МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Кабиров Юрий Вагизович

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Специальность:
01.04.07 - 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
2021

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

Список принятых сокращений и обозначений

MR – магниторезистивность, или МС- магнитосопротивление

GMR – гигантская магниторезистивность

TMR – туннельная магниторезистивность

MD – магнитодиэлектрический коэффициент

LSMO – сложный оксид $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

CCTO – сложный оксид $CaCu_3Ti_4O_{12}$

ЦГС – система твердых растворов цирконат-гафнат свинца, $PbZr_xHf_{1-x}O_3$

ИСВ – интенсивное силовое воздействие

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

T_c - температура Кюри

$T_{отж}$ - температура отжига образца

ОКР – области когерентного рассеяния, области совершенства

МТК – магнитные туннельные контакты

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ТКС – температурный коэффициент сопротивления

ε' – действительная часть диэлектрической проницаемости

ε'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости

РЭМ – растровая электронная микроскопия

НЧД – низкочастотная дисперсия

ДТА – дифференциальный термический анализ

СОДЕРЖАНИЕ

Введение ……6

1.Магниторезистивные свойства композитов……16

1.1.Отрицательная магниторезистивность туннельного типа……..…….20

Выводы раздела…….30

2.Методики синтеза и исследования композитных составов с отрицательной магниторезистивностью …….……..31

2.1.Положительная магниторезистивность композитов ……...58

Выводы раздела ……69

3. Магнитодиэлектрические свойства композитных материалов……71

Выводы раздела ……83

4.Магниторезистивные свойства и несобственная пьезорезистивность композитов на основе LSMO и полиэтилена низкой плотности LDPE…….84

4.1. Несобственная пьезо- и магниторезистивность в композитах……...84

4.2.Пьезорезистивные и магниторезистивные свойства композитов LSMO/LDPE……...85

Выводы раздела…….97

5. Проявление в неупорядоченных диэлектрических материалах $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) и $SrFe_{12}O_{19}$ (SFO) отрицательного значения диэлектрической проницаемости в области низких частот $10^{-1} – 10^{-3}$ Гц ….…….98

5.1. Высокая диэлектрическая проницаемость и низкочастотный диэлектрический отклик CCTO и SFO……98

5.2. Результаты исследования магнитных свойств и микроструктуры композитов $(SrFe_{12}O_{19})_x(CaCu_3Ti_4O_{12})_{1-x}$ для x=0.05…0.1. Эффект «близости» для композитов с x = 0.05…….114

Выводы раздела 129

6.Фазовые переходы сложных оксидов $CdTiO_3$, $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$, Pb_2CdWO_6.……130

6.1.Реконструктивные переходы $CdTiO_3$ ильменит-перовскит, перовскит-ильменит ……..130
6.2.Оптические и электрические свойства кристаллов и керамики $CdTiO_3$……...141
6.3. Фазовый переход перовскит-ильменит в $CdTiO_3$……..149
6.4. Последовательность фазовых переходов неупорядоченных твердых растворов $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ в области температур 293…573 K…….156
6.5.Фазовые переходы кадмовольфрамата свинца (Pb_2CdWO_6)…….168
Выводы раздела…….……..179
7. Некоторые практические применения неупорядоченных материалов. LSMO, $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}$, $SrFe_{12}O_{19}$ …….....180
7.1.Радиопоглощающие свойства композитов на основе LSMO ……...181
7.2.Колоссальные значения диэлектрической проницаемости керамического состава $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}$ …….……192
7.3. М-феррит $SrFe_{12}O_{19}$ как катодный материал литий-ионных аккумуляторов……..197
Выводы раздела…..……..206
Заключение …….……207
Литература…….....209
Приложение 1. Список основных публикаций автора по теме диссертации ...…….…….240

Введение

Проявление новых физических свойств или усиление известных привлекает внимание специалистов к неупорядоченным системам, таким как твердые растворы, которые представляют собой сложные оксиды, а также композитам на их основе. С другой стороны, открытие гигантской магниторезистивности, GMR, дало стимул развитию различного рода композитных магниторезистивных материалов, как слоевых, так и поликристаллических. При этом эффекты туннельной магниторезистивности (TMR) оказались весьма значительными. Физическими причинами, обусловливающими эффект TMR, являются особые свойства материалов – d-металлов и ряда оксидных составов, таких как $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, LSMO. Это и возможность существования электронов с преимущественной ориентацией собственного магнитного момента, и межгранульное туннелирование электронов в магнитном поле. Между тем, как величина, так и знак MR зависят от вида и размера частиц компонентов, входящих в состав керамических композитов. Важно отметить, что степень спиновой поляризации электронов в магнитном поле для допированного манганита LSMO выше, чем для ферромагнитных металлов Fe, Ni, Co при комнатной температуре. До настоящего времени подробного изучения влияния состава магниторезистивных двухфазных композитов на основе LSMO на величины магниторезистивных свойств и знак MR не проводилось. В композитных составах максимальные значения MR обычно наблюдаются на пороге перколяции, при массовом соотношении компонентов около 0.8:0.2 (LSMO и изолирующей фазы I). Вопрос о диэлектрическом отклике (типа Друде) проводящих магниторезистивных композитов LSMO/I в магнитном поле на частотах ниже плазменной и о влиянии на этот отклик постоянного магнитного поля даже не ставился. Следует отметить, что керамические материалы имеют явное технологическое преимущество в изготовлении, могут быть химически стабильны во внешних условиях в отличие от гетерогенных материалов GMR и

слоистых структур типа пьезоэлектрик-феррит, показывающих сверхчувствительность к малым величинам постоянного магнитного поля.

Синтез и экспериментальное исследование двухфазных композитных материалов типа LSMO/(органическое соединение) вблизи порога перколяции показало, что такие материалы обладают одновременно чувствительностью к давлению и к постоянному магнитному полю. Это представляет интерес для создания активных материалов, проявляющих одновременно несколько свойств. При использовании полиэтилена низкой плотности мы получили материалы, имеющие чувствительность к внешнему давлению в области упругой деформации, а также реагирующие на магнитное поле.

В области сверхнизких частот ($\nu < 10^{-2}$ Гц) диэлектрический отклик сложных твердых растворов с колоссальной диэлектрической проницаемостью (например, $CaCu_3Ti_4O_{12}$), имеющий отрицательный знак при комнатной температуре, остается недостаточно изученным.

Изучение закономерностей взаимного влияния компонентов на свойства гетерогенных материалов, в частности на их магнитные свойства, безусловно, необходимо. Особенно привлекательными могут оказаться структурированные композиты со связностью 0–3, обладающие значительной площадью контактной прослойки между кристаллитами, например, магнитный материал – М-феррит, гексаферрит стронция, $SrFe_{12}O_{19}$, а межкристаллитная прослойка – диэлектрик, такой как $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Изменения магнитных свойств подобных композитов в силу так называемого «эффекта близости» дает возможность управления магнитными характеристиками этих материалов.

Изучение фазовых переходов в неупорядоченных системах – твердых растворах, а также температурно-концентрационные области существования фазовых состояний сложных оксидов $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$, при x=0;0.3;0.5;0.7;1, Pb_2CdWO_6, $CdTiO_3$ (перовскит и ильменит) составляют экспериментальную базу теории фазовых переходов. При этом остается невыясненным вопрос, возможен ли переход перовскит-ильменит в обладающем полиморфизмом $CdTiO_3$ не при экзотических воздействиях. Так, в двойном оксиде со

структурой ильменита $MnTiO_3$ фазовый переход перовскит – ильменит изучен только при сверхвысоких давлениях, порядка десятков ГПа.

Неупорядоченные материалы, такие как композиты на основе LSMO и оксидные соединения, например, М-феррит $SrFe_{12}O_{19}$, делафоссит $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ обладают большим прикладным потенциалом для создания радиопоглощающих материалов в СВЧ диапазоне, совершенствования вторичных источников энергии (литий-ионных аккумуляторов), материалов с колоссальным значением диэлектрической проницаемости. Важно отметить возрастающее значение создания и исследования неупорядоченных материалов, проявление полезных свойств которых обусловлено именно неравновесностью составов.

Таким образом, представляется **актуальным** научное направление физики конденсированного состояния, связанное с созданием и исследованием новых неупорядоченных композитных материалов, которые имеют в своем составе $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO), $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), $SrFe_{12}O_{19}$ (SFO), а также твердых растворов $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$, $PbHfO_3$, $CdTiO_3$, Pb_2CdWO_6, исследование связи их магнитных, диэлектрических, магниторезистивных, магнитодиэлектрических, сегнетоэлектрических свойств со структурными и мезоструктурными особенностями.

Объекты исследования: композитные керамические материалы, содержащие $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $SrFe_{12}O_{19}$, кристаллы и керамика $CdTiO_3$, керамика $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$, $PbHfO_3$, Pb_2CdWO_6.

Цель работы: разработка и синтез композитных систем на основе перовскитов с магниторезистивными, магнитодиэлектрическими свойствами и исследование структурных особенностей синтеза и фазовых переходов в неупорядоченных составах.

Основные задачи диссертационной работы:

– синтезировать композитов, содержащих магнитный полупроводник $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и диэлектрическую фазу (Sb_2O_3, GeO_2, $Li_4P_2O_7$ и другие диэлектрики) или графит, а также полиэтилен низкой плотности (LDPE) с

различными массовыми концентрациями и исследовать электрические, магниторезистивные и пьезорезистивные свойства этих композитов;

- изучить диэлектрический отклик композита на основе твердого раствора $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и изолирующих фаз GeO_2 или $Li_4P_2O_7$ вблизи порога перколяции в магнитном поле (магнитодиэлектрический эффект);
- изучить проявление несобственного пьезорезистивного отклика и магниторезистивности в композитах LSMO/полиэтилен (LDPE);
- исследовать диэлектрическую дисперсию керамики $CaCu_3Ti_4O_{12}$ в низкочастотной области1-10^{-2} Гц;
- исследовать диэлектрическую проницаемость состава со структурой делафоссита $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ в практически значимом диапазоне частот;
- синтезировать и изучить магнитные свойства новых композитов ($SrFe_{12}O_{19}$)- $CaCu_3Ti_4O_{12}$;
- исследовать рентгеноструктурным методом особенности синтеза и реконструктивных фазовых переходов в $CdTiO_3$ ильменит – перовскит и перовскит – ильменит при механоактивации;
- синтезировать твердые растворы $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ при x=0.3;0.5;0.7;1 и изучить полиморфные фазовые переходы в них по рентгеноструктурным данным методом «ин ситу»;
- исследовать корреляцию электрофизических параметров и структурных фазовых изменений Pb_2CdWO_6 в области температур 20-500 °C;
- изучить радиопоглощающие свойства композитов на основе LSMO в СВЧ-диапазоне;
- экспериментально исследовать возможность использования М-феррита $SrFe_{12}O_{19}$ в качестве катодного материала Li-ионных аккумуляторов.

Научная новизна

В диссертационной работе *впервые:*

- синтезированы и исследованы гетерогенные керамические материалы на основе LSMO и изолирующей фазы Sb_2O_3, GeO_2, $Li_4P_2O_7$ на пороге

перколяции со значениями отрицательной магниторезистивности на уровне до 15 % в магнитном поле 16 кЭ;

- синтезированы композитные материалы на основе LSMO и графита с различным соотношением компонентов, проявляющие вблизи порога перколяции положительную магниторезистивность на уровне 15 % в магнитном поле до 15 кЭ;
- экспериментально показано 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 %;
- синтезированы 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;
- обнаружен переход к импедансу индуктивного типа в низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости $CaCu_3Ti_4O_{12}$;
- синтезированы композиты $(SrFe_{12}O_{19})_x(CaCu_3Ti_4O_{12})_{1-x}$, в которых при x=0.05 обнаружен эффект «близости», в композите $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ при температурах от 300 до 200 K микровключения гексаферрита стронция «намагничивают» $CaCu_3Ti_4O_{12}$, образуя ферримагнитную частицу вблизи «ядра» $SrFe_{12}O_{19}$;
- показано существование реконструктивного фазового перехода перовскит – ильменит для $CdTiO_3$, достигаемого с помощью механического воздействия типа «интенсивной пластической деформации» на перовскитовую фазу поликристаллического $CdTiO_3$;

- в синтезированных твердых растворах $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ при x=0.3;0.5;0.7;1 в диапазоне 20…300 °C происходят фазовые переходы последовательности: фаза O1, Pbam – Фаза O2, A2mm – Фаза Pm3m;
- для Pb_2CdWO_6 показано корреляционное соответствие температурных трансформаций атомной структуры и электрофизических свойств;
- синтезированы и исследованы керамические образцы 75%LSMO/10%GeO_2/15%NaF как радиопоглощающие материалы. Величина поглощения СВЧ энергии для таких образцов в диапазоне от 3 ГГц до 12 ГГц достигает 15 дБ;
- обнаружены колоссальные величины диэлектрической проницаемости ($\approx 10^4$) в керамических образцах со структурой делафоссита $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$;
- создан опытный прототип Li-ионного аккумулятора с катодным материалом из гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$.

Научная и практическая значимость основных результатов.

Результаты изучения магниторезистивности двухфазной керамики, содержащей LSMO, показали возможность управления величиной и знаком магниторезистивности синтезированных композитов с различными матричными компонентами. В композитах, синтезированных вблизи порога перколяции отрицательная изотропная магниторезистивность связана с туннелированием спин-поляризованных электронов. Положительные значения MR наблюдаются в составах с крупнокристаллическим графитом и обусловлены диамагнитным влиянием графита на токи спин-поляризованных электронов.

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.

Создан новый класс магнитодиэлектрических материалов, имеющих отрицательный диэлектрический отклик в области частот ниже плазменной –

композиты, синтезированные по соотношению компонентов вблизи порога перколяции – 80% массовых $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и 20% оксида германия GeO_2, а также композитов, содержащие 85% манганита - $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ и 15% пирофосфата лития, $Li_4P_2O_7$. Величина магнитодиэлектрического коэффициента у таких композитов зависит от напряженности внешнего магнитного поля *H* и достигает более 23 % при *H* = 15 кЭ. Подобные материалы могут служить элементной базой чувствительных и химически стабильных датчиков постоянного магнитного поля.

Исследования диэлектрической проницаемости перовскита $CaCu_3Ti_4O_{12}$, предварительно подвергнутого длительному высокотемпературному отжигу, в области низких частот выявили наличие отрицательного диэлектрического отклика этого твердого раствора.

Экспериментально показано существование структурного фазового перехода перовскит-ильменит для $CdTiO_3$, что может быть использовано при изучении фазовых переходов других соединений, имеющих полимофные фазовые переходы.

Неупорядоченные композитные материалы состава $(SrFe_{12}O_{19})_x(CaCu_3Ti_4O_{12})_{1-x}$, где x = 0.05…0.1, показывают изменения магнитных свойств компонентов благодаря взаимодействию магнитных подсистем гексаферрита стронция и перовскита $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Особенно ярко влияние ферримагнитных включений гексаферрита стронция проявляется в композите $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ в температурном интервале от 200 до 300 K, что демонстрирует так называемый «эффект близости».

