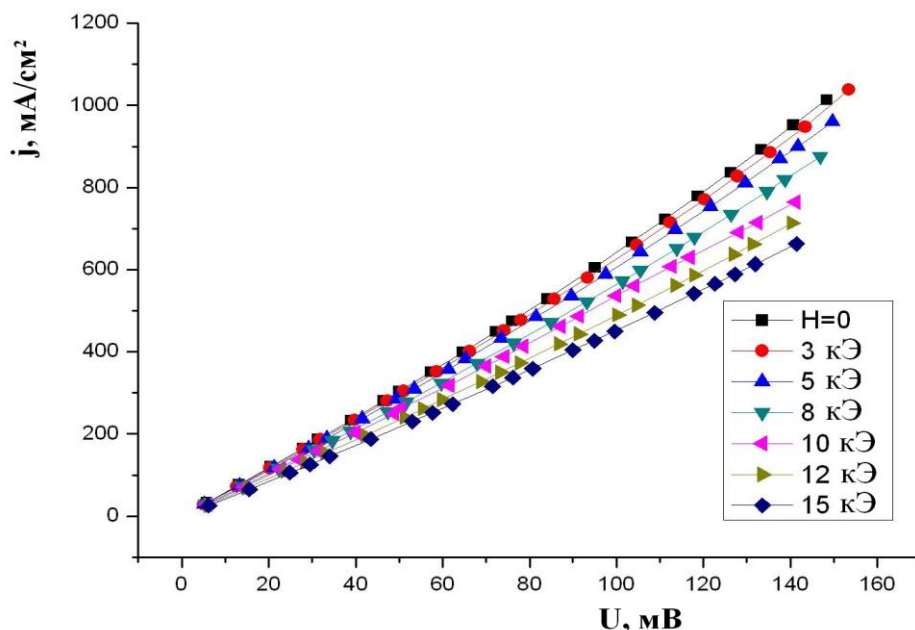


Рис. 6. Плотность тока j , проходящего через образец 60%LSMO/40%C во внешнем поле H от 0 до 15 кЭ [A4].

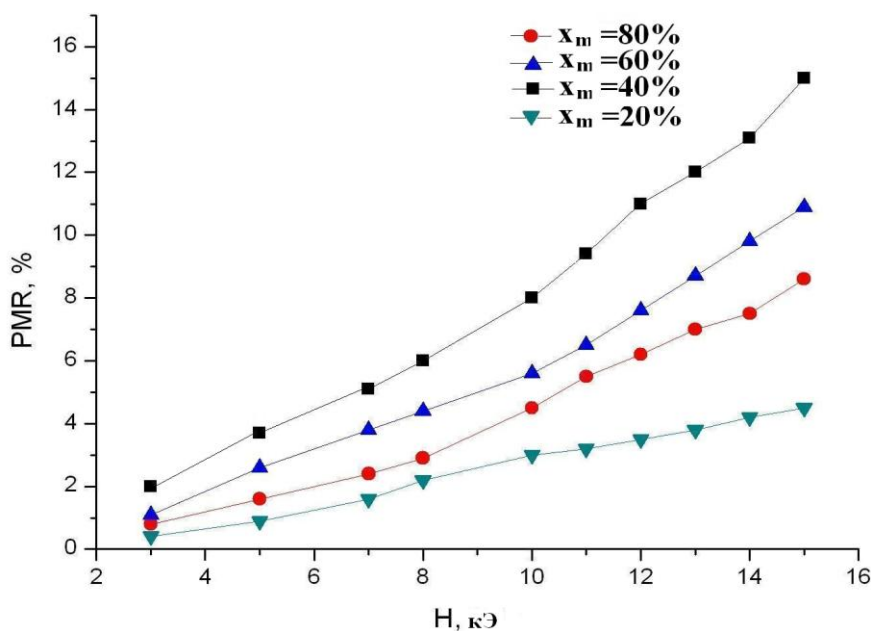


Рис. 7. Влияние магнитного поля H на величины PMR в зависимости от массового содержания графита в образцах $(100 - x_m)$ LSMO/ x_m C [A4].

Характер поведения магниторезистивности составов с разным содержанием манганита и графита в магнитном поле H изменяется не очень значительно (рис. 7), а сама зависимость $PMR(H)$ близка к линейной. Таким образом, диамагнитные графитовые прослойки между кристаллитами манганита LSMO в составах $(1 - x_m)LSMO/x_mC$, где x_m изменяется от 0,1 до 0,9, приводят к рассеянию токов спин-поляризованных носителей заряда в магнитном поле, что соответствует положительному магниторезистивному эффекту.

Изложенное выше составляет содержание первого научного положения.

В **третьей** главе приведены результаты исследования диэлектрических свойств следующих композитных материалов, находящихся вблизи порога перколяции, в магнитном поле: $80\%LSMO/20\%GeO_2$ и $85\%LSMO/15\%Li_4P_2O_7$. Эти составы представляют собой принципиально новый класс магнитодиэлектрических композитов, отличающихся управляемой по величине диэлектрической проницаемостью с отрицательным знаком на частотах ниже плазменной.

Далее, в настоящей работе рассмотрены физические принципы функционирования композитных магнитодиэлектрических составов, имеющих несобственный магнитодиэлектрический отклик. Известно, что применение большинства гомогенных сегнетомагнетиков ограничивается областью температур ниже комнатной, а также использованием сильных полей, поэтому внимание исследователей уделяется синтезу и исследованию композитных материалов, обладающих магнитодиэлектрическим эффектом без магнитоэлектрического спаривания. Исследователи синтезируют композиты, следуя идее Г. Каталана [19], согласно которой магнитодиэлектрические свойства в материалах могут проявляться только при одновременном наличии максвелл-вагнеровской релаксации и магниторезистивности.

В значительной мере возрос интерес к двухкомпонентным композитам типа магнитострикционный ферромагнетик - сегнетоэлектрик, имеющим высокий магнитоэлектрический коэффициент [11]. В таких композитах диэлектрическая проницаемость изменяется из-за появления деформаций сегнетоэлектрика (пьезоэлектрика) вследствие магнитострикционного эффекта ферромагнетика, находящегося в физическом контакте, во внешнем магнитном поле.

Следует отметить, что мультиферроики и композиты с несобственным магнитодиэлектрическим эффектом имеют положительное значение диэлектрической проницаемости ϵ' в широком частотном интервале. Отрицательный диэлектрический отклик проводящих материалов, вообще говоря, наблюдается в случае воздействия на них внешних электрических полей с частотами ниже плазменной. Однако, согласно литературным

данным, до сих пор магнитодиэлектрические композиты с отрицательным знаком ε не изучались. В магниторезистивных композитах LSMO/Iz, где Iz - второй компонент, являющийся обычно изолятором, с изменением напряженности внешнего магнитного поля H изменяется плотность носителей заряда, и в соответствии с этим, изменяется диэлектрическая проницаемость [Аб, А26]. Образцы, синтезированные в настоящей работе, и имеющие соотношение проводящих и диэлектрических компонентов на пороге протекания, например, 80%LSMO/20%GeO₂, проявляют отрицательный диэлектрический отклик на любой аппаратуре, измеряющей диэлектрическую проницаемость, например, с помощью комплекса Novocontrol, НЮКИ 3270 и E7-20. При этом в расчете была использована формула емкости плоского конденсатора. Геометрия измерений - ток вдоль направления индукции магнитного поля. Синтезированные композиты имели удельное электрическое сопротивление порядка 0,1 Ом·м [А2, Аб]. Известная модель Друде хорошо описывает такой отклик почти свободных электронов:

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

где ω - частота измерительного электромагнитного поля, ω_p - плазменная частота, ω_{τ} - параметр затухания, $\varepsilon'(\omega)$ - частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости, ε_{∞} - высокочастотная диэлектрическая проницаемость, в первом приближении равная единице. В результате моделирования зависимости $\varepsilon'(\omega)$ (согласно формуле (2)) для образца 80%LSMO/20%GeO₂ получены следующие физические величины: $\omega_p = 1,28 \cdot 10^8$ рад/с (при $H = 0$), $\omega_p = 1,41 \cdot 10^8$ рад/с (при $H = 15$ кЭ), ω_{τ} находится в интервале от $6,85 \cdot 10^5$ рад/с до $9,3 \cdot 10^5$ рад/с для областей высоких и низких частот соответственно. Моделирование экспериментальных данных показало, что параметр затухания зависит от измерительной частоты, что естественно для плазмоподобных систем. Плазменная частота полупроводников определяется тем же соотношением, что и в случае распространения электромагнитных волн в плазме:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{eff} e^2}{m_{eff} \varepsilon_0}}, \quad (3)$$

где n_{eff} - эффективная концентрация электронов проводимости, m_{eff} - эффективная масса электрона, e - заряд электрона.

Отношение значений диэлектрической проницаемости, полученных из соотношения Друде, приблизительно равно отношению значений омических сопротивлений (которые обратно пропорциональны n_{eff}), измеренных в магнитном поле и в его отсутствии. Этот факт указывает на воз-

возможность использования модели Друде для описания диэлектрической проницаемости в композите 80%LSMO/20%GeO₂. Оценки выполнены при условии неизменной подвижности и эффективной массы носителей заряда, что вполне вероятно, так как эксперимент проводился при условии протекания тока вдоль вектора напряженности магнитного поля H .

Экспериментальные и расчетные данные настоящей работы представлены на рис. 8. Для сравнения показан характер поведения диэлектрической проницаемости ϵ' в магнитном поле и без поля.

В наших образцах при соотношении компонентов, близком к порогу перколяции, наблюдается существенная зависимость отрицательной диэлектрической проницаемости от напряженности магнитного поля, что, следуя традиции [19], можно назвать магнитодиэлектрическим эффектом (MD). Расчет коэффициента MD выполнен по следующей формуле:

$$MD = ((\epsilon(H) - \epsilon(0)) / \epsilon(0)) 100\% , \quad (4)$$

где $\epsilon(H)$ - значение диэлектрической проницаемости образца в постоянном магнитном поле напряженностью H , $\epsilon(0)$ - значение диэлектрической проницаемости в отсутствие магнитного поля.

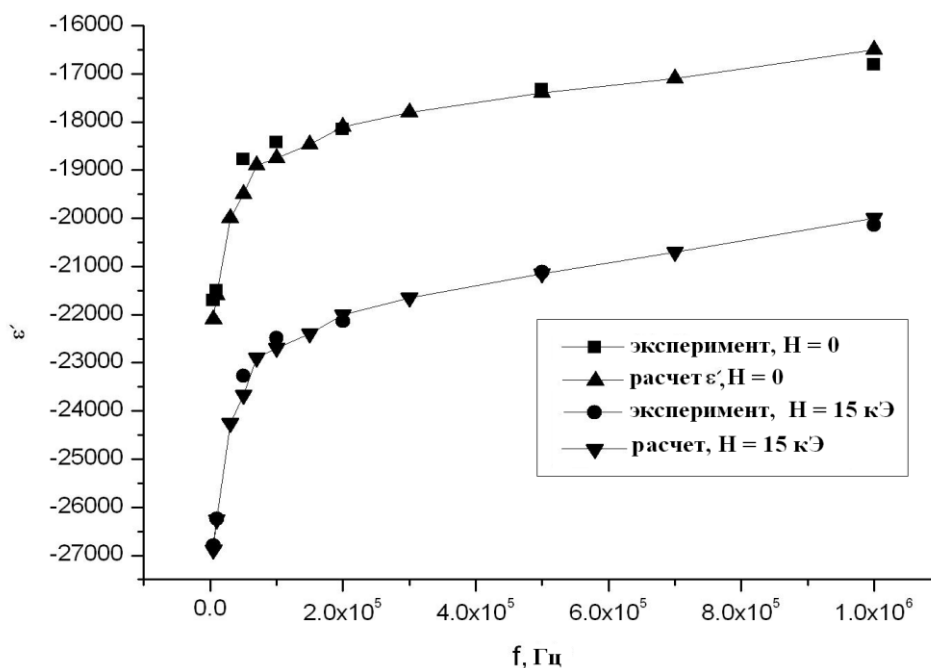


Рис. 8. Экспериментальные величины и оценки ϵ' согласно формуле (2) композита 80%LSMO/20%GeO₂ при $H = 0$ и $H = 15$ кЭ [А6].

С увеличением измерительной частоты (вблизи 1 МГц) коэффициент MD незначительно уменьшается, что, вероятно, связано с влиянием взаимодействия электрических полей с проводящими средами (скин-эффект) (рис. 9). Отметим, что составы, синтезированные вблизи порога перколяции (например, 85%LSMO/15%Li₄P₂O₇), по своим магнитодиэлектрическим свойствам близки к составам LSMO/GeO₂ [A2, A27]. Итак, описан

новый взгляд на магнитодиэлектрические свойства неупорядоченных материалов, магниторезистивных керамических композитов LSMO/Iz, где Iz - диэлектрическая матрица.

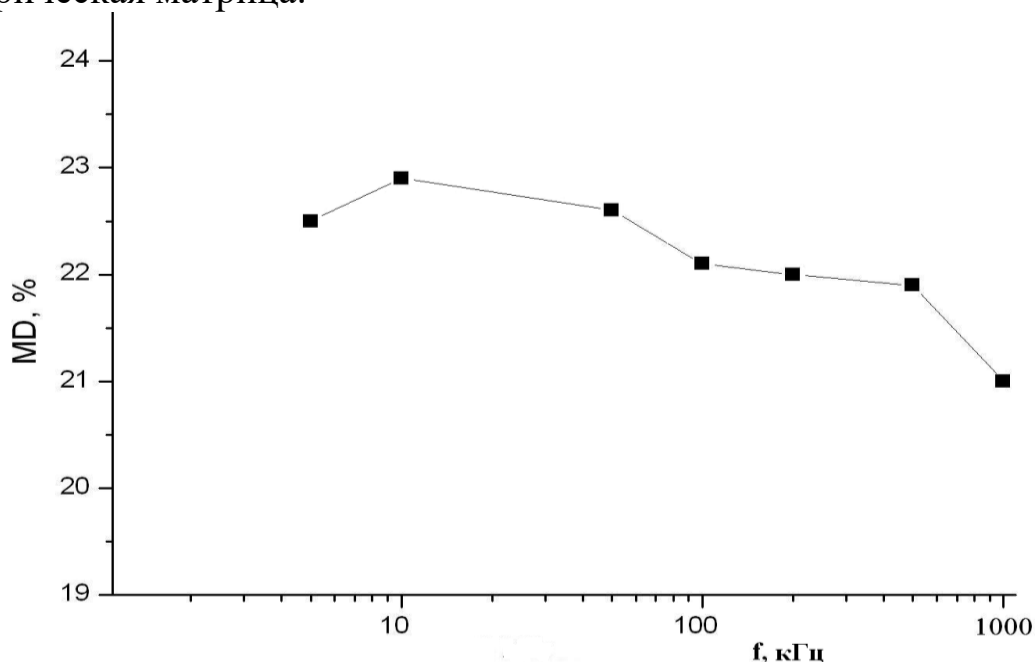


Рис. 9. Частотная зависимость коэффициента MD композита 80%LSMO/20%GeO₂ в магнитном поле $H = 15$ кЭ [А6].

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 ϵ' .

Изложенное выше составляет содержание второго научного положения.

В четвертой главе приведены результаты исследования предложенного нами материала, обладающего одновременно магниторезистивностью и несобственной пьезорезистивностью [А7, А8]. Такие композиты синтезированы по предложенной в настоящей работе оригинальной методике.