Предложено использовать в качестве радиопоглощающих материалов керамические композиты с содержанием фторида натрия 75%LSMO/10%GeO_2/15%NaF.

Обнаружены колоссальные величины диэлектрической проницаемости ($\approx 10^4$) в керамических образцах со структурой делафоссита $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$.

Экспериментальное применение гексаферрита стронция (М-феррита, $SrFe_{12}O_{19}$) в нашей работе как катодного материала, открывает возможности создания новых литий-ионных аккумуляторов с длительным периодом эксплуатации, что подтверждается длительным, в течение 5 лет функционированием прототипа аккумулятора.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. В композитах LSMO/Sb_2O_3, LSMO/GeO_2, LSMO/$Li_4P_2O_7$ на пороге перколяции достигаются высокие значения отрицательного изотропного магнитосопротивления, что обусловлено туннелированием спин-поляризованных электронов в магнитных туннельных контактах. В составах LSMO/C на пороге перколяции с крупнозернистым синтетическим графитом проявляются высокие значения положительного магнитосопротивления, связанные со взаимодействием спин-поляризованных носителей заряда с диамагнитными включениями графита.
2. В составах 80%LSMO/20%GeO_2, а также 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$, синтезированных на пороге перколяции, наблюдается значительный (23% при H = 15 кЭ) 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 – 2% в поле 15 кЭ, так и несобственную пьезорезистивность – 17 % при одноосном давлении 275 кПа.
4. Сложный перовскит $CaCu_3Ti_4O_{12}$ в низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости имеет отрицательный диэлектрический отклик, то есть импеданс индуктивного типа, связанный с задержкой выхода носителей из ловушек захвата.

5. В композите $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ ферримагнитные включения $SrFe_{12}O_{19}$ поляризуют спины ионов меди на границе раздела феррит-ССТО, формируя однодоменную частицу, которая в спектре парамагнитного резонанса проявляет суперпарамагнитные свойства в температурном интервале от 200 до 300 K.
6. Для двойного оксида $CdTiO_3$ показано существование двух обратимых структурных фазовых переходов: ильменит-перовскит, и перовскит-ильменит, проходящих при высокой температуре и при интенсивном силовом воздействии со сдвигом соответственно.
7. В синтезированных твердых растворах $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ температурные фазовые переходы при x=0.3;0.5;0.7;1 при температурах 20…300 °C имеют вид: фаза O1, Pbam – Фаза O2, A2mm – Фаза Pm3m.

Достоверность новых полученных результатов обеспечивается комплексным использованием взаимодополняющих экспериментальных методик, сравнением полученных результатов с литературными данными, близкими к результатам выполненной работы, обсуждением результатов на научных конференциях различного уровня, а также непротиворечивостью результатов современным физическим представлениям.

Апробация основных результатов работы проходила на Национальной кристаллохим. конф. (Черноголовка, 1998), ISRF-II (Дубна, 1998), 9 Europ. Meet. on Ferroelectricity (Praha, Chech. Rep., 1999), 10th International Meeting on Ferroelectrricity, 3-7 September 2001. Madrid, Spain, Междунар. симп. «ODPO» (2001-2017). А также 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, 12я международная конференция по наноструктурированным материалам, NANO-2014, 13-18 июля 2014 г., Москва, 10-й Всероссийский симпозиум 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, Septemder 11-14, 2015, IX Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы». 23-26 мая 2016г., Сыктывкар, XX-м Менделеевском съезде по общей и прикладной физике, Екатеринбург, УроРАН, 26-30 сент., 2016, 14-й международной конференции Диэлектрики – 2017, Санкт-Петербург, 29 мая-2 июня 2017, 21й Всероссийской конференции - ВКС – XXI, Казань, 25-30 июня 2017 г., International Workshop on Phase Transitions and Inhomogeneous States in Oxides, June 25-30, 2017, Kazan, 9й международный семинар по физике сегнетоэластиков, Воронеж, 12-15 сентября, 2018 г.

Работа была 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, синтез образцов, их характеризация и анализ результатов проводились лично автором и при участии соавторов совместных публикаций – проф. Гавриляченко В.Г., проф. Куприянова М.Ф., проф. Богатина А.С. и других.

Магнитные исследования композитных составов $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ выполнены д.ф.-м. наук Ереминой Р.М. на установках Казанского физико-технического института.

Диэлектрические измерения кадмофольфрамата свинца Pb_2CdWO_6 выполнены при участии д.ф.-м.н. Абдулвахидова К.Г. Электрохимические измерения $SrFe_{12}O_{19}$ в литий-ионной системе выполнены с помощью доцента Медведева Б.С., аспиранта Кленушкина А.А.

Автор выражает благодарность профессорам Куприянову М.Ф., Торгашеву В.И., Тополову В.Ю., Захарову А.Ю., доценту Медведеву Б.С., всем соавторам статей и коллегам за постоянное внимание к работе и полезные обсуждения результатов исследований.

Публикации. Автором опубликованы по теме диссертации 186 работ, 47 работ - основные, отмечены литерой «А». В том числе 25 статей – в российских журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ, 1 патент и 1 заявка на

изобретение. Методики, использованные для синтеза и характеризации образцов, описаны в двух учебниках, написанных с участием автора.

Объем и структура диссертационной работы. Объем работы – 247 страниц, 110 рисунков, 16 таблиц. Структура работы – семь разделов, заключение, список литературы из 321 наименования.

Раздел 1. Магниторезистивные свойства композитов.

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

$$MR = \frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \cdot 100\ \% \qquad (1)$$

где *R(H)* –сопротивление образца в постоянном магнитном поле, R(0) – сопротивление образца без постоянного магнитного поля. Многие проводящие среды, такие как металлы, полупроводники, сплавы меняют свое электрическое сопротивление в 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 росту электрического сопротивления в магнитном поле, поэтому такой магниторезистивный эффект положителен. Однако величина MR при этом 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 гигантского магнитосопротивления, ГМС, в западной транскрипции - GMR [1, 2] и стимулировало развитие исследований в области создания магниторезистивных материалов различных видов. Значения ГМС рассчитываются по формуле

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

где R_{AP} – сопротивление сверхрешеток 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 понимают отношение избытка ориентированных вдоль вектора индукции магнитного поля электронов $N_{majority}$ к ориентированным против магнитного поля $N_{minority}$ к общему числу электронов:

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

Важно, чтобы длина свободного пробега электрона должна быть больше толщины каждого слоя. 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 гораздо больших, чем длина свободного пробега электрона [4-7]. Если спейсер представляет собой изолятор, то наблюдаемое отрицательное магнитосопротивление получило название туннельного, ТМС, или TMR [8-11]. 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 явления служат физической основой для создания композитных материалов 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 ТПП. В случае параллельной магнитной ориентации электродов проводимость системы максимальна, во втором случае – минимальна. Относительное изменение сопротивления (MR)

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

где P_1 и P_2 – значения спиновой поляризации для первого и второго электродов. Высота энергетического барьера между электродами при этом не учитывается. В модели Слончевски этот факт учтен [12]. Было показано, что 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: $(R_S - R_H) \sim (1 - \cos \theta)$. Дальнейшее развитие модели Слончевски применительно к гетерогенным, гранулированным композиционным материалам позволило связать магнитосопротивление с макроскопическим параметром – относительной намагниченностью I / I_S, где I – намагниченность ферромагнетика, а I_S – намагниченность насыщения [13, 14]:

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

Или:

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

Двухфазные поликристаллические, керамические материалы представляют собой беспорядочно расположенные кристаллиты в некоей межкристаллитной

прослойке. И поэтому в случае магниторезистивной керамики может существовать значительное множество контактов ферромагнетик-диэлектрик-ферромагнетик, формирующих туннельные переходы. Зависимость (7) часто наблюдается в ряде гетерогенных композитов [13-15] в относительно слабых полях и при низких температурах.

Следует отметить, вероятно, даже в общем виде, что проявление полезных свойств композитов обусловлено именно неравновесностью и сильной неупорядоченностью составов, резко различающихся по своим физическим свойствам [16].

Эффект собственного отрицательного колоссального магнитосопротивления, или магниторезистивности, CMR, характерен для манганитов со структурой перовскита $La_x\ Me_{1-x}\ MnO_3$, где Me – щелочноземельный металл, Ca, Sr, Ba и иные [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 Ян-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 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, рис. 1.

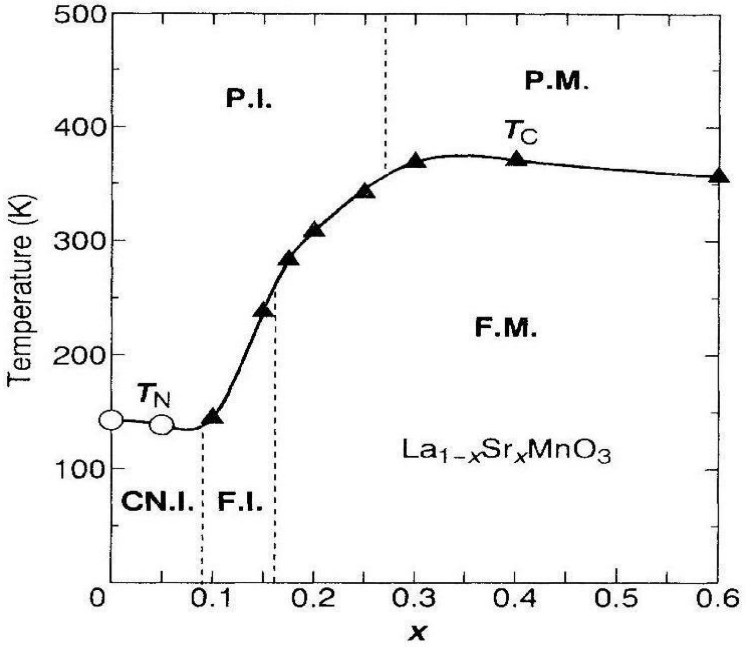


Рис. 1. Фазовая диаграмма $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. PI – парамагнитный изолятор, PM – парамагнитный металл, CNI – скошенная антиферромагнитная фаза, FI – ферромагнитный изолятор, FM – ферромагнитный металл, [23].

При x=0.3 ферромагнетик $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) 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 [42-48]. Эксперименты по измерению спиновой поляризации $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 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 манганит в ферромагнитной металлической фазе – LSMO.

1.1. Отрицательная магниторезистивность туннельного типа

Следует отметить, что в расчетной формуле для MR (1) иногда некоторые авторы в знаменатель ставят R(H), и тогда различия в вычислениях MR у

различных авторов может достигать нескольких порядков, как справедливо отмечается в работе Э. Нагаева, [24].

В «чистой» керамике $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ туннельные спин-зависимые эффекты, иначе говоря, несобственная MR, 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 слабых ($\leq$ 20 кЭ) магнитных полях (LFMR), по сравнению с сильными полями 50 – 60 кЭ, где MR достигает 10 %), согласно [41, 48-50] (HFMR). 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 и, главное, 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)), поэтому наиболее высокие значения магнитосопротивления соответствуют микронным размерам кристаллитов LSMO со значительной намагниченностью. Наибольшие значения LFMR достигается при размерах 0.5 …1 мкм, согласно данным работ [50, 51]. Таким образом, перовскитовое соединение $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, которое имеет температуру Кюри порядка 90 ºС и значительную величину спиновой поляризации носителей заряда, обладает значительным потенциалом для практического использования при синтезе магниторезистивных композитов.

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 Co/$SrTiO_3$/LSMO [51, 52]. Кроме того, большое влияние оказывают структурные свойства барьера, резко снижая температуру Кюри (на 60 K) для планарных конструкций LSMO/I, где I – $SrTiO_3$, TiO_2, $LaAlO_3$. Близость октаэдрических структур LSMO и барьера приводит к ослаблению двойного обмена в тонких интерфейсных слоях (5 нм) и уменьшению магнитных свойств такой гетероструктуры [52]. Основное внимание исследователей на сегодняшний день уделяется планарным тонкопленочным конструкциям, сверхрешеткам, с учетом их потенциала при минитюаризации электронных устройств [46, 51-55]. Однако, как оказалось, в керамических композитных, двухфазных материалах $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/I, где I – изолятор, материал интерфейсной межгранульной 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 проходит в значительной мере интуитивно. Неясно, из каких соображений должно выбираться барьерное вещество (диэлектрик, полупроводник или металл), какими свойствами оно должно обладать для проявления высокого (отрицательного или положительного) магнитосопротивления керамических составов. Насколько может быть физически и химически устойчива такая керамика при нормальных условиях? Интересно отметить, что для оценки результатов синтезированной керамики, обладающей высокими значениями магнитосопротивления при комнатной температуре, возможно частично 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, но и при низких температурах [58]. Следует отметить, что явление слабополевого магнитосопротивления – это исключительно несобственное, композиционное свойство поликристаллических манганитов, фактически свойство исключительно неоднофазных материалов, «product property» согласно классификации [59]. Как отмечается в работе [60] физические свойства композитов определяются не только составом, но и связностью, относительными размерами и формой структурных элементов, а также их упорядочением. Понятие связности для пьезоэлектрических композитов, представленное в работе [61], можно обобщить в первом приближении на многие композитные материалы.

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 проходит расформирование проводящих сеток из 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 (LSMO) 20-30% 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 0,5-2 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 (МС) при комнатной температуре составляет около 1,8 % в магнитном поле 0,5 кЭ.

Для создания композитов с барьерной прослойкой между кристаллитами манганита 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, магнитных и немагнитных, - можно добиться высоких значений слабополевой магниторезистивности. Однако для этого следует научиться управлять микроструктурой керамических композитов, так как именно межгранульное спин-зависимое туннелирование определяет величину 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/SiO_2. 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/SiO_2 по сравнению с LSMO/CeO_2. В работе [62] синтезированы одношаговым золь-гельным химическим методом нанокомпозиты LSMO/$(SiO_2)_{0.20}$ 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/$SrTiO_3$, LSMO/$SrZrO_3$. 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 100 Э. В работе [64] исследовались стеклокомпозитные составы LSMO/$SrSiO_3$ в виде пластинок, толщиной до 200 мкм, приготовленные в плазменном реакторе при 1200 °C одношаговым синтезом с соотношением 1:1. Значения MR при этом - 6,5 % в поле 2 кЭ. Двухстадийный синтез использован в работе [65]. В случае малых добавок (< 3% массовых) TiO_2 для синтеза композитных составов, в заранее приготовленный LSMO, наблюдались значения MR = 20 % в поле напряженностью 8 кЭ при концентрациях 2 % окиси титана. 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 K для состава LSMO/Ta_2O_5 вблизи концентрации 4 % масс., что находится вдалеке от порога протекания. 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 K, 290 K, 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 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 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 порядка 10 % в диапазоне постоянных магнитных полей 0…20 кЭ, при комнатной температуре вблизи порога перколяции композитов. Однако, как отмечается в работах [24, 28], значения спиновой поляризации электронов в ферромагнитных d-металлах не превышают 10-45 %. Поэтому авторы [24, 28] подчеркивают, что существуют возможности для создания перспективных туннельных структур с использованием веществ с более высокой спиновой поляризацией, чем у d-металлов, а именно-манганитов.