Несобственные эффекты в композитах, такие как туннельная магниторезистивность и пьезорезистивность, обычно проявляются по отдельности. Несобственный пьезорезистивный эффект в неупорядоченных композитных материалах представляет собой изменение электрического сопротивления образцов при приложении внешнего давления без появления электрической поляризации. При этом необходимо, чтобы упругие свойства компонентов заметно различались. Тогда при деформации образцов интегральная проводимость увеличивается. Несобственная пьезорезистивность ранее исследована в ряде составов вблизи порога протекания при использовании в качестве упругой фазы полимера в качестве компо-

нента с большой упругой податливостью, а графита или малых частиц металлов - в качестве проводящего компонента [20]. С целью изучения процессов туннелирования в работе [21] синтезировали композиты типа манганит/органическое вещество. В качестве органической матрицы для LSMO выбирались сложные соединения, органические полупроводники, например, α -sexithienyl (Т6) [21]. При этом авторы впервые показали возможности туннелирования электронов с сохранением ориентации спина через органическое соединение на сравнительно большие расстояния - около 200 нм [21].

Следует отметить некоторые преимущества таких материалов с органическим компонентом. Например, уменьшаются диффузионные процессы между компонентами, поскольку при низких температурах синтеза подавлены химические реакции, которые всегда идут при высоких температурах, например, в случае твердофазного синтеза. Для функционирования датчиков давления и удара или вибраций на основе несобственного пьезорезистивного эффекта требуются лишь измерители электрического сопротивления. Композиты на основе органической матрицы и магнитных частиц могут найти весьма широкое применение, от магнитных и сейсмических датчиков, датчиков тока, до тактильных сенсоров роботов и искусственных мышц.

В нашей работе впервые успешно синтезированы и изучены пьезорезистивные, а также магниторезистивные свойства композитных материалов состава $(100 - x_m)\text{LSMO}/x_m\text{LDPE}$ при $x_m = 7; 8; 9; 12; 15; 17; 18; 22$ массовых процентов, где LDPE - low-density polyethylene, полиэтилен низкой плотности с известными физическими и химическими свойствами. Расчет пьезорезистивности PR проводился по формуле

$$PR = ((R_0 - R_p) / R_0) \cdot 100\% , \quad (5)$$

где R_0 - электрическое сопротивление образца без приложенного давления, R_p - значение электрического сопротивления под давлением P . Результаты представлены на рис. 10. Максимальное давление во всех экспериментах не превышало область упругих деформаций. В исследованной области давлений чувствительность образца 85%LSMO/15%LDPE достигает 8,40 мОм / Па. Характер зависимости $R(P)$, показанной на рис. 10, является гистерезисным. Однако после снятия давления P значение электрического сопротивления R восстанавливается, т.е. кривые на рис. 10 сходятся в одной точке при $P = 0$. Наибольшие величины отрицательной магниторезистивности показали составы 90%LSMO/10%LDPE и 88%LSMO/12%LDPE. Для них магниторезистивность от напряженности магнитного поля зависит линейно и достигает 2% при 15 кЭ. Следует отметить почти полное отсутствие гистерезиса магниторезистивных свойств у приготовленных в нашей работе образцов, в отличие от существующих литературных данных по магнитореологическим композитам [13].

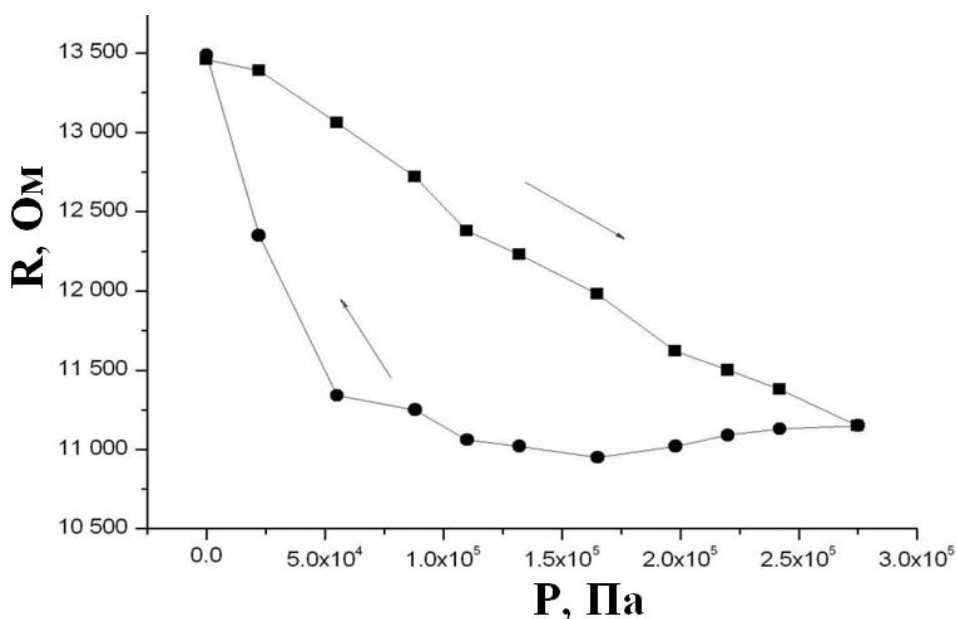


Рис. 10. Зависимость сопротивления R образца 85%LSMO/15%LDPE от приложенного вдоль оси внешнего давления P . Показаны прямой и обратный ход [A7].

Механизм магниторезистивности таких композитов, в отличие от используемого нами, основан на выстраивании цепочек проводящих ферромагнитных частиц переходных металлов и сплавов в полужидкой матрице (например, силикон) вдоль прикладываемого внешнего постоянного магнитного поля.

Изложенное выше составляет содержание третьего научного положения.

Пятая глава посвящена проявлению в диэлектрических материалах $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SFO) отрицательного значения диэлектрической проницаемости в области низких частот от 10^{-3} до 10^{-1} Гц. В разделе приведены результаты исследований магнитных свойств и микроструктуры композитных образцов $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{x_m}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})(1 - x_m)$ при массовой доле $x_m = 0,05$.

Перовскитовое соединение $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) получило известность в связи с открытием в нем колоссального диэлектрического отклика порядка 10^5 в области частот до 1 МГц при комнатной температуре [22]. В наших работах прослеживается связь между низкочастотной дипольной поляризацией комплексов и отрицательным значением диэлектрической проницаемости в этом составе. Показано, что разрушение микроструктуры и повышение концентрации дефектов различного рода, происходящее после длительного отжига (20 часов и более), приводит к проявлению в диэлектрическом спектре образца отрицательных значений диэлектрической проницаемости при достаточно низких частотах f около 10^{-2} Гц [A9].

Исследование атомной структуры образцов ССТО, различающихся только длительностью отжига (3 ч или 20 ч), позволило выявить некото-

рые различия в параметрах ячейки ССТО и в полуширинах отражений. На рис. 11 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).

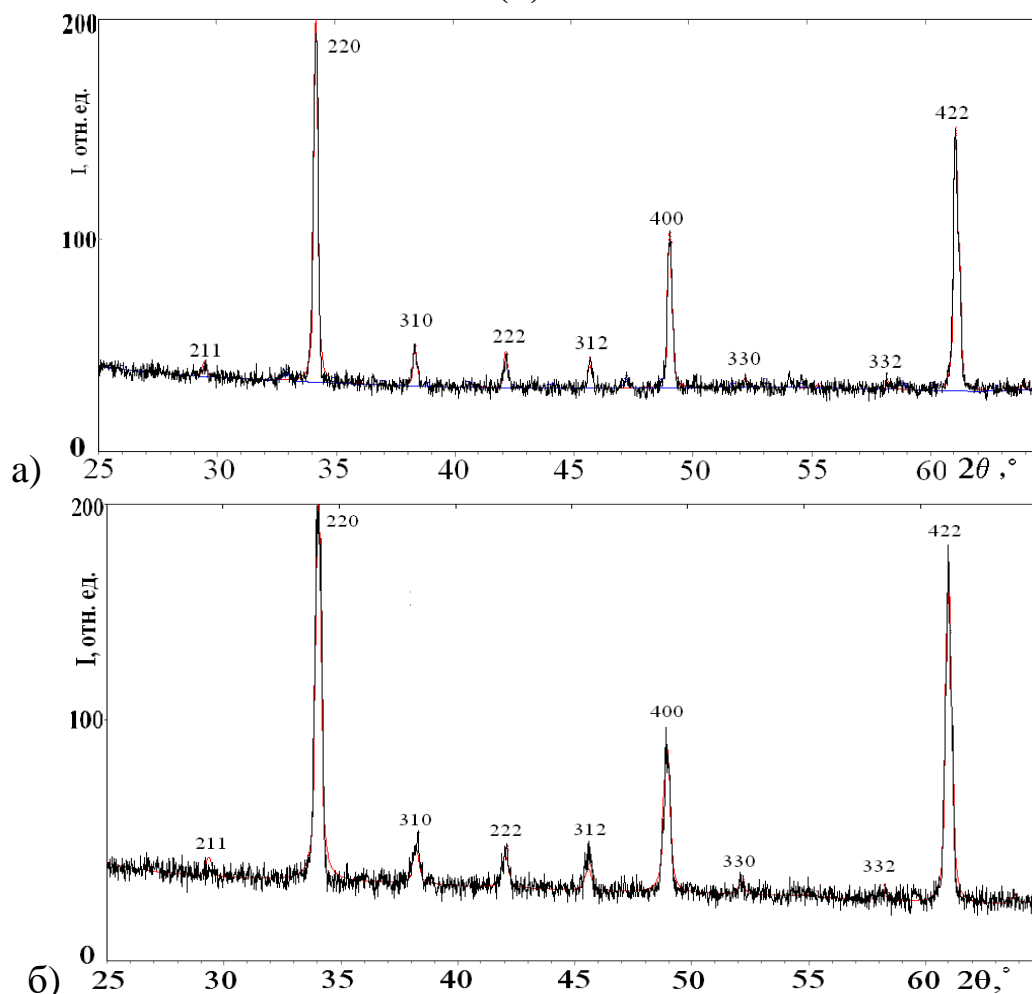


Рис. 11. Фрагменты дифракционных картин образца ССТО после синтеза в течение 3 ч (а) и после отжига при 1090 °С в течение 20 ч (б) [А9].

Таблица 1. 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 - индексы дифракционных рефлексов

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

Следует отметить наличие в образце незначительного количества титаната кальция (менее 5 %). После отжига в течение 20 часов при 1090°C присутствия этого перовскита не наблюдалось. Однако выявились признаки последствий длительного воздействия высокой температуры, связанные с возрастанием степени разупорядочения кристаллической структуры. Увеличенные значения полуширин рефлексов 220, 310, 222, 321, 400, 422 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.

Увеличение времени спекания (от 3 ч до 20 ч) заметно повлияло и на микроструктуру образцов. При этом средний размер кристаллитов уменьшился от 2 мкм до 0,5 мкм, произошло образование аморфизированных конгломератов, что показано на микрофотографиях (рис. 12).

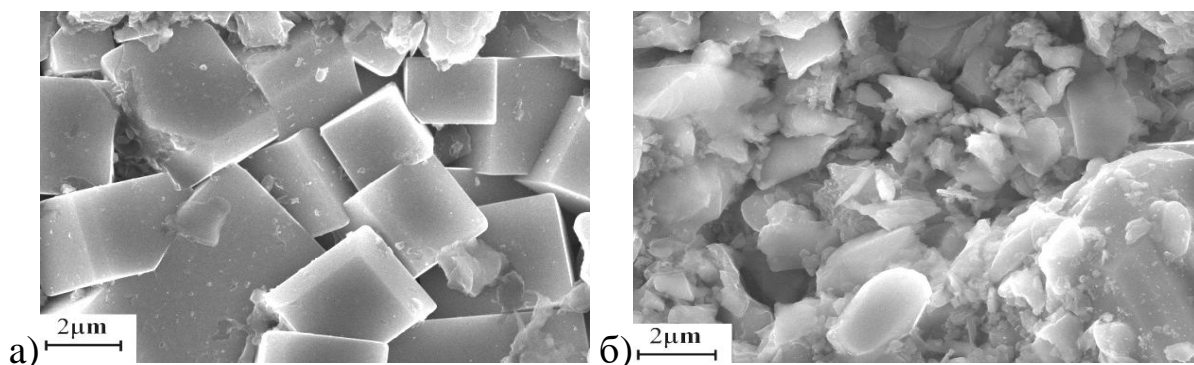


Рис. 12. Микроструктура поверхности образца после отжига в течение 3 ч при температуре 1090 °С (а) и после отжига в течение 20 ч (б) [А9].

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

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. 13 и 14). 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: $\omega_m \tau = 1$. Это значение при 250 К составляет: $\tau_1 = 2,6 \cdot 10^{-7}$ с. Но при 300 К время релаксации падает и составляет: $\tau_1 = 1,5 \cdot 10^{-7}$ с. Согласно методике [23] нами рассчитана энергия активации такого процесса по следующей формуле:

$$E_a = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}, \quad (6)$$

где k - константа Больцмана, ω_1 и ω_2 - частоты ω_m при $T_1 = 250$ К, $T_2 = 300$ К соответственно.

Расчет по формуле (6) дает значение $E_a = 75$ мэВ, что сравнимо с энергией активации проводимости $E_a = 86$ мэВ, определенной для ССТО при постоянном токе в синтезированных образцах. Отметим, что литературные данные по энергии активации E_a носителей заряда керамики ССТО указывают на величины около 80 мэВ [24].

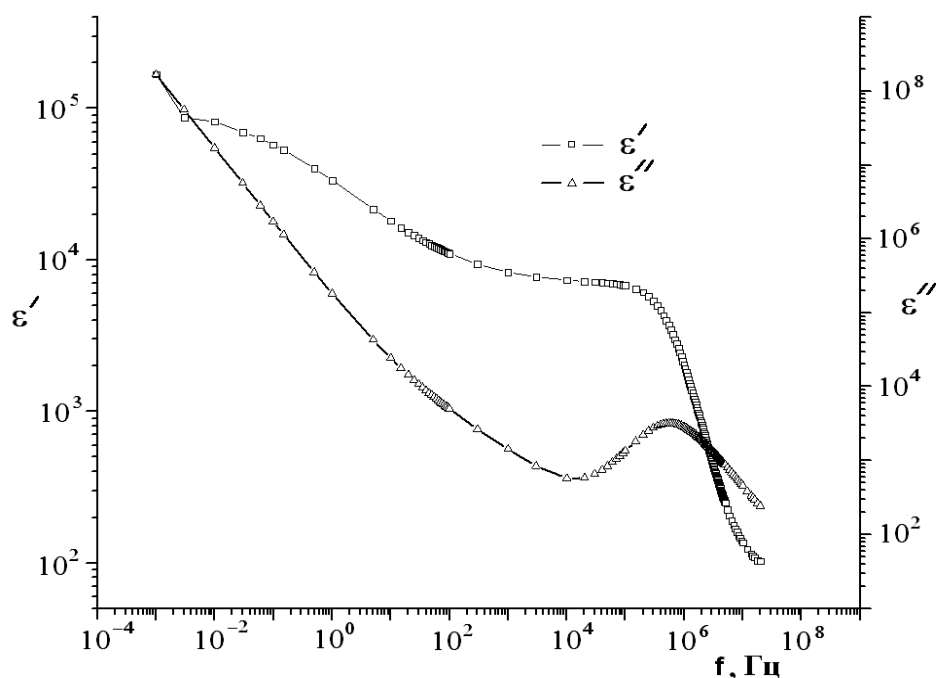


Рис. 13. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' ССТО при $T = 250$ К после длительного отжига образцов [A9].