Следует отметить, что встречающийся в таких гетерогенных системах ферромагнетик-парамагнетик с использованием d-металлов и других ферромагнетиков так называемый «эффект близости» (proximity effect), заключающийся в подмагничивании парамагнетика и формирования суперпарамагнитного отклика, 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 отмечены использованные матричные вещества, такие как различные оксиды и дисперсные частицы металлов, а также ферриты, и органические полимерные соединения. Показаны значения магниторезистивности, достигнутые различными авторами. Отмечено, почему была использована та или матрица для создания магниторезистивного состава. Исходя из литературных данных, а также из приведенных характеристик материалов в таблице 1, можно заключить, что в качестве второго немагнитного компонента магниторезистивного поликристаллического композита исследователи обычно используют разнообразные вещества исходя из различных соображений. Соответственно, результаты оказываются различными. Авторы [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 порядка 5 кЭ. Следует отметить, что очевидная рассеивающая способность ферритов на потоки 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 эластичными свойствами [81, 82]. Однако электрические свойства упругих композитов и зависимость их электрического сопротивления от давления в работах [81, 82] не изучались. Немногочисленные эксперименты по синтезу и исследованию композитов LSMO/Me, где Me – немагнитный металл показали неплохие перспективы для дальнейшей разработки способов повышения величин MR [83, 84].

Таблица № 1.

Данные величин отрицательной магниторезистивности для LSMO и различных барьерных веществ и температур

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 K
[58]	25 %, SiO_2, хорошо окружает гранулы	0,2 кЭ	1,8 %, 300 K
[62]	20 %, SiO_2, хорошо окружает гранулы	50 кЭ	21,4 %, 300 K
[63]	30 %, $SrTiO_3$, химическая стабильность	100 Э	1,5 %, 300 K
[63]	30 %, $SrZrO_3$, химическая стабильность	100 Э	2,5 %, 300 K
[64]	50 %, $SrSiO_3$	2 кЭ	6,5 %, 77 K
[65]	1,5 %, TiO_2, хороший изолятор	8 кЭ	20 %, 77 K
[66]	10%, TiO_2	12 кЭ	19 %, 80 K
[67]	4%, Ta_2O_5, высокое значение диэлектрической проницаемости	3 кЭ	3,7%, 300 K
[68]	3 %, Sb_2O_3, окутывание гранул	50 кЭ	15 %, 300 K

Продолжение таблицы № 1.

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

В общем случае нужно отметить резкое снижение удельной намагниченности композитов с увеличением концентрации второй фазы. Поэтому имеет смысл синтезировать композиты, имеющие порог перколяции вблизи малой концентрации диэлектрической фазы. По-видимому, связность таких композитов имеет тип 0-3 согласно работам [60, 61]. Такими свойствами по литературным данным обладают стеклоподобные фазы, такие как оксиды кремния, бора, сурьмы (III), германия (IV). Использование последних двух оксидов для синтеза композитов практически не изучено. По-видимому, подобные материалы и следует использовать в качестве второй, барьерной фазы керамических магниторезистивных композитов.

Выводы раздела.

Отрицательная магниторезистивности 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. При этом сами кристаллиты и туннельные барьеры не должны вызывать потерю спина электронов из-за собственных дефектов различного рода [28]. Первостепенно важно, что ферромагнетик LSMO комбинирует два прекрасных свойства – спиновую поляризацию и температуру Кюри, намного выше комнатной [42]. Также, его легко приготовить традиционными твердофазными методами. Размеры гранул и особенности состава и дефектности окружающих их слоев, можно считать технологическими, и поэтому поддающимся управлению. Важно заметить, что для синтезированных в нашей работе магниторезистивных керамик не наблюдается насыщения величин магниторезистивности до значительной напряженности полей (20 кЭ), [А1-А10]. Именно поэтому для композитов с LSMO существуют возможности для практического применения.

Таким образом, формирование туннельных слоев между кристаллитами LSMO связано со свойствами матричных веществ композита и оказывает

решающее значение на величины MR. Так, в работе [52] экспериментально показано влияние барьерных туннельных слоев не только на величину магниторезистивности, но и на знак этого эффекта, что наблюдалось при некоторых условиях [52]. 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 %. Это открывает возможности создания не только слоевых сверхрешеток, но и композитов с положительной изотропной магниторезистивностью, что было выполнено в наших работах с использованием синтетического графита, отличающегося наличием диамагнетизма [A10-A13]. Итак, можно выделить несколько причин, которые могут влиять на величины и знак магниторезистивности поликристаллических активных материалов с манганитом LSMO:

1. Диэлектрическая фаза по возможности должна быть химически инертной.
2. Одношаговое приготовление композитных составов легко позволяет достичь окутывания частиц LSMO стеклообразным расплавом или ультрадисперсными частицами.
3. Ширина запрещенной зоны второй фазы (I) композита LSMO/I должна быть порядка 3-5 эВ.
4. Поликристаллические образцы необходимо синтезировать вблизи порога протекания.
5. Близость температуры плавления барьерного вещества к температуре синтеза LSMO, что позволит синтезировать материалы в один шаг.
6. При использовании материалов, заполняющих межкристаллитную прослойку и инвертирущих ориентацию спина электронов, возможно конструирование композитов с положительной магниторезистивностью.

Раздел 2. Методики синтеза и исследования композитных составов с отрицательной магниторезистивностью.

В таблице 2 можно видеть данные для величин магниторезистивности и химической стабильности некоторых составов, синтезированных в нашей

работе. Приведены характеристики материалов с достаточно высокими величинами магниторезистивности (выше 5 %).

Таблица № 2, [A1-A10].

Величины магниторезистивности синтезированных нами композитных составов на основе LSMO вблизи порога перколяции. Измерения проведены при температурах порядка 300 K. Напряженность магнитного поля 15 кЭ.

№ 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	

*Эти композиты синтезированы не по одношаговой технологии, а в две стадии. Это сделано с целью понижения содержания образующихся примесных оксидов.

Ниже показаны составы вблизи порога протекания, которые были изучены в нашей 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%SnO_2, 85%LSMO/15%Bi_2O_3, 85%LSMO/15%CdO*, 85%LSMO/15%TiO_2*, 85%LSMO/15%NaCl, 85%LSMO/15%LiF. Указанные выше композиты в наших экспериментах не имели высоких значений магниторезистивности. Из всех изученных барьерных веществ были отобраны 3 стеклообразующих матричных соединения, композиты с которыми показали наивысшие значения магниторезистивности: Sb_2O_3, $Li_4P_2O_7$ и GeO_2. Существенно, что температуры плавления этих соединений лежат в интервале 923…1320 K при оптимальной температуре кристаллизации LSMO порядка 1420 K [87]. Следует отметить, что авторы работы [68] использовали Sb_2O_3 для синтеза близких к нашим по составу композитов $(1-x)(La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3)/xSb_2O_3$ (x = 0.00, 0.03, 0.07, 0.12 и 0.18). Однако двухшаговый метод приготовления композитов, использованный авторами [68], показал максимальное значение MR при массовой концентрации оксида сурьмы 3% вдалеке от порога перколяции. Большим недостатком работы [68] нужно отметить проведение измерений магниторезистивности только в полях 5 Тесла. Тем не менее, авторы отмечают хорошее окутывание оксидом сурьмы кристаллитов манганита, что согласуется также и с нашими работами [68, A1].

Вопрос о воздействии давления при формовании стехиометрического состава LSMO/GeO_2 для синтеза с таким содержанием компонентов, которое соответствует порогу перколяции, на регистрируемые величины магниторезистивности был изучен следующим образом. Величины давлений изменялись от 10 до 500 мегапаскаль. Оказалось, что образцы, изготовленные после воздействия относительно небольших давлений, порядка 50-100 МПа, показали самые высокие значения MR. При более высоких или низких давлениях магниторезистивность уменьшается. Плотность керамики менялась соответственно приложенному давлению перед синтезом, от 5,3 г/см^3 при максимальном давлении до 2, 7 г/см^3 при минимальном. При этом плотность

керамики, синтезированной после воздействия оптимального давления и по описанной технологии, равна 3,2 ± 0, 1г/см^3.

Итак, в нашей 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 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ примешивался определенный процент оксида сурьмы (III) с массовой концентрацией 5…25 %. Итоговая температура синтеза композитов порядка 1100 – 1120 °С, а температура плавления Sb_2O_3 несколько ниже - 660 °С. С целью определения наилучшей температуры синтеза прессованные смеси находились при температурах 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150°С. Таким образом, достигалось то, что формирование структуры $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 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 Fullprof 2013. Для реализации двухэлектродной схемы измерений сопротивления и других характеристик образцов на поверхность образцов были нанесены электроды из различных веществ, в частности – аквадага, сплава Вуда, порошка меди. В основном был использован метод вжигания серебра с помощью пасты на основе нитрата серебра. Схема измерения электрических свойств - метод вольтметра-амперметра. Дополнительно использован измеритель Щ-300, а также Е7-20. Геометрия измерений - в основном «ток вдоль поля», рис. 2. Отметим, что эффект магниторезистивности являлся изотропным, не зависел от взаимной ориентации тока и вектора индукции магнитного поля. Для расчета магниторезистивности использована стандартная формула (1).

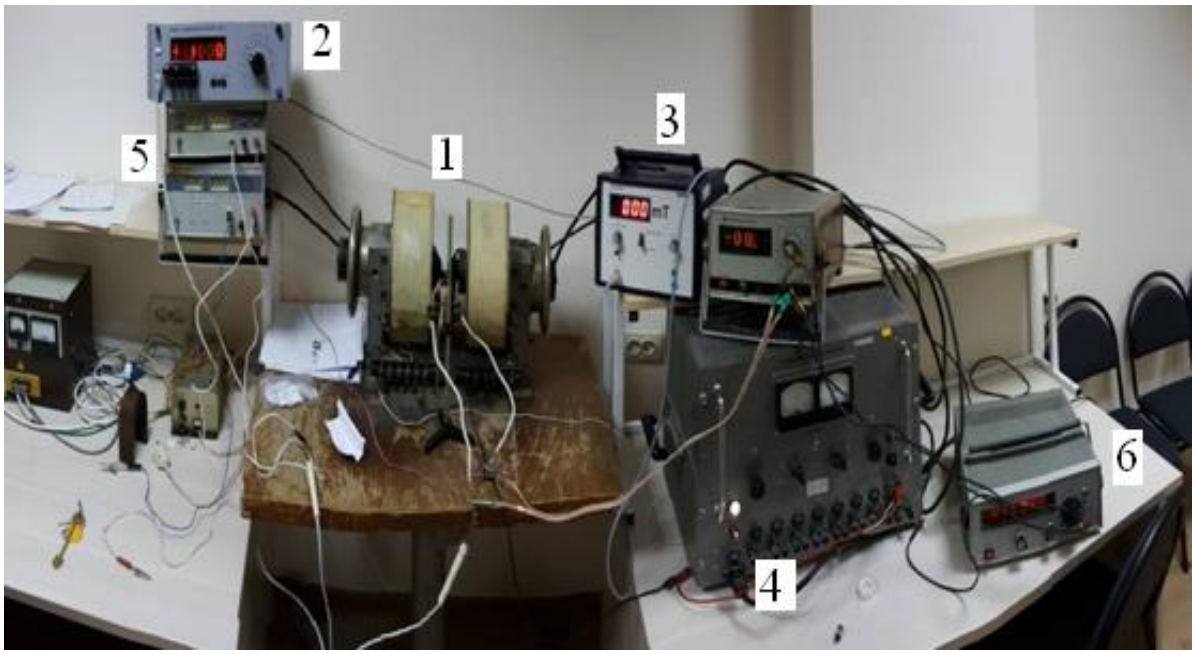


Рис. 2. Вид установки для измерения магниторезистивных, магнитодиэлектрических, вольтамперных характеристик композитов. Здесь: 1 – электромагнит, 2 – комбинированный измеритель Щ-300 или измеритель иммитанса Е7-20, 3 – холловский измеритель напряженности магнитного поля, 4 – источник питания электромагнита, 5 – дополнительные источники питания, 6 – цифровые приборы контроля напряжения и тока.

Исследования влияния температуры, при которой синтезируются образцы, на величину магниторезистивности в зависимости от содержания оксида сурьмы, привели к выводу, что образцы необходимо синтезировать при 1100°C, рис. 3. Магниторезистивный эффект наиболее значителен в образцах LSMO/Sb_2O_3 при массовом содержании стеклообразующей добавки оксида сурьмы 10 %. Выше температуры 1100 °C поверхность составов LSMO/Sb_2O_3 несколько разрыхляется.

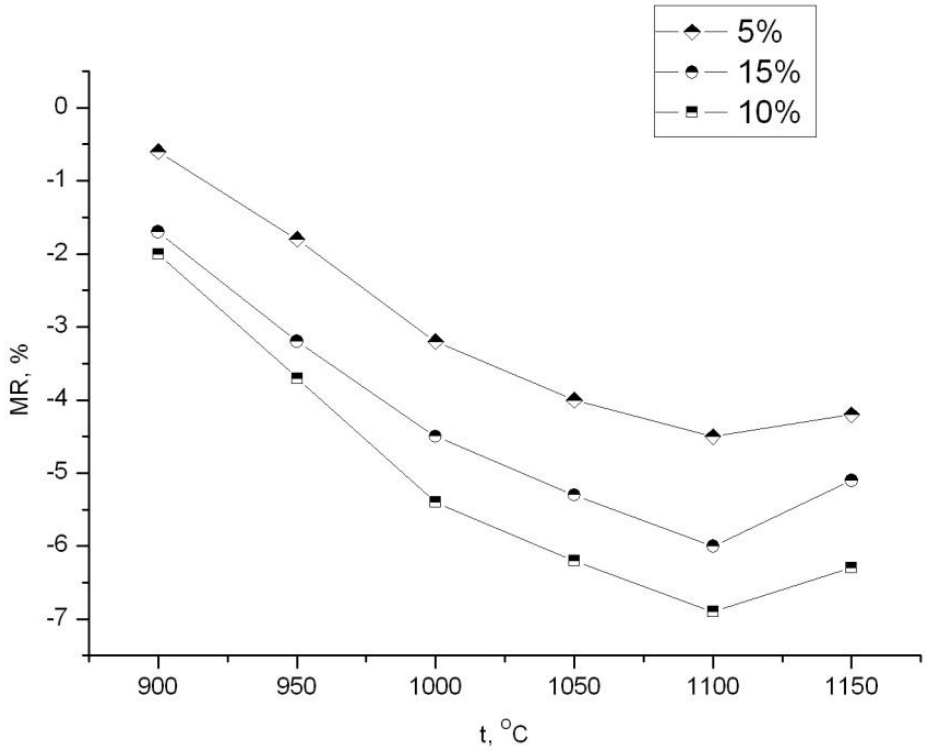


Рис. 3. Зависимости магниторезистивности LSMO/Sb_2O_3 для различных концентраций Sb_2O_3 от температуры синтеза. Измерения MR проведены в магнитном поле 10 кЭ [A1].