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 со 100 Гц до 1 Гц приводит к смене дебаевской релаксации низкочастотной релаксацией Джоншера [25]. При этом мнимая часть диэлектрической проницаемости, отвечающая за диэлектрические потери, имеет степенную зависимость от циклической частоты ω [25]:

$$\varepsilon'' = R(T)\omega^{n-1}, \quad (7)$$

где $R(T)$ - константа, не зависящая от циклической частоты ω , а переменная « n » 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 10 до $5 \cdot 10^{-1}$ 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 [A9]. В литературе обсуждаются различные варианты диэлектрических систем, проявляющих динамический отрицательный диэлектрический отклик, однако общность таких рассмотрений состоит в том, что в каждой из них имеется проводимость, обладающая некоторой инерционностью [25-27]. В этом случае наблюдается запаздывание суммарного тока в образце по отношению к измерительному напряжению, что связано с выходом абсорбционных токов с большими временами запаздывания [25]. Э. Джоншер сравнивает ситуацию с выходом носителей заряда в таком случае с электрохимическими источниками тока, а именно - существованием токов заряда и разряда [25]. 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.

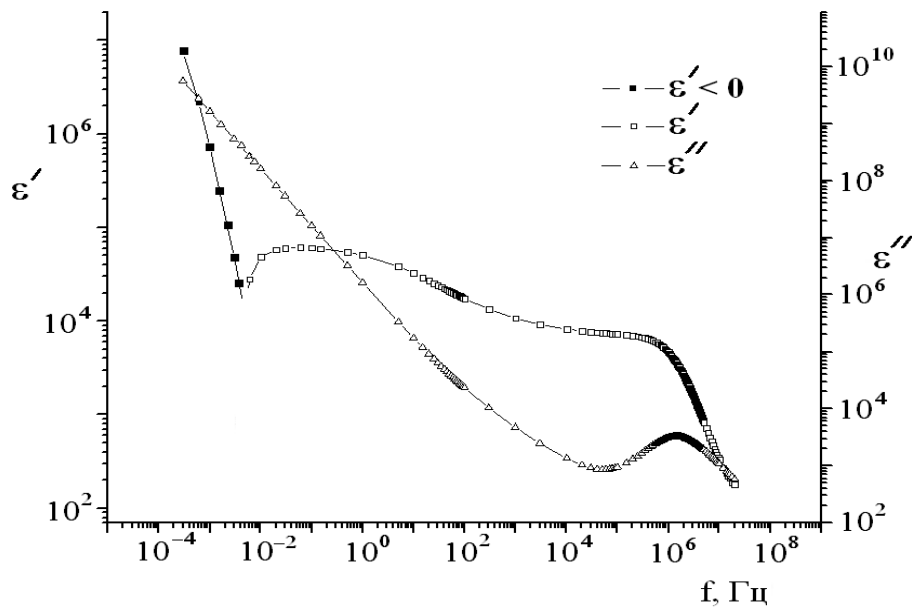


Рис. 14. Частотные зависимости ε' и ε'' ССТО при $T = 300$ К после длительного отжига образцов. При частоте $f \approx 6 \cdot 10^{-3}$ Гц наблюдается переход в состояние с отрицательной емкостью. На графике показан $|\varepsilon'|$.

Композитные материалы часто проявляют физические свойства, которыми не обладают их компоненты по отдельности. При исследовании синтезированного нами двухкомпонентного композита $x_m\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / (1 - x_m)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с $x_m = 0,05$ особое внимание было уделено влиянию магнитных свойств гексаферрита стронция (SFO, ферримагнетика до температуры 737 К) на магнитные свойства ССТО, антиферромагнетика с температурой Нееля около 25 К. Выше этой температуры $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ находится в парамагнитной фазе. Следует отметить особенности оригинальной технологии приготовления исследуемого композита $x_m\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / (1 - x_m)\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, где массовая доля $x_m = 0,05$, [A9, A11]. В стехиометрическую смесь ССТО добавлялся заранее приготовленный дисперсный гексаферрит стронция. Отметим, что использованные «затравки» гексаферрита стронция размерами порядка 1-2 мкм не находятся еще в парафазе [28]. Из гомогенизированной смеси при давлении прессы 50 МПа изготавливали таблетки диаметром 8 мм и толщиной 2 мм. Синтез проходил при температуре 1100 °С для всех образцов в течение 3 ч. Микроструктуру композита срастания $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ исследовали на электронном сканирующем микроскопе с микроанализом EVO SOXVP фирмы Carl Zeiss. Полученное растровое электронное микроскопическое (РЭМ) изображение поверхности образца приведено на рис. 15.

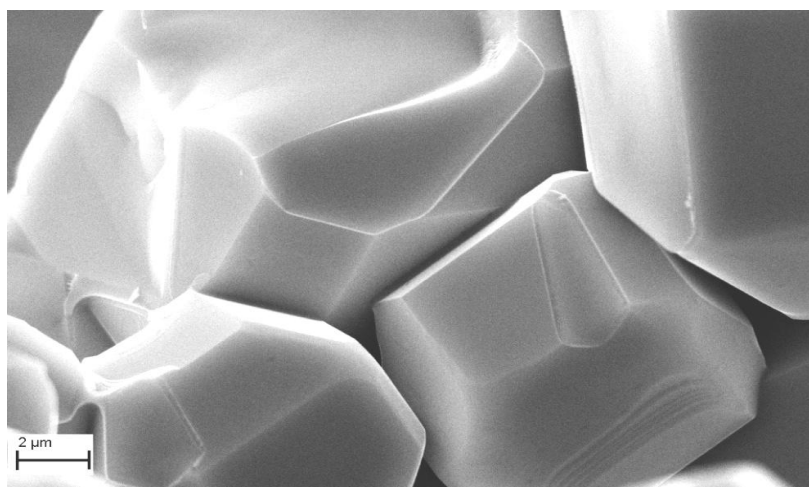


Рис. 15. Микроструктура композитной керамики $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ [A10].

Гексагональные частицы феррита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, по замыслу настоящей работы, могли бы являться центрами кристаллизации $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Вид кристаллитов композита (рис. 15) отличается от кубического габитуса ССТО (рис. 12, а), здесь наблюдается значительное искажение формы кристаллитов, что, вероятно, связано с процессом роста $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ на частицах гексаферрита. Средний размер кристаллитов композита $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ около 10 мкм. Данные рентгенофлуоресцентного микроанализа о составе, распределении ионов в различных точ-

ках образца $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ свидетельствуют о достаточно хорошем совпадении средних значений содержаний атомов стронция, железа, меди, кальция и титана со стехиометрическим составом композита. Для ответа на вопрос о примесях оксидов железа или стронция было проведено тщательное рентгенографическое исследование образцов.

При этом на рентгенограммах, снятых с помощью автоматического дифрактометра Shimadzu XRD-7000S, а также Bruker D8 Advance не присутствуют дифракционные отражения посторонних оксидов. Этот факт свидетельствует об отсутствии продуктов разложения гексаферрита стронция - оксидов железа и стронция. Малая интенсивность рефлексов гексаферрита, вероятно, показывает, что значительная часть $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, находящегося в композите, имеет перовскитовое окружение состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

На рентгенограммах присутствуют дифракционные отражения $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Уточнение параметров структуры проведено с помощью полнопрофильной программы методом Ритвельда: $a = 7,404 \text{ \AA}$, пространственная группа симметрии $\text{Im}\bar{3}$ (№ 204), R-фактор равен 4,48. Пример дифракционной картины приведен на рис. 16. Здесь можно отметить несколько увеличенный параметр ячейки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в отличие от работы [22], где параметр ячейки $a = 7,391 \text{ \AA}$. Также синтезированные в настоящей работе чистые образцы ССТО имеют параметр ячейки близкий к литературным значениям: $a = 7,392 \text{ \AA}$ [A9]. В настоящем эксперименте некоторое увеличение параметров ячейки в композите $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$, вероятно, связано с особенностями оригинальной технологии приготовления композита - кристаллизацией ССТО на микрочастицах гексаферрита стронция. Поэтому во время синтеза не исключено появление дефектов разного рода.

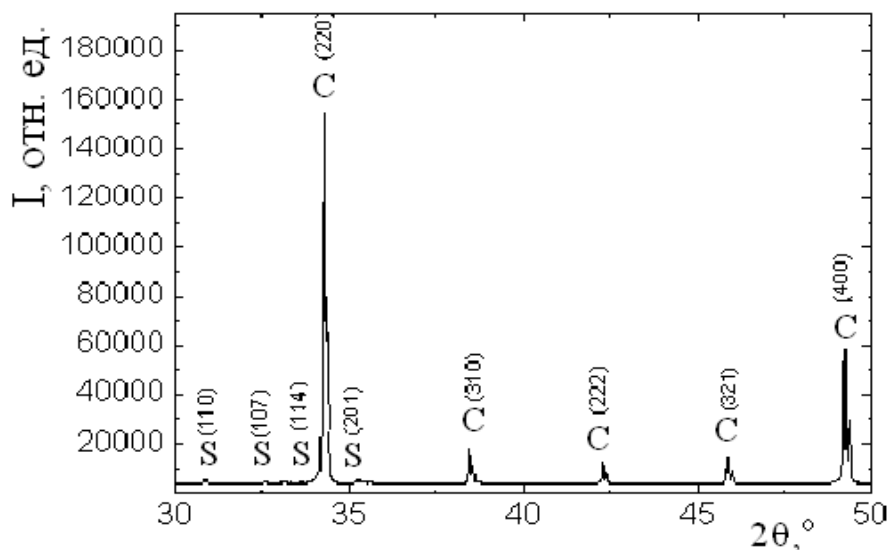


Рис. 16. Фрагмент рентгенограммы $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$. С – дифракционные отражения композита, S – отражения $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [A10].

Температурные зависимости намагниченности образцов $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ и SFO исследованы с помощью многофункциональной системы PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур от 4 до 300 К. На рис. 17 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$, измеренная на образце $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в магнитном поле $H = 1000$ Э.

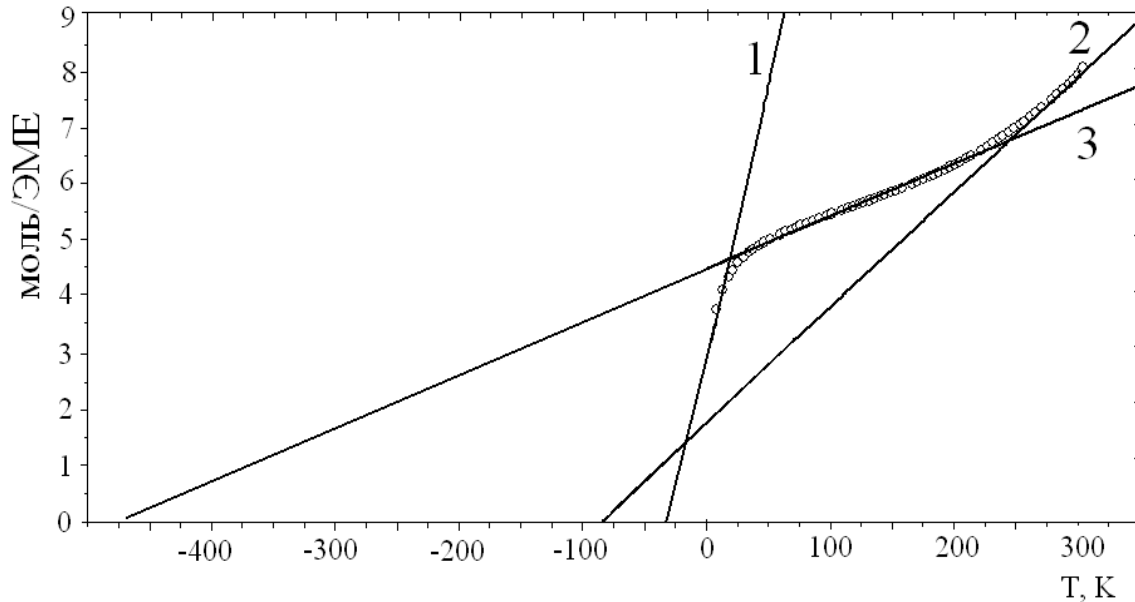


Рис. 17. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ для $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$, измеренная при $H = 1000$ Э [A10].

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$, измеренная при $H = 1000$ 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 2.

Таблица 2. Параметры уточнения температурной зависимости магнитной восприимчивости композита $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ законом Кюри $\chi^{-1} = C^{-1}(T - \theta_{CW})$

	C, K	θ_{CW}, K	$\mu_{eff} (\mu_B)$
1 ($T < 25$ K)	10	-27	8.94
2 ($25 < T < 220$ K)	107	-470	29.26
3 ($T > 220$ K)	49	-80	19.79

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 композита $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$, исследованного в интервале от 200 до 300 К, равна -80 К.

Эффективный экспериментальный магнитный момент в каждом температурном интервале оценивался по формуле $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k_B C/N_A}$, где C - постоянная Кюри, k_B - постоянная Больцмана, N_A - число Авогадро. Отметим, что эффективный магнитный момент изменяется 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 композитном 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 от 200 К из-за различных размеров гранул происходит постепенно фазовое расслоение на ферри-магнитную часть $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и парамагнитную оболочку $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, что хорошо видно по разделению ЭПР линий в спектрах ЭПР (до температуры 100 К) (рис. 18).

Ниже температуры 25 К антиферромагнитные корреляции в оболочке $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ становятся преобладающими (рис. 17). При температурах примерно 25 и 220 К в ходе температурной зависимости наблюдаются изломы. Очевидно, что при температуре 25 К в композите $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ происходит антиферромагнитное упорядочение в подсистеме $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, это находится в согласии с литературными данными.

Таким образом, магнитный отклик композита $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ в области температур от 200 до 300 К не яв-

ляется аддитивной суммой магнитных характеристик компонентов, а является результатом взаимодействия магнитных систем $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. В композите $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ ферромагнитные включения гексаферрита стронция намагничивают спины ионов меди на границе раздела гексаферрит-ССТО.