Перколяционный характер зависимости удельного сопротивления образцов, изготовленных при 1100 °C, от процентного содержания добавки Sb_2O_3, можно видеть на рис. 4.

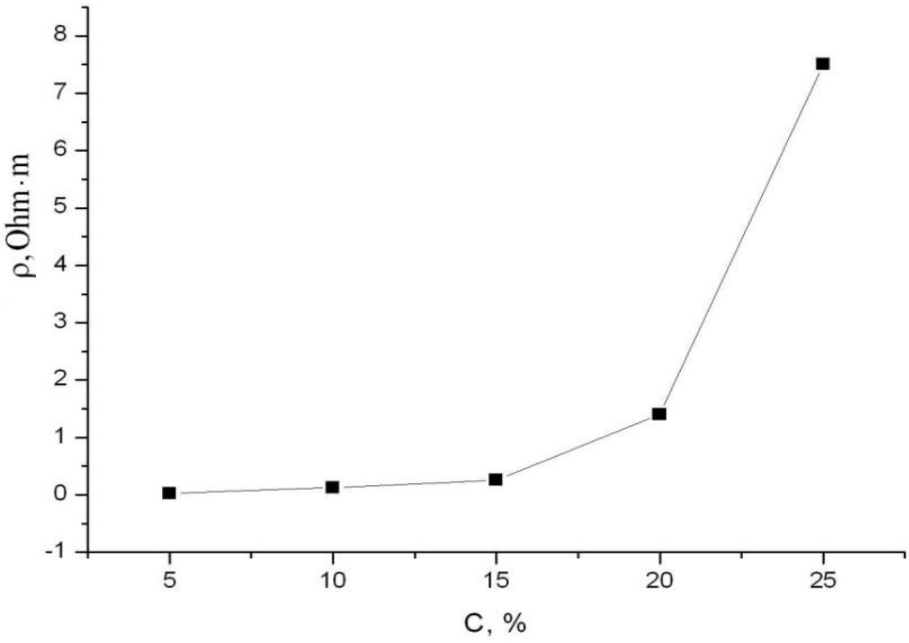


Рис. 4. Сопротивление композитов $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/Sb_2O_3$ в зависимости от содержания оксида сурьмы на постоянном токе [А1].

Таким образом, экспериментальные результаты по изучению магниторезистивности и удельного сопротивления образцов $LSMO/Sb_2O_3$ приводят к выводу что наиболее высокие значения MR имеют составы вблизи порога протекания, 90%LSMO/10% Sb_2O_3.

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-3c, a=5.5258 Å, c=14.4469 Å. Увеличенные параметры по сравнению с литературными данными свидетельствуют о некоторой дефектности структуры синтезированного манганита в расплаве оксида сурьмы (III) по сравнению с чистым LSMO. Рентгенограмма одного из композитов приведена на рис. 5.

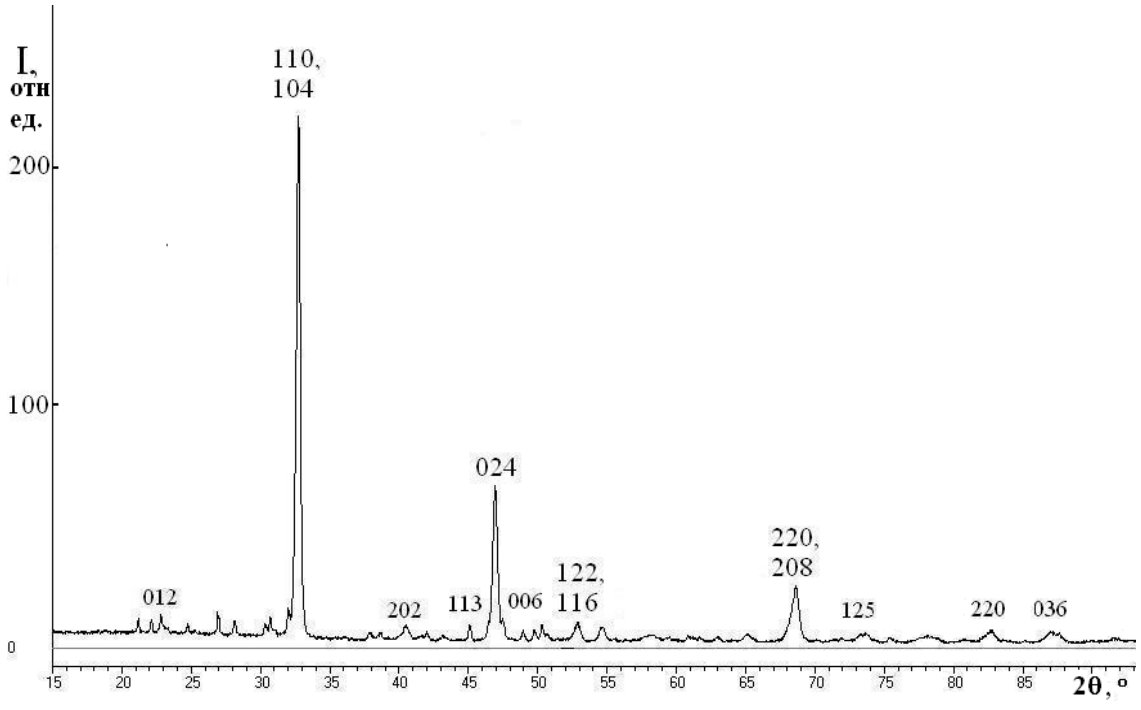


Рис. 5. Рентгенограмма керамики 90% $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ /10% Sb_2O_3. Отмечены отражения LSMO. Не отмечены индексами слабые отражения диэлектрической фазы окиси сурьмы (III), а также минорные примеси оксида лантана (III), в сумме 2-3% масс. [А1].

Оценка средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) LSMO проведена по формуле Селякова-Шеррера (2):

$$D = \lambda / \beta \cos \theta \quad (2),$$

где λ – длина волны падающего излучения, β – полуширина рентгеновского дифракционного отражения, θ – угол дифракции. Расчет показал, что области совершенства LSMO имеют размеры порядка 45-50 нм.

Для примера на рис. 6 показана микроструктура скола синтезированного композита 90%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/10%Sb_2O_3.

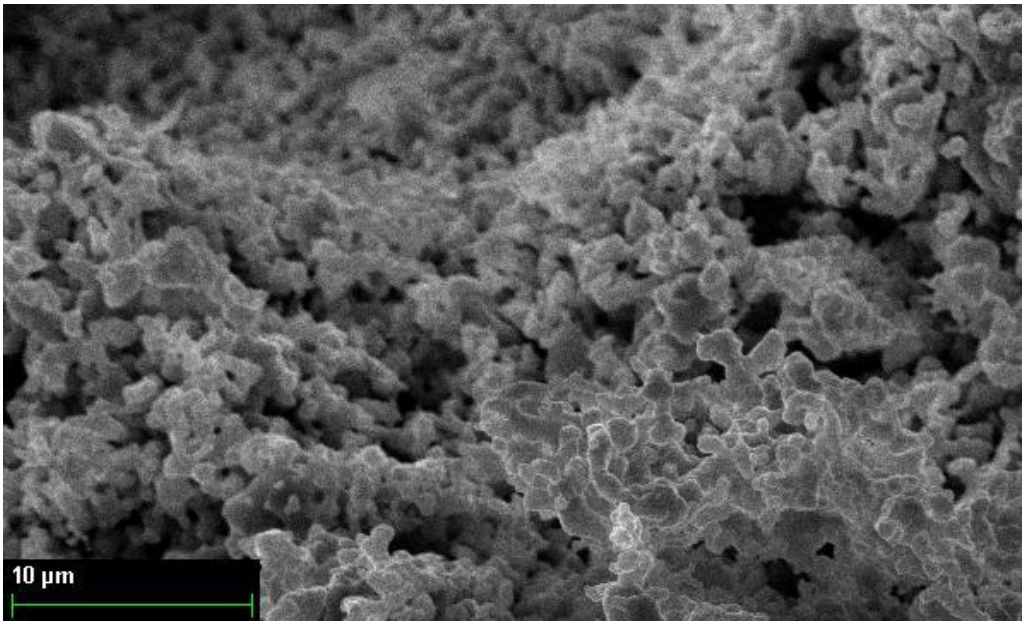


Рис. 6. SEM-снимок скола керамики 90% $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ /10% Sb_2O_3 [A1].

Гранулы манганита с хорошей электропроводностью на SEM-снимках в отраженных электронах обычно имеют темный оттенок, как это видно на рис. 6, а диэлектрический материал – светлый. Электронно-микроскопические исследования, а также идеология пространственной связности композитных материалов, описанная Ньюнхэмом Р.Е. [61], приводят к заключению о связности синтезированных материалов LSMO/Sb_2O_3, - они имеют связность 0-3. При этом частицы полупроводника (LSMO) 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 с размером в поперечнике 2 мкм.

Для одного из составов 90% $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/10%Sb_2O_3 показана зависимость MR от напряженности магнитного поля H от 0 до 20 кЭ. В зависимости MR(H) можно выделить две области, где скорость роста MR при увеличении напряженности поля отличаются.

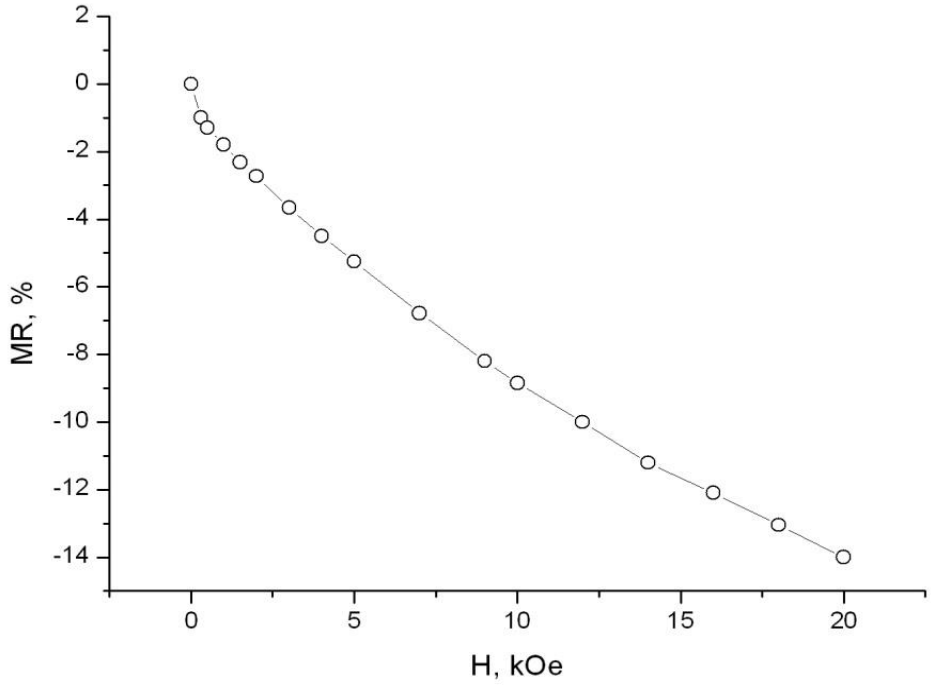


Рис. 7. Характер поведения магниторезистивности состава 90% $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/10%Sb_2O_3 в зависимости от напряженности постоянного поля [A1].

В диапазоне напряженности поля от 0 до 0.25 кЭ зависимость MR(H) имеет линейный характер с увеличением напряженности магнитного поля, и при 0.25 кЭ MR имеет значение - 1.2 %. А в диапазоне напряженности поля выше 0.25 и до 20 кЭ имеет экспоненциальный вид:

$$|MR| = A_0 + A_1 \exp(-H/t), \quad (3)$$

при этом: $A_0 = 1$, $A_1 = 2$, $t=1$. Каков возможный механизм такой зависимости? При появлении внешнего поля ориентирование вдоль вектора напряженности прежде всего происходит у гранул LSMO, имеющих меньшее отклонение собственного вектора намагниченности **M** от вектора **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 **M** вдоль поля иных гранул, у которых различается направление **M** от **H**. Экспоненциальный характер зависимости магниторезистивности от напряженности поля показывает, что ориентирование гранул вдоль внешнего поля некоторые черты релаксационного процесса.

Таким образом, зависимость MR(H) имеет экспоненциальный почти линейный характер. Этот вывод несколько противоречат данным работ [50, 53-56], где отмечается квадратичная зависимость MR(H) туннельного типа по выражению (7). Однако квадратичная зависимость наблюдается лишь при низких температурах и в случае наноразмерных частиц LSMO. При комнатной температуре и для значительных размеров частиц LSMO более 50 нм обычно наблюдается линейный характер этой зависимости. Следует отметить уровень чувствительности наших образцов 90%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/10%Sb_2O_3 – это порядка 1.2%/кЭ. Максимальные достигнутые величины MR для таких образцов порядка 14 % при напряженности поля 20 кЭ. Незначительные величины коэрцитивной силы в LSMO обусловливают отсутствие гистерезиса в зависимости магниторезистивности от напряженности внешнего поля. Согласно авторам [85], коэрцитивная сила H_c для LSMO имеет величины 50-100 Oe.

Наиболее подробно в связи с их высокой химической стабильностью и возможностью практического применения мы исследовали композиты серии LSMO/GeO_2. 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 содержанием до 5 % массовых.

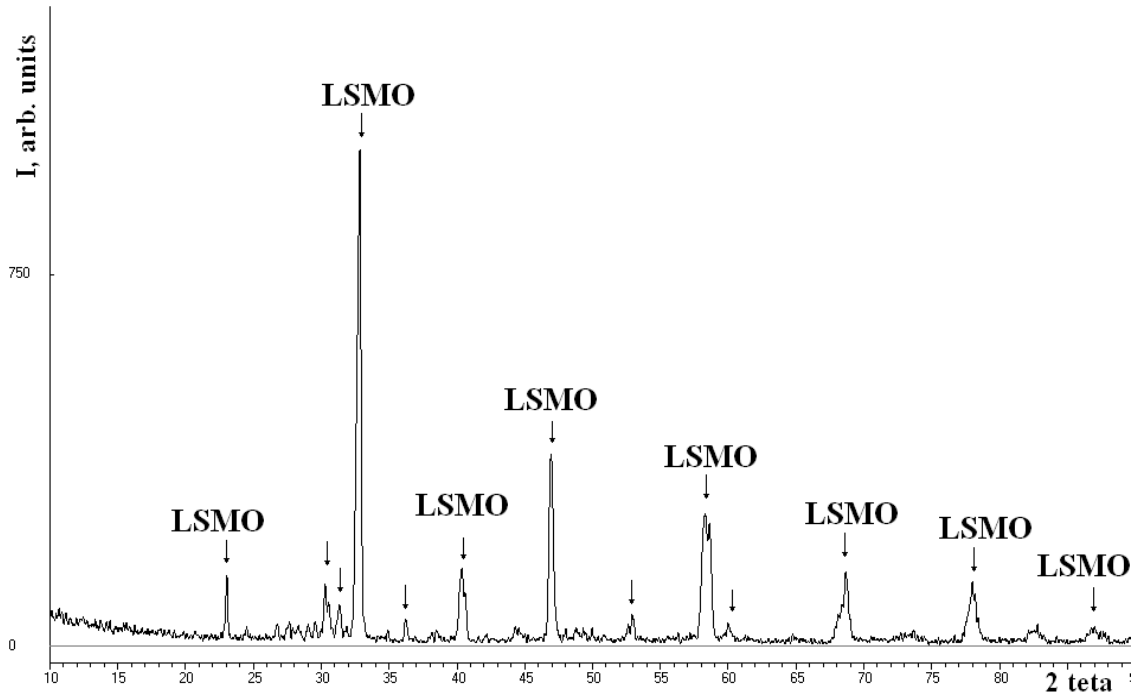


Рис. 8. Рентгендифракционная картина 80%LSMO/20%GeO_2. Помимо LSMO видны примеси оксидов – германия, $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 с содержанием до 5 %, отмечены стрелками [A18].

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 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, LSMO/$Li_4P_2O_7$ вблизи порога перколяции порядка, E_a= 0.1-0.3 эВ.

На рис. 9 представлен SEM-снимок скола керамики 80%LSMO/20%GeO_2, приготовленного согласно известной методике «в один шаг». В основном, средний диаметр гранул LSMO составляет 4-5 мкм. Последствия синтеза в расплаве оксида германия, как видно на снимках, состоит в том, что гранулы LSMO окружены аморфным компаундом, состоящим из стекла GeO_2.

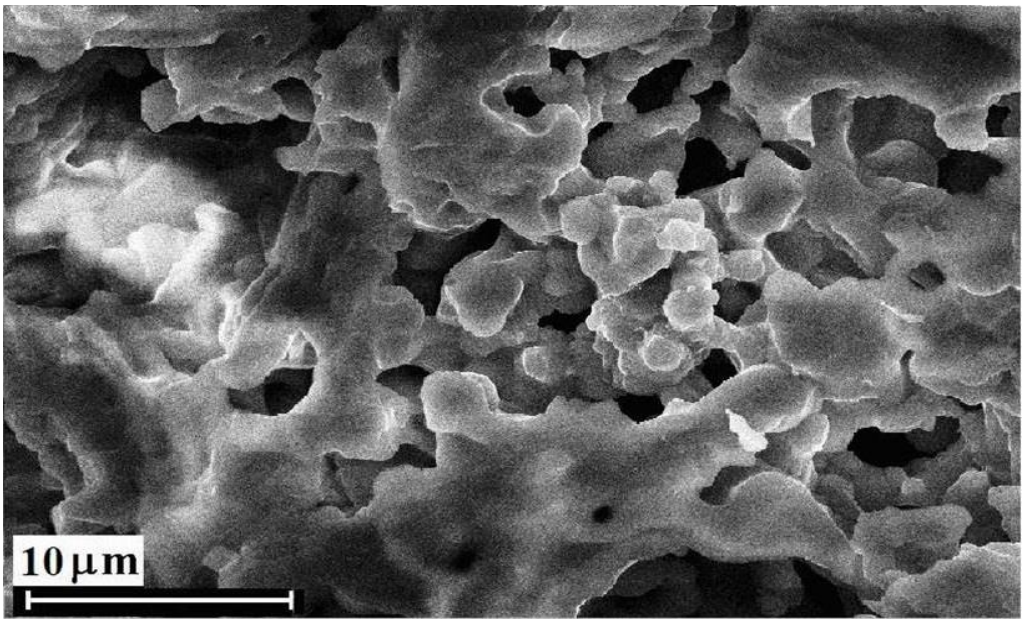


Рис. 9. SEM-снимок скола состава 80%LSMO/20%GeO_2 [A2].

Близкая микроструктура существует в композитах LSMO/Sb_2O_3, (рис. 6), LSMO/$Li_4P_2O_7$ [A1, A2].

Измерение знаков термоэдс с использованием эффекта Зеебека для составов $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/Sb_2O_3$ показало, что при увеличении концентрации Sb_2O_3 прохождение порога перколяции для композитов сопровождается сменой типа проводимости с p-типа на n-тип в области концентраций Sb_2O_3 около 20%.

Согласно современным представлениям, проводимость композитов (σ) на пороге перколяции складывается из проводимости по сеткам, составленным из проводящих частиц $\sigma_П$, и туннельной части $\sigma_Т$ [88-90]:

$$\sigma = \sigma_П + \sigma_Т \qquad (4)$$

Интересно отметить, что вольтамперная характеристика композитного состава 90%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/10%Sb_2O_3 в различных магнитных полях близка к линейной, рис. 10.

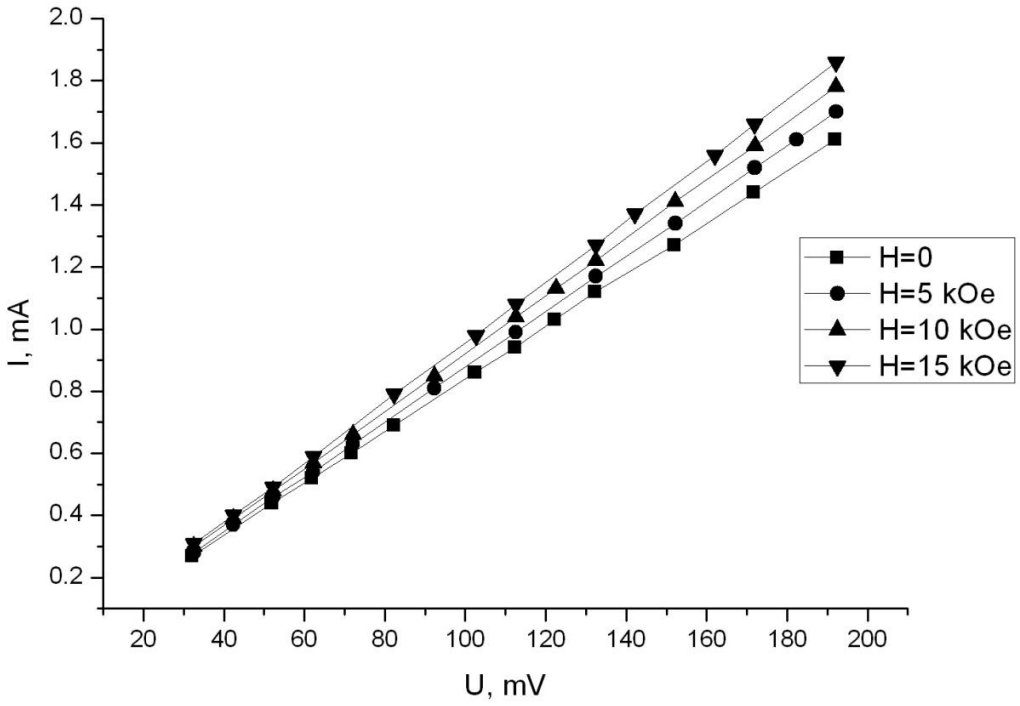


Рис. 10. Вольтамперная характеристика композита $90\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/10\%Sb_2O_3$ в магнитных полях до 15 кЭ.

Зависимость тока от напряжения для состава $90\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/10\%Sb_2O_3$ приближенно описывается выражением: I [mA] = 0.0084·U [mV], в отсутствии поля, и I = 0.0097·U в присутствии поля H= 15 кЭ. Такая омическая зависимость характерна для металлической проводимости LSMO [23], однако изменение электросопротивления в наших композитах напоминает полупроводниковый (активационный) характер, температурный коэффициент сопротивления отрицателен, рис. 11. Также на рис. 12 показана зависимость проводимости от температуры в координатах Аррениуса. Температурные зависимости сопротивления для образцов $90\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/10\%Sb_2O_3$ изучены в диапазоне температур 20…150 ºС.

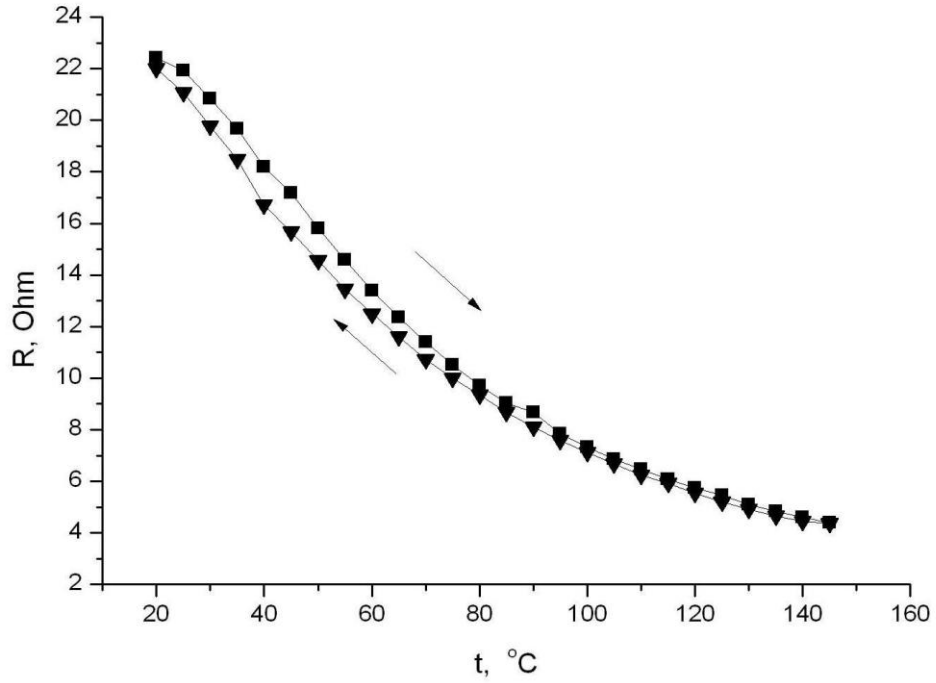


Рис. 11. Температурная зависимость электросопротивления образца $90\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/10\%Sb_2O_3$.

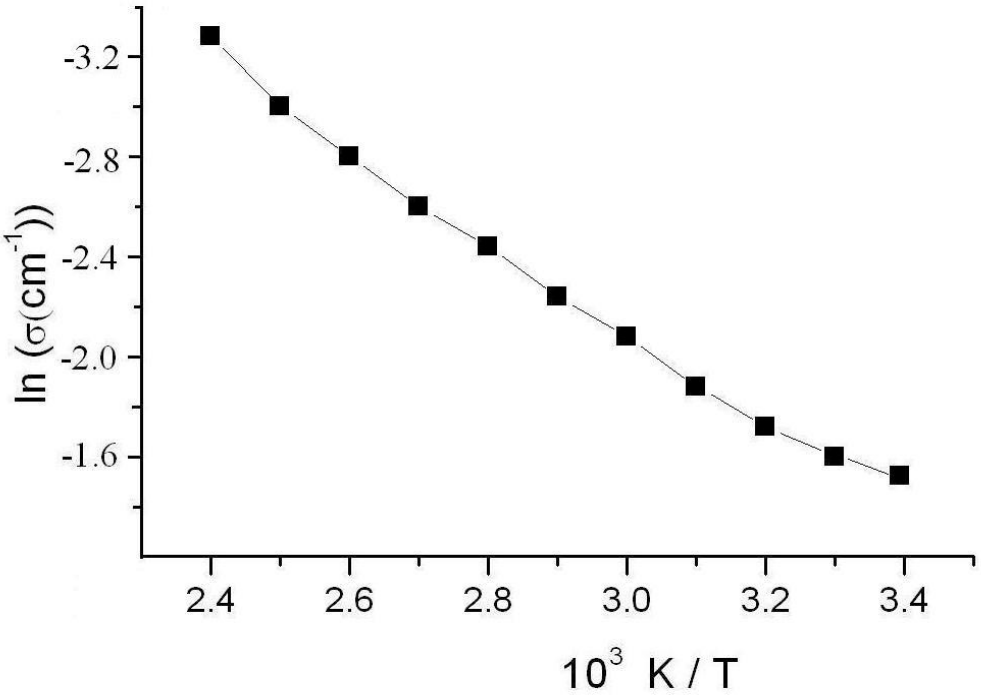


Рис. 12. Зависимость логарифма удельной проводимости от обратной температуры для образца $90\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/10\%Sb_2O_3$.

Проводимость перколяционных композитов $90\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/10\%Sb_2O_3$ имеет активационно-туннельный характер, аналогичный перколяционным

составам гранулированных пленок типа металл-диэлектрик Co/SiO_2, Co/Al_2O_3 [15]. Энергия активации проводимости для исследованной керамики вблизи порога перколяции $90\%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/10\%Sb_2O_3$ составила 0.31 эВ, что намного меньше ширины запрещенной зоны оксида сурьмы, 4.2 эВ. Параметры измерений вольтамперных характеристик подбирались в зависимости от сопротивлений образцов, и таким образом, чтобы выделяемая тепловая мощность не приводила к неконтролируемому разогреву образцов, который может отразиться на результатах измерений.

Итак, керамические составы вблизи порога перколяции $85\%LSMO/15\%Li_4P_2O_7$, $90\%LSMO/10\%Sb_2O_3$, $80\%LSMO/20\%GeO_2LSMO/GeO_2$ 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 для $80\%LSMO/20\%GeO_2$ на рис. 13.