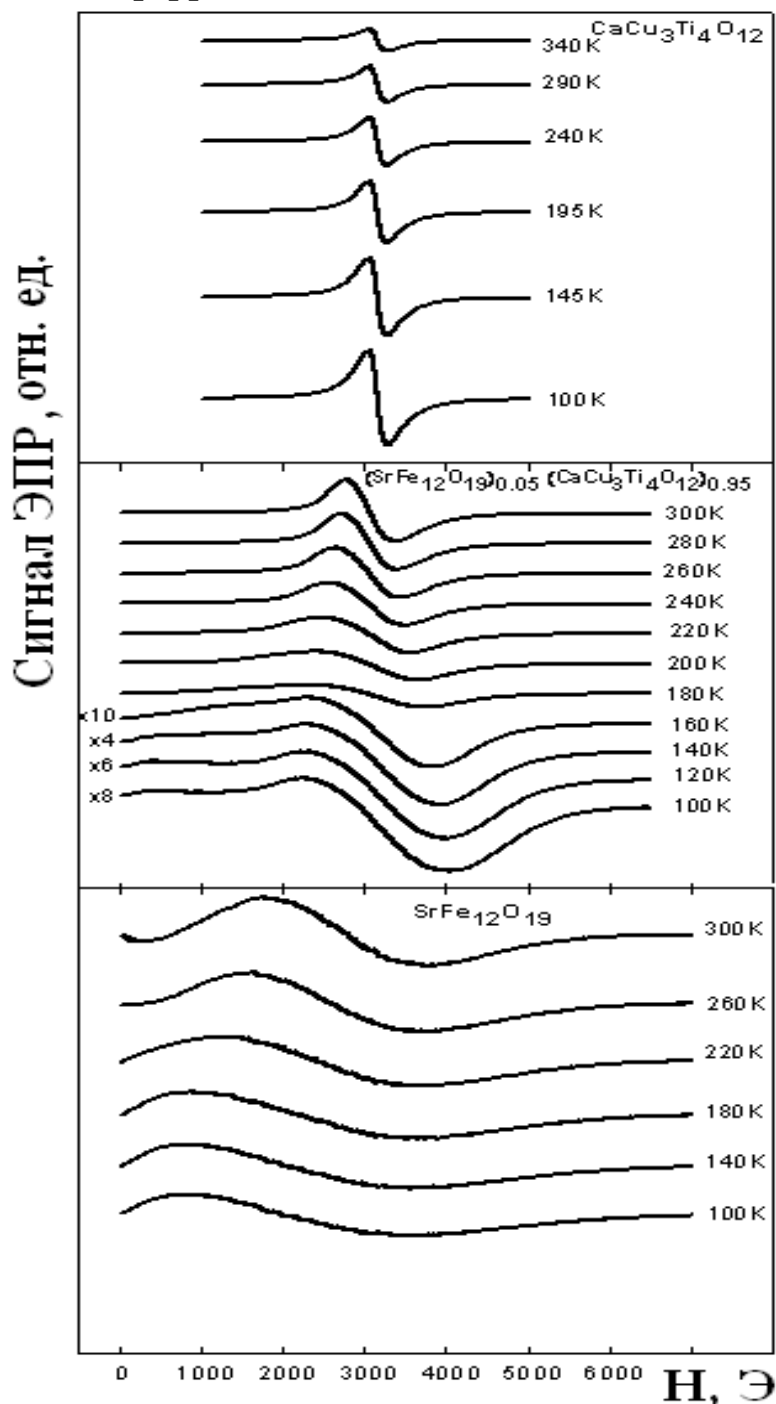


Рис. 18. Температурная эволюция спектров ЭПР для ССТО (верхняя часть), композита $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0.05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0.95}$ (средняя часть) и SFO (нижняя часть) [А10].

Изложенное выше составляет содержание четвертого и пятого научных положений.

В шестой главе приведены результаты рентгеноструктурных исследований полиморфных фазовых переходов следующих синтезированных перовскитов и перовскитовых твердых растворов: CdTiO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$. Для рентгеноструктурных исследований фазовых переходов данных составов в температурной камере применен метод «in situ». В разделе также показаны экспериментальные результаты исследований фазового перехода перовскит - ильменит в CdTiO_3 вследствие интенсивного силового воздействия со сдвигом (ИСВ), что представляет собой аналог интенсивной пластической деформации (в металлах), но для оксидных материалов. Эффекты воздействия ИСВ сравниваются для различных модельных структур: BaTiO_3 , PbTiO_3 .

Для модельных объектов BaTiO_3 и PbTiO_3 воздействие ИСВ привело к увеличению объемов перовскитовых ячеек, расширению дифракционных отражений - аналогично наблюдаемому при измельчении кристаллов. Рентгеноструктурные данные свидетельствуют о тенденции к переходу в кубическую фазу сегнетоэлектриков титаната бария и титаната свинца.

Титанат кадмия (CdTiO_3) может существовать в двух структурных состояниях - перовскита CdTiO_3 (P) и ильменита CdTiO_3 (I). Возможность его существования при нормальных условиях, как со структурой типа ильменита, так и со структурой типа перовскита установлена в работах Барта, Позняк и Мегоу [29, 30]. На рис. 19 показаны фрагменты дифракционных картин при различных температурах, начиная со стехиометрической смеси титаната кадмия.

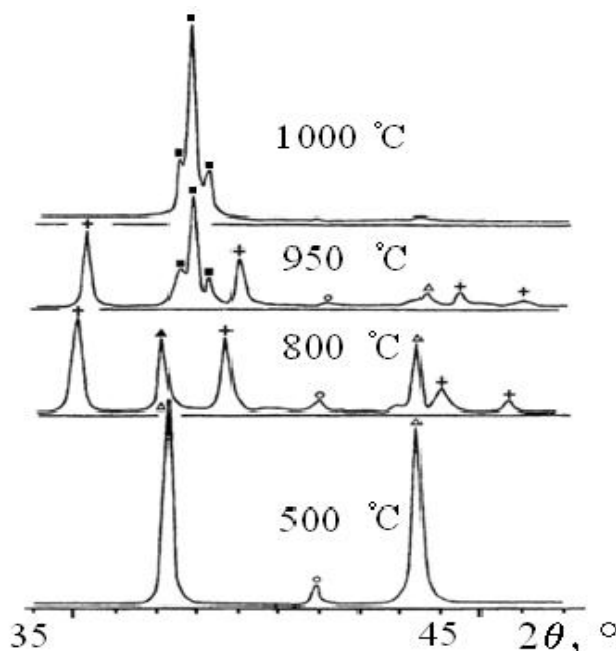


Рис. 19. Дифракционные картины в диапазоне углов 2θ от 35° до 48° для некоторых температур в процессе твердофазного синтеза титаната кадмия. Обозначения: Δ - CdO , \circ - TiO_2 , $+$ - CdTiO_3 со структурой ильменита, \blacksquare - CdTiO_3 - перовскит [A15].

Переход в структуру типа перовскита для CdTiO_3 происходит при 1000°C . В настоящей работе проведено детальное изучение методом «*in situ*» этого перехода в температурной камере рентгеновского дифрактометра [A12-A16]. Зависимости концентраций ильменитоподобной и перовскитовой фаз от температуры позволили определить эффективные энергии активации синтеза E_a для этих фаз; $E_a = 85,5$ ккал/моль (P, перовскитовая), $E_a = 30,7$ ккал/моль (I, ильменитоподобная).

С кристаллохимической точки зрения, данный переход происходит путем внедрения ионов Cd в слои гексагональной плотнейшей упаковки ионов кислорода. При этом происходит смена координации Cd с шестикратной на двенадцатикратную, увеличивается коэффициент упаковки с 0,663 до 0,718.

Обратный переход из перовскитовой в ильменитовую фазу для CdTiO_3 впервые изучен в настоящей работе по влиянию на структуры некоторых перовскитов интенсивного силового воздействия со сдвигом [A17, A18]. Такой метод воздействия со сдвигом для металлов известен как интенсивная пластическая деформация, один из видов механической активации. Он представляет собой сжатие поликристаллического образца между двумя наковальнями Бриджмена и вращении одной наковальни относительно другой. Массированное 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 $\text{CdTiO}_3(\text{I})$. Оценка плотности дислокаций дает значения порядка 10^{11} см^{-2} . Воздействие со сдвигом с внешним давлением 0,5 ГПа на перовскитовую фазу поликристаллического CdTiO_3 после четырех оборотов пуансона на рентгенограммах образца привел помимо уширения перовскитовых отражений к появлению дифракционных отражений, соответствующих ильменитовой фазе. Отжиг такой смеси фаз при 1000°C в течение трех часов привел к исчезновению ильменитовой фазы. Важно отметить близость электростатических энергий кристаллических структур перовскита и ильменита титаната кадмия. До настоящего времени упругий фазовый переход реконструктивного типа «перовскитовая фаза - ильменитовая фаза» наблюдался для двойного оксида MnTiO_3 только при снятии давления [17].

Ранние исследования диэлектрических и оптических свойств монокристаллов и керамики сегнетоактивного перовскитового твердого раствора $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ (ЦГС) при $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$ показали снижение температуры перехода в парафазу с ростом концентрации гафния и выявили наличие неизвестных фаз на температурно-концентрационной диаграмме ЦГС. В настоящей работе с помощью рентгеноструктурных и диэлектрических методов исследования показано, что в PbHfO_3 и твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$), промежуточная фаза между антисегнето-

электрической (Pbam) и параэлектрической (Pm3m) является сегнетоэлектрической (A2mm), подобной фазам BaTiO₃ и KNbO₃ [A19, A20].