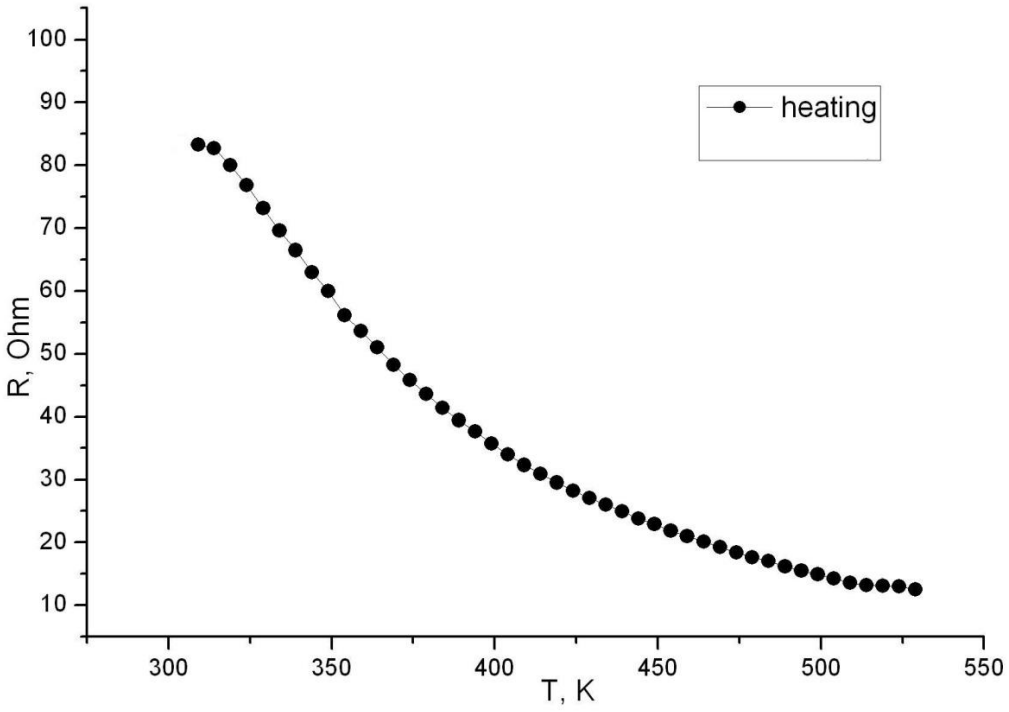
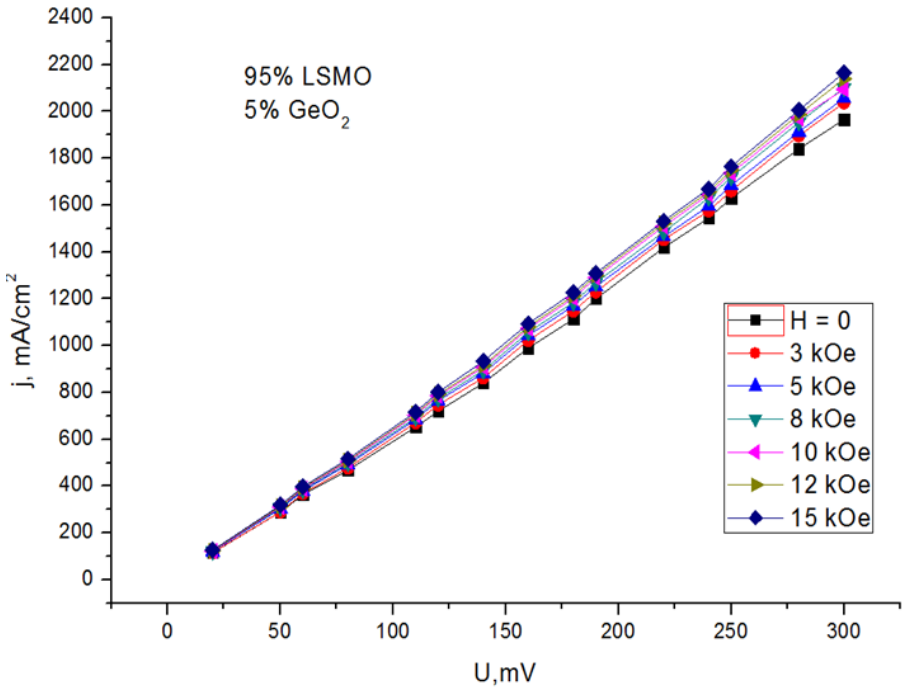


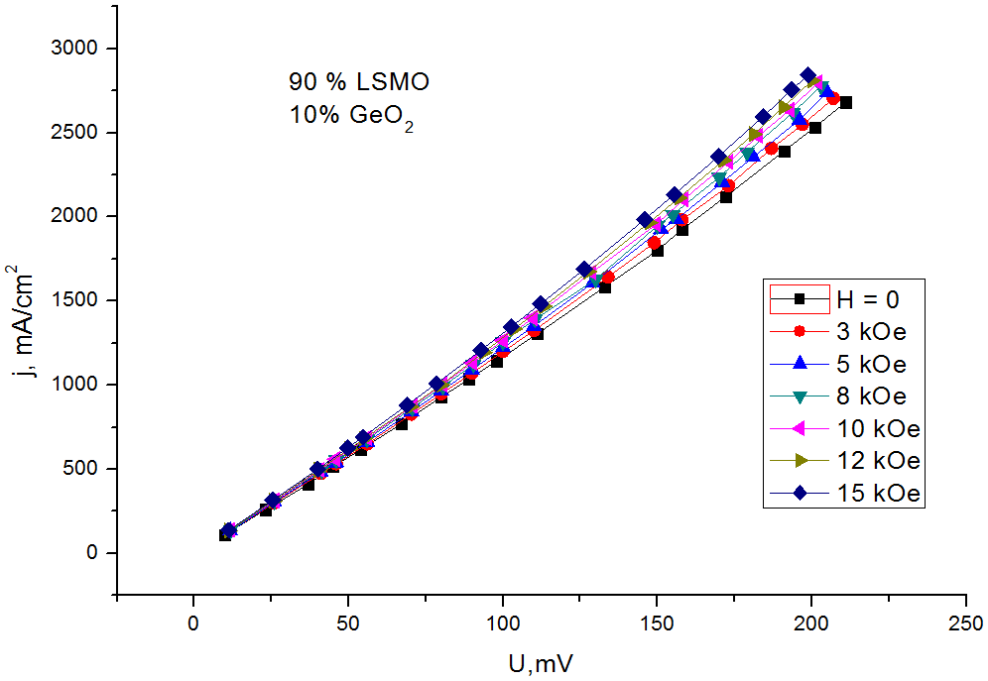
Рис. 13. Температурная зависимость электросопротивления состава $80\%LSMO/20\%GeO_2$ [A8].

Для композитов наиболее устойчивой стеклокерамики $LSMO/GeO_2$ изучены зависимости тока от напряжения образцов с LSMO при содержании 5,

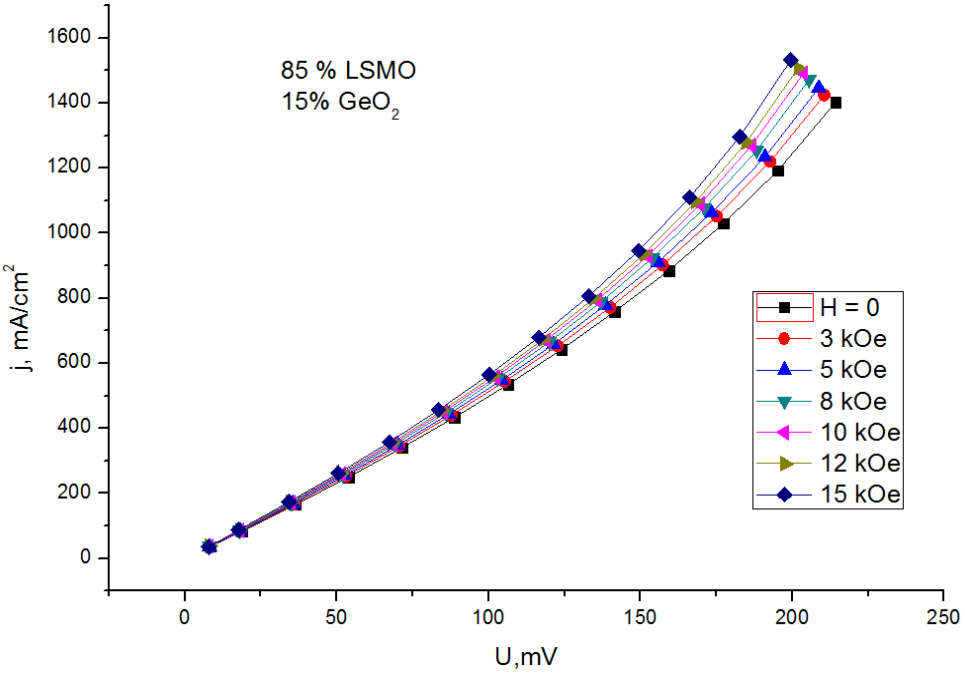
10, 15, 17, 20, 22 и 25 % GeO_2, рис. 14, а – е. Наличие туннельных барьеров согласно мнению авторов работ [86, 88-90], приводит к нелинейным вольтамперным характеристикам. Поэтому можно отметить типичную для множества туннельных барьеров заметную параболичность ВАХ стеклокерамики вблизи порога протекания 85%LSMO/15%GeO_2. Режимы измерений токов и напряжений подбирались с учетом незначительности выделения тепловой мощности и повышения температуры в образцах при измерениях.



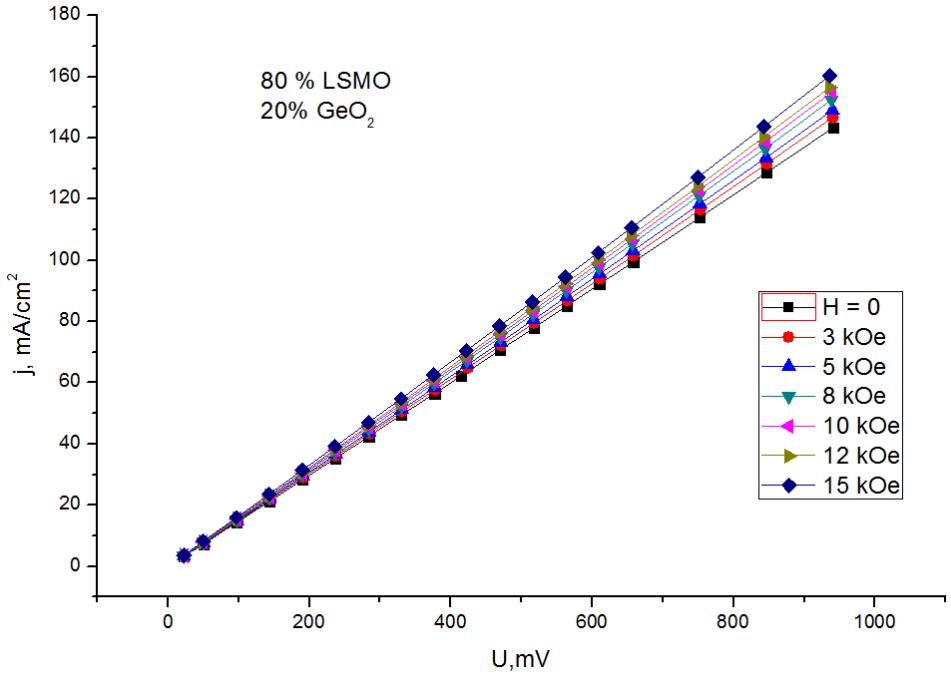
а)


90 % LSMO
10% GeO2
j, mA/cm2
U,mV
H = 0
3 kOe
5 kOe
8 kOe
10 kOe
12 kOe
15 kOe

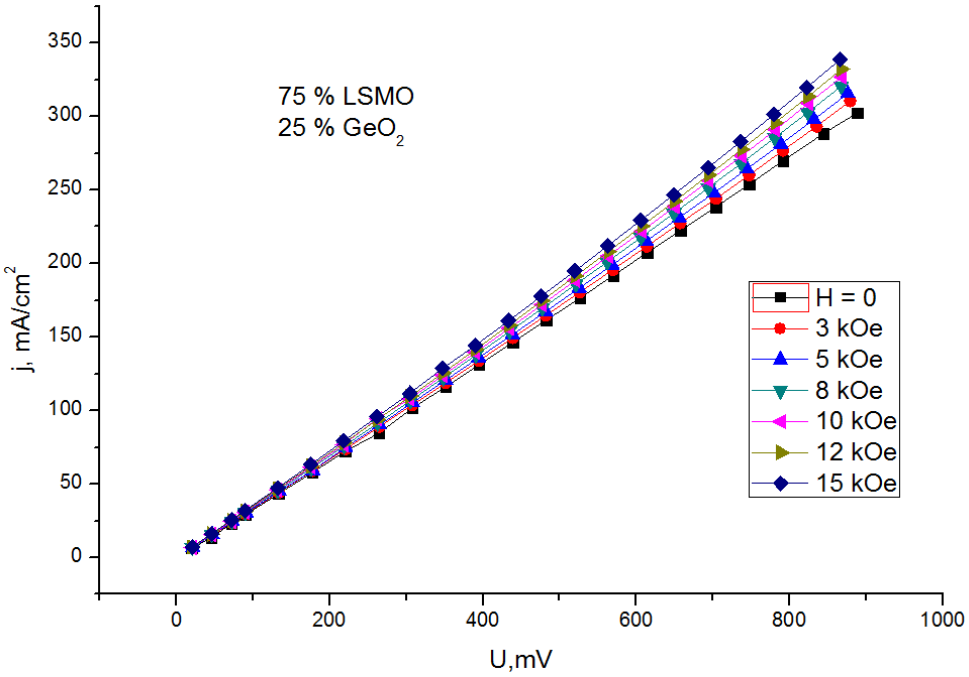
b)


85 % LSMO
15% GeO2
j, mA/cm2
U,mV
H = 0
3 kOe
5 kOe
8 kOe
10 kOe
12 kOe
15 kOe

c)



d)



e)

Рис. 14, a, b, c, d, e. ВАХ для керамики LSMO/GeO_2 в области полей до 15 кЭ и стеклокомпозитов 85%LSMO/15%GeO_2, 80%LSMO/20%GeO_2, 75%LSMO/25%GeO_2 [A14].

Синтезированные нами композитные материалы с содержанием компонентов у порога протекания, например, 85%LSMO/15%GeO_2, имеют ярко выраженные нелинейные вольтамперные характеристики (рис. 14, c), что

согласно [86, 88, 89] свидетельствует о наличии многочисленных туннельных барьеров проводник-диэлектрик. Зависимости тока от напряжения описываются: $I_0 = 2.7 \cdot U^{1.15}$ - без поля, а в магнитном поле H = 15 кЭ: $I_H = 1.5 \cdot U^{1.30}$. Как видно, степень нелинейности возрастает, так как спин-зависимый ток, как результат туннелирования в магнитном поле, дает свой вклад, согласно идеологии работы [86]. Можно ли численно оценить такой вклад? Для такой оценки вне зависимости от площади основания образца (S) используем значения $j(0) = \frac{I_0}{S}$, и $j(15) = \frac{I_{15}}{S}$. Обозначим такой вклад δ. Тогда:

$$\delta = \left| \frac{j(0) - j(15)}{j(0)} \right|. \quad (5)$$

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

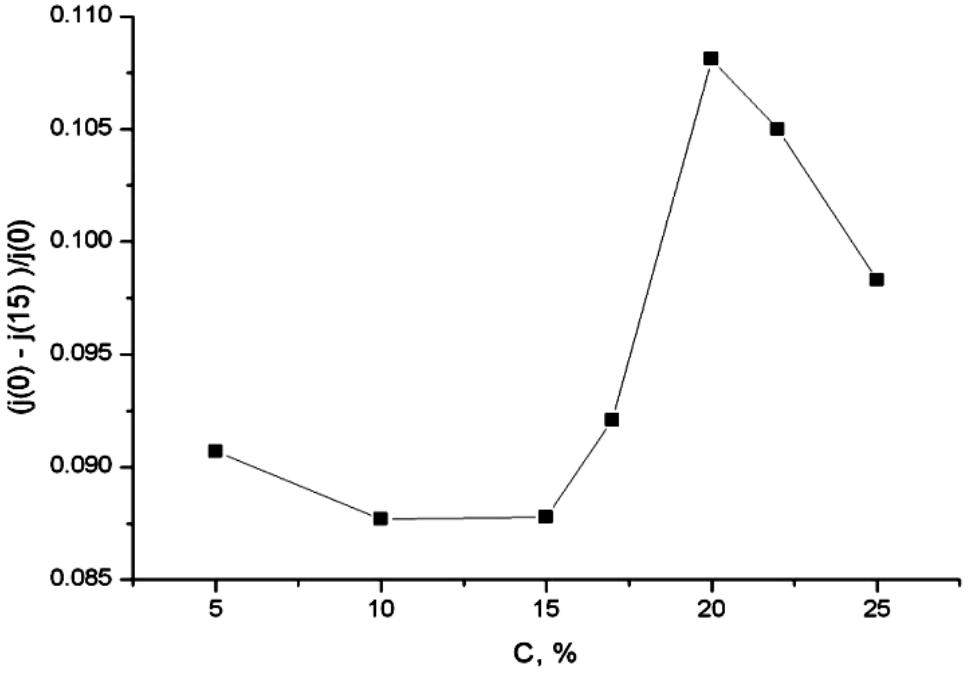


Рис. 15. Влияние содержания GeO_2 на величину δ в композитах LSMO/GeO_2 при H = 15 кЭ, U= 200 мВ [A14].

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 относительно тока, возникающего без магнитного поля [A14].

Вопрос о влиянии толщины магниторезистивных образов 80%LSMO/20%GeO_2 на значения MR был изучен в серии композитов с толщиной от 0.2 мм до 7 мм. Наилучшие стабильные результаты получены при толщинах порядка 2-3 мм. При малой толщине (менее 0.7 мм) возрастают токи, причиной которых может быть электрический пробой. Толщины образцов более четырех миллиметров соответствуют уменьшенным значениям магниторезистивности.

Какова же стабильность керамики с наилучшими значениями магниторезистивности? Возможно ли ее использование в условиях таких сред, как морская вода или повышенный радиационный фон? Такие вопросы имеют практическое значение.

Поэтому керамические составы 80%LSMO/20%GeO_2 на протяжении 60 суток помещались в 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 со временем нахождения в растворе H_2O/NaCl. Один и тот же образец был изучен с целью влияния на MR магнитного поля: на воздухе и после длительной экспозиции в растворе H_2O/NaCl с концентрацией, соответствующей морской воде, рис. 16.

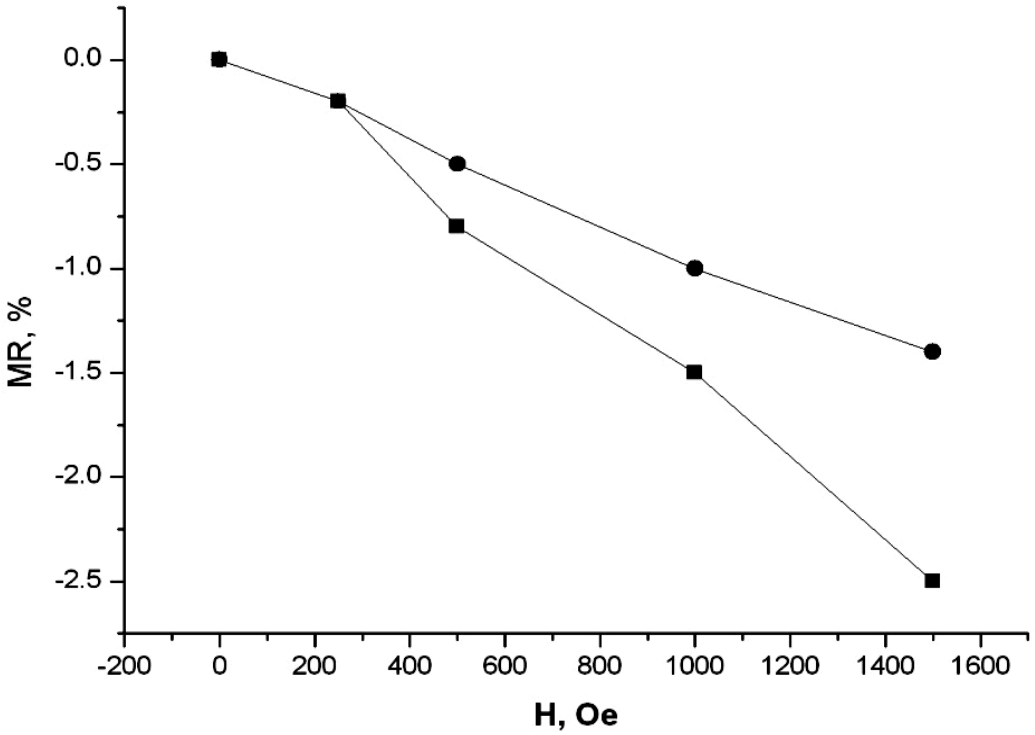


Рис. 16. Изменение MR в двух случаях: ■ – на воздухе до опыта, ● – после выдержки в растворе H_2O/NaCl, [A14].

Как с течением времени менялась величина MR? Это можно видеть на рис. 17.

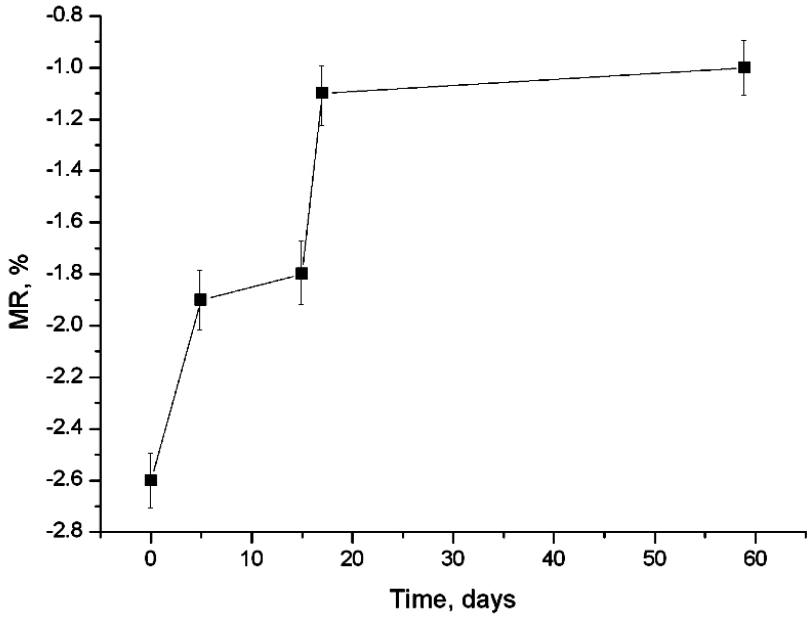


Рис. 17. Влияние длительности нахождения керамики 80%LSMO/20%GeO_2 в растворе NaCl на максимальные величины MR, [A9].

Как можно видеть из зависимости рис. 17 деградация магниторезистивных свойств исследуемого образца идет неравномерно, и

наибольшее падение величин MR наблюдается в начальные 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 в значительных радиационных полях, были проведены следующие эксперименты. Для этого было использовано гамма-излучение 120 кэВ Co^{57} К-захвата электрона. Время воздействия составило около 30 суток. Величина поглощенной дозы составила 7 Зв (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 сопротивления и магниторезистивности в пределах точности измерений до 5 %.

Итак, наиболее чувствительные к магнитному полю композиты вблизи порога перколяции обладают как высокими значениями MR, так и стабильностью при воздействии ряда факторов: повышенного радиационного фона и химического влияния соленой среды [A16].

Измерения удельной намагниченности образцов LSMO/GeO_2 показывают ее естественное снижение при увеличении концентрации немагнитной фазы, рис. 18, a, b, c.

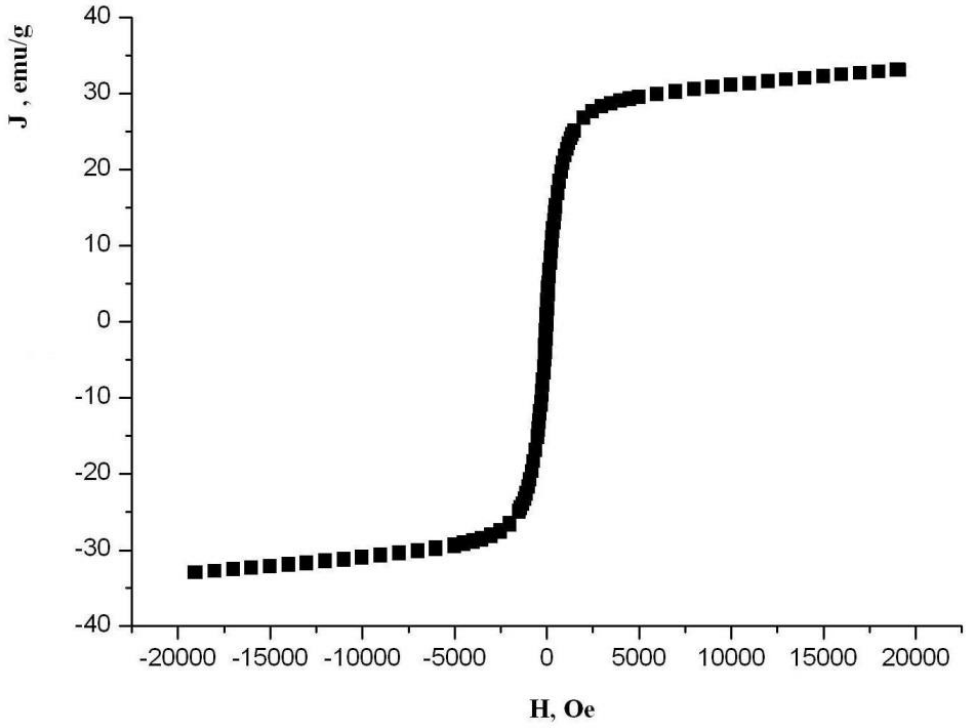


Рис. 18, a. Зависимость удельной намагниченности образца чистого LSMO.

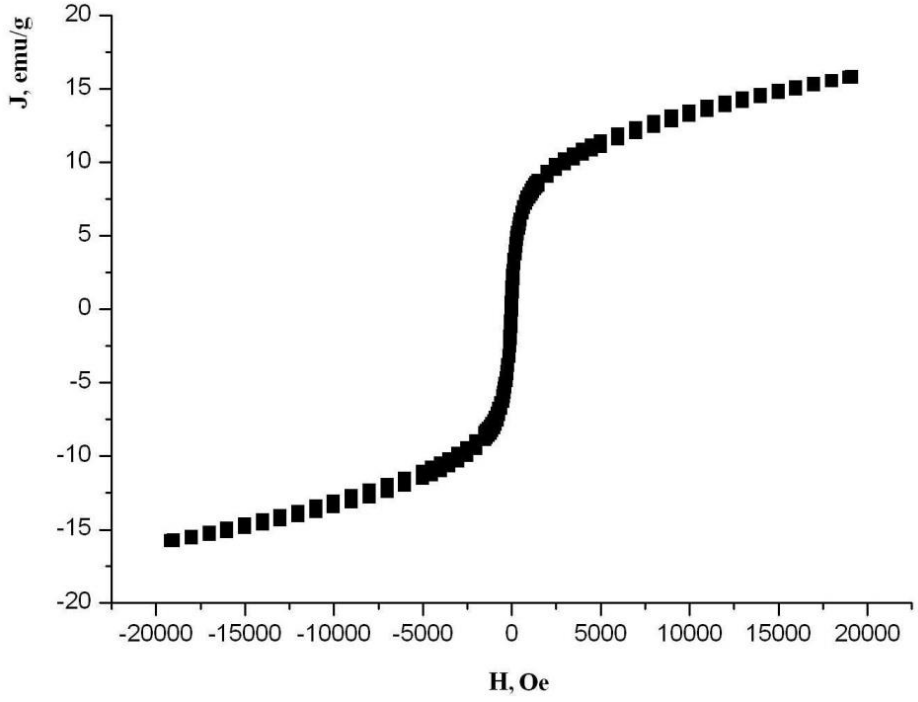


Рис. 18, b. Зависимость удельной намагниченности образца 85%LSMO/15%GeO_2.

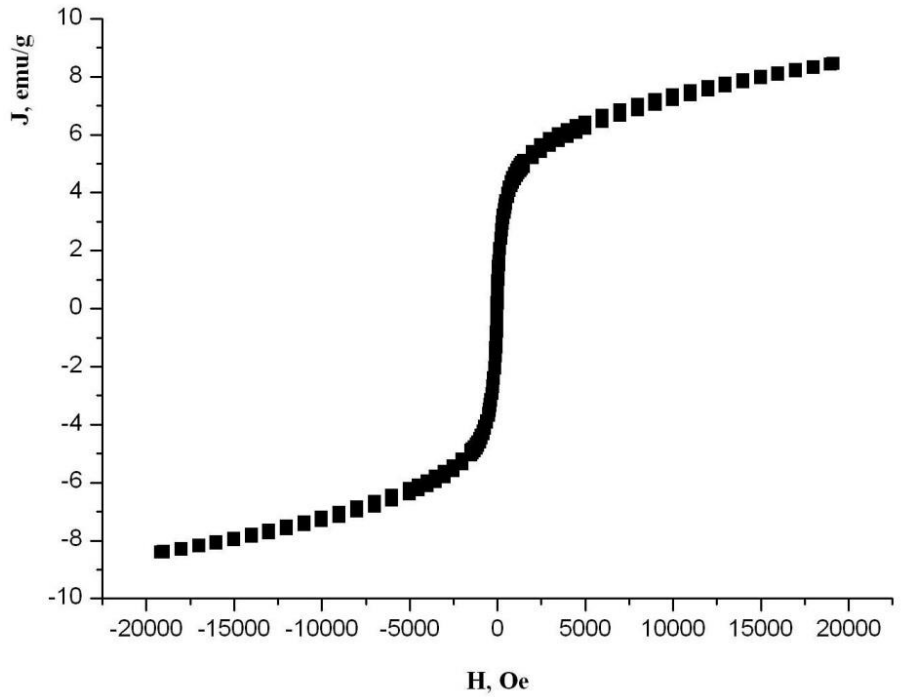


Рис. 18, с. Зависимость удельной намагниченности керамики 80%LSMO/20%GeO_2.

Следует отметить уменьшение коэрцитивного поля (H_C) с увеличением концентрации оксида германия в композитах. Значения H_C уменьшаются с 18,80 Э для чистого манганита LSMO, до H_C = 5,48 Э для состава 80%LSMO/20%GeO_2. Как видно, при этом в композитах LSMO/GeO_2 не достигается насыщения намагниченности вплоть до 20 кЭ. Температурную зависимость намагниченности для керамики 80%LSMO/20%GeO_2 можно видеть на рис. 19.