Изложенное выше составляет содержание шестого и седьмого научных положений.

В седьмой главе приведены дополнительные экспериментальные результаты исследований ряда неупорядоченных материалов, пригодных для практических приложений, особенно в области критических явлений. В сложном оксиде Pb₂CdWO₆ исследована корреляционная зависимость атомной структуры и диэлектрических свойств в области температур T от 20 до 750 °С [A21]. Выявленная корреляция фазового перехода Pb₂CdWO₆ из орторомбической Pmm (D_{2h}¹) в кубическую фазу Fm3m (O_h⁵) с резким скачком диэлектрической проницаемости, порядка 600 %, достигаемой в максимуме $1,4 \cdot 10^4$, позволяет считать кадмовольфрамат свинца перспективным материалом для разработки новых сложных оксидных материалов с высокими значениями диэлектрической проницаемости. Также показано интересное свойство композитов вблизи порога протекания на основе LSMO в области полей СВЧ - сильное поглощение энергии, связанное с особенностями микроструктуры керамики вблизи порога перколяции.

Таким образом, в диссертационной работе решена задача установления взаимосвязи состава и электромагнитных свойств в синтезированных композитных материалах и твердых растворах, а также их структурных трансформаций вследствие внешних воздействий различного рода, особенно в области критических явлений: вблизи порога перколяции или фазовых переходов.

Основные результаты и выводы

В результате выполнения поставленных задач в диссертационной работе впервые:

1. С помощью одношагового метода синтеза синтезированы и исследованы композиты на основе манганита La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, обладающие изотропной отрицательной или положительной магниторезистивностью в зависимости от матрицы. Матрицей являются стеклоподобные вещества - Sb₂O₃, GeO₂, Li₄P₂O₇ 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 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(GeO₂ или Li₄P₂O₇), имеющих отрицательный диэлектрический отклик на частотах ниже плазменной, диэлектрическая проницаемость которых зависит от напряженности внешнего постоянного магнит-

ного 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 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$) 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 реполяризацию магнитных и диэлектрических кластеров величина поглощения СВЧ-энергии в диапазоне частот от 3 ГГц до 12 ГГц достигает $L = 15$ дБ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. **Кабилов, 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. Кабилов, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Т.И. Чупахина, Т.В. Гавриляченко // Физика твердого тела.-2015.-Т. 57.-Вып.1.-С. 16-18.
- A2. **Кабилов, 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. Кабилов, 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. **Кабилов, Ю.В.** Положительное магнитосопротивление композитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{C}$ при комнатной температуре / Ю.В. Кабилов, 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. Gavriilyatchenko, 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. Gavrilaychenko, A. Bogatin et al. // Ferroelectrics.-2019.-V. 543.-P. 191-195.
- A6. **Кабилов, 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. Кабилов, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин и др. // Физика твердого тела.-2018.-Т.60.-Вып. 1.-С.61-64.
- A7. **Кабилов, Ю.В.** Пьезорезистивность и магниторезистивность полимерных композитов на основе манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / Ю.В. Кабилов, А.С. Богатин, Е.Н. Сидоренко и др. // Письма о материалах.-2019.-Т. 9.-№ 2.-С.223-227.
- A8. **Кабилов, Ю.В.** Упруго-эластичные композитные материалы с полимерной матрицей на основе ультрадисперсного железа и полиэтилена / Ю.В. Кабилов, 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. Кабилов**, 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. Gavriilyachenko, T.I. Churakhina // Журнал экспериментальной и теоретической физики.-2016.-Т. 150.- Вып. 1 (7).-С. 144–150.
- A11. **Кабилов, Ю.В.** Особенности строения, диэлектрических и оптических свойств CdTiO_3 / Ю.В. Кабилов, М.Ф. Куприянов, Я. Дец, П. Вавжала // Физика твердого тела.-2000.-Т. 42.-Вып. 7.-С. 1291-1295.
- A12. **Кабилов, Ю.В.** Структурные фазовые переходы CdTiO_3 / Ю.В. Кабилов, 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. **Кабилов, Ю.В.** Новый класс магнитодиэлектрических материалов на основе манганитов / Ю.В. Кабилов, 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. **Кабилов, Ю.В.** Гексаферрит стронция - соединение с колоссальной диэлектрической проницаемостью / Ю.В. Кабилов, 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.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ 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. De Teresa, J.-M. Inverse tunnel magnetoresistance in $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: 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.
3. 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.
4. 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.
5. Meservey, R. Spin-polarized electrons tunneling / R. Meservey and P. Tedrow // Phys. Rep.-1994.-V. 238.-№ 4.-P. 173-243.
6. Julliere, M. Tunneling between ferromagnetic films / M. Julliere // Phys. Lett. A.-1975.-V. 54.- № 3.-P. 225-226.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Волков, Н.В. Магнитные туннельные структуры на основе манганитов / Н.В. Волков // Усп. Физ. Наук.-2012.-Т. 182.-№ 3.- С. 263-285.

11. Bichurin, M.I. Magnetolectric effect in magnetostriction-piezoelectric multiferroics / M.I. Bichurin and V.M. Petrov // *Low Temp. Phys.*- 2010.-V. 36 (6).- P. 544-549.
12. Topolov, V.Yu. Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics / V.Yu. Topolov, C.R. Bowen.-London: Springer.-2009.-202 p.
13. 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.
14. Захаров, А.Ю. Теоретические основы физического материаловедения. Статистическая термодинамика модельных систем: Учебное пособие. / А.Ю. Захаров.-СПб: Лань.-2016.- 256с.
15. 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.
16. Гуфан, Ю.М. Структурные фазовые переходы / Ю.М. Гуфан.-М.: Наука.-1982.-302 с.
17. Ross, N.L. A new phase transition in MnTiO₃:LiNbO₃ - Perovskite structure / N.L. Ross, J. Ko and C. T. Prewitte // *Phys. Chem. Minerals.*-1989.-V.16.-P. 621-629.
18. 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.
19. Catalan, G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling / G. Catalan // *Appl.Phys.Lett.*-2006.-V. 88.-P. 102902-3 p.
20. 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.
21. Dediu, V. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor / V. Dediu, M. Murgia, F.C. Matocotta et al. // *Solid State Commun.*-2002.-V. 122.-P. 181-184.
22. Subramanian, M.A. High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ phases / M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan et al. // *J. Solid State Chem.*-2000.-V. 151.-P. 323-325.
23. Орешкин, П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков / П.Т. Орешкин.- М.: «Высшая школа».-1977.- 448 с.
24. Sinclair, D.C. CaCu₃Ti₄O₁₂. 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.
25. Jonscher, A.K. The physical origin of negative capacitance / A.K. Jonscher // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*-1986.-V. 82.-№ 2.-P. 75-81.
26. Turik, A.V. Non-Debye relaxation and resonance phenomena in dielectric spectra of CaCu₃Ti₄O₁₂ family functional ceramic materials / A.V. Turik, A.S. Bogatin // *Functional Mater. Lett.*-2014.-V. 8.-No 4.-P. 1550035-4 p.
27. Поплавко, Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко.- Киев: Вища школа.-1980.- 400 с.

28. Das, A. Structural, magnetic and hyperfine properties of single-phase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles prepared by a sol-gel route / A. Das, A. Roychowdhury, S.P. Pati et al. // Phys. Scr.-2015.- V. 90.- P. 025802-7 p.
29. Barth, T.F.W. The crystal structure of ilmenite / T.F.W. Barth and E. Posnjak // Zeitschr. Krystallogr.-1934.-V. 88.-P. 265-270.
30. 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.

Подписано в печать 22.02.2023. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 100 экз. Заказ № 30.
Издательство Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел.: (4822) 35-60-63.