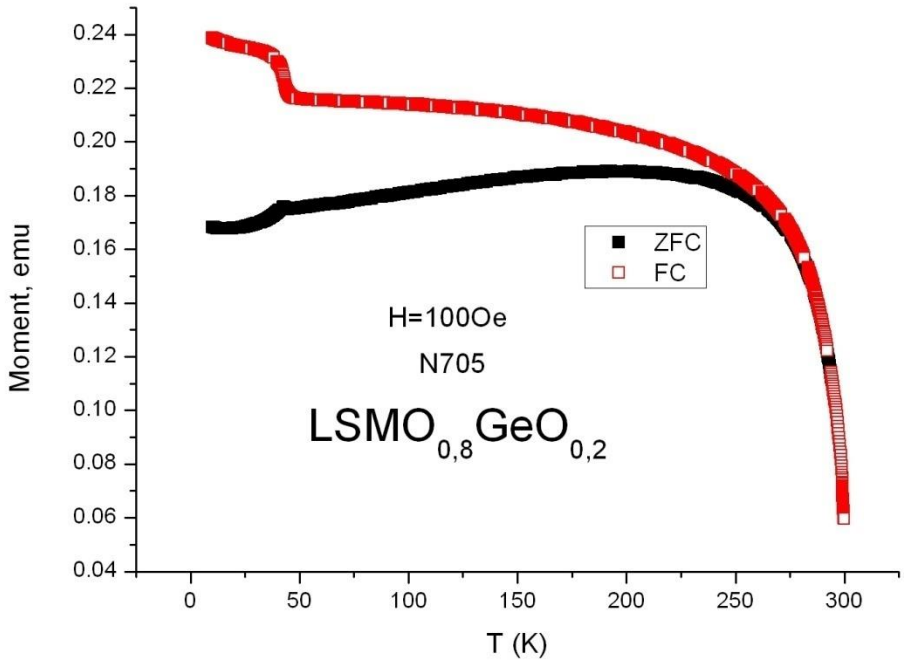


Рис. 19. Характер поведения намагниченности керамики 80%LSMO/20%GeO_2 в зависимости от температуры.

Как видно из вышеприведенной зависимости намагниченности, температура Кюри для наших композитов LSMO/GeO_2 оказалась сниженной по сравнению с чистым LSMO, 360 K. Скачки зависимости M(T) вблизи 40 K обусловлены фазовыми переходами малых количеств $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4.

Из общих соображений, следовало бы предположить некоторое влияние колоссальной магниторезистивности в чистых кристаллитах LSMO на суммарный магниторезистивный отклик композитов на основе LSMO. Однако используемые нами магнитные поля невелики для того, чтобы этот вклад был значителен. Это косвенно подтверждается также и тем, что наибольшее влияние на значения MR оказывает соотношение компонентов – LSMO и диэлектрика. Отметим, что магниторезистивность композитов в основном была исследована при комнатной температуре, вдалеке от температуры фазового перехода в LSMO.

Синтезированная керамика в нашей работе 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ показывают наибольшие значения MR в серии LSMO/$Li_4P_2O_7$, и при этом не имеют перколяционных изменений электрического сопротивления в отличие от составов систем LSMO/GeO_2 и LSMO/Sb_2O_3. Использованный здесь $Li_4P_2O_7$

имеет значительную ионную проводимость. Такое свойство пирофосфата обусловливает применение его как катодного материала в литий-ионных аккумуляторах [91]. Рентгеновская дифракция 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ представлена на рис. 20.

Согласно рентгеноструктурным данным, в керамике 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ кроме LSMO, присутствуют образовавшиеся в процессе синтеза $LiPO_3$, $Li_4P_2O_7$, $LaPO_4$ содержанием порядка 5 %. Плотность такой керамики ρ=3.5 г/см^3, что около 0.7 относительно рентгеновской идеальной плотности. Этот факт свидетельствует о высокой пористости керамики.

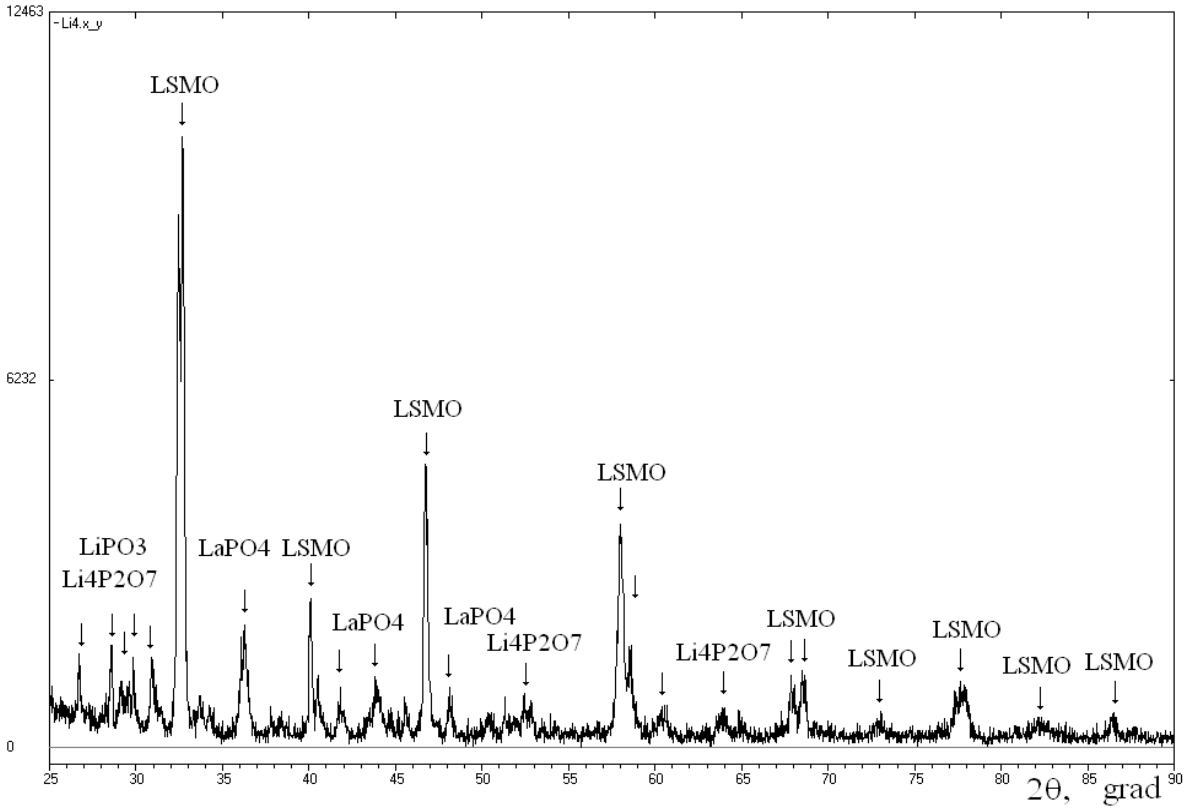


Рис. 20. Рентгендифракционная картина керамики 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$.

Наиболее окристаллизованной фазой, как видно, здесь является LSMO: R-3c, № 167 с параметрами ячейки a=5.4855Å, c=13.3495Å. Оценка средних размеров ОКР для LSMO по соотношению Селякова-Шеррера дает 50-60 нм.

Микроструктурное изучение морфологии композитов показывает, что кристаллиты LSMO, имеющие размеры порядка 3 мкм окружены субмикронными диэлектрическими светлыми частицами, рис. 21.

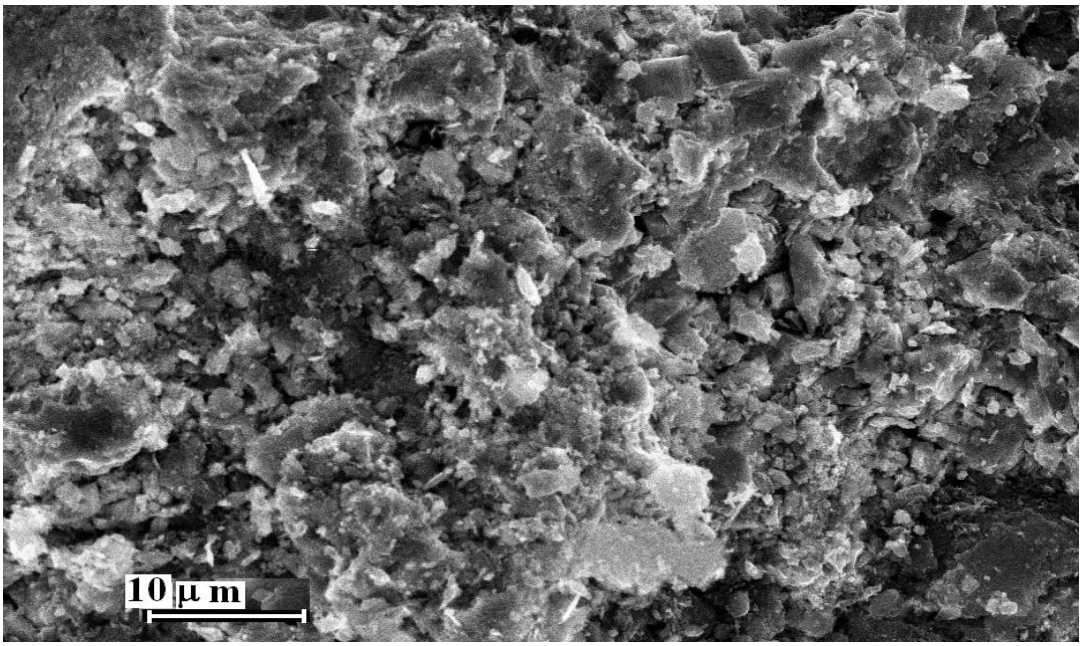


Рис. 21. Микроструктура скола керамики 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$.

Характер поведения магниторезистивности керамики 80%LSMO/20%GeO_2 (1) и 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ (2) можно видеть на рис. 22

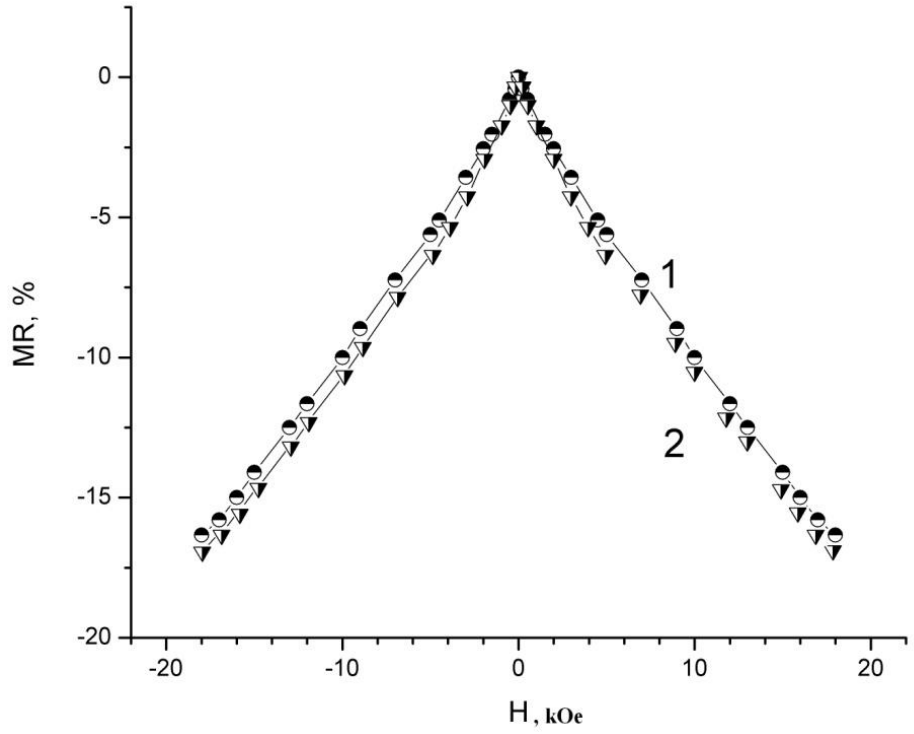


Рис. 22. Магниторезистивность материалов 80%LSMO/20%GeO_2 (1) и 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ (2) в магнитных полях напряженностью до 18 кЭ [А2].

Таким образом, синтезированные нами керамические составы 90%$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/10%Sb_2O_3 , 80%LSMO/20%GeO_2 и 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ имеют высокие значения магниторезистивности, порядка 15 % в полях 18 кЭ. Отметим, что существующая в наших образцах MR имеет изотропный характер. При этом форма образцов, согласно нашим экспериментам, может быть любой. Экологическим преимуществом таких композитов является и их невысокая токсичность.

2.1. Положительная магниторезистивность композитов

Лоренцевское влияние магнитного поля на транспорт носителей заряда приводит, как известно к эффекту положительной магниторезистивности (PMR) для металлов который отличается анизотропностью и имеет квадратичный характер зависимости магниторезистивности от напряженности магнитного поля, например, [92]. Согласно авторам [93-95] при достаточно сильных магнитных полях 28 и 140 кЭ значения PMR могут достигать 10^5, что связано с уменьшением электронной плотности примесных электронов в полупроводниках в поперечном направлении и резкому возрастанию прыжкового сопротивления. В слабых магнитных полях (до 1000 Э) полупроводники могут проявлять отрицательную магниторезистивность при низких температурах, связанную с локализацией магнитных моментов [93, 96, 97].

В двухфазных 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, как уже отмечалось, может приводить к положительной магниторезистивности, например, работа Де Тереза и А. Ферта [52]. Авторы [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 от 10 % до 40 % переходных металлов (Fe, Co, Ni) в композитах графит/металл несколько увеличивает величины PMR приготовленных композитов [98-100, 102].

Таблица 3. Значения PMR в композитных составах вблизи порога протекания.

Литература	Составы, значения PMR, напряженности магнитного поля, температура
[94]	80%C/20%Ni, 12 % при 20 кЭ, 300 K
[95]	90%C/10%Co, 6 % при 20 кЭ, 300 K
[96]	80%C/20%Fe, 15 % при 20 кЭ, 300 K
[97]	C, 6 %, при 20 кЭ, 300 K
[A13-A17]	60%LSMO/40%C, 15 %, при 15 кЭ, 300 K

Такой эффект, по-видимому, связан с наличием токов спин-поляризованных электронов никеля, кобальта и железа.

Использование в наших экспериментах LSMO, с большей спиновой поляризацией электронов, чем у d-металлов позволило несколько повысить значения PMR по сравнению с работами [94-97]. В случае диамагнитного окружения частиц манганита в керамике, с ростом напряженности внешнего магнитного поля инверсия «majority» спинов электронов увеличивается из-за возрастания индуцированного внутреннего поля, ориентированного противоположно внешнему магнитному полю, что находит подтверждение и в наших экспериментах [A10-A13].

При уменьшении кристаллитов графита согласно литературным данным [102], а также нашим экспериментам уменьшаются значения PMR, 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 при рассеянии электронов на многочисленных ультрадисперсных частицах графита, а также с резким

подавлением диамагнитных свойств частиц графита менее 150-200 Å [102-104]. Намагниченность использованного нами синтетического графита высокого качества показан на рис. 23.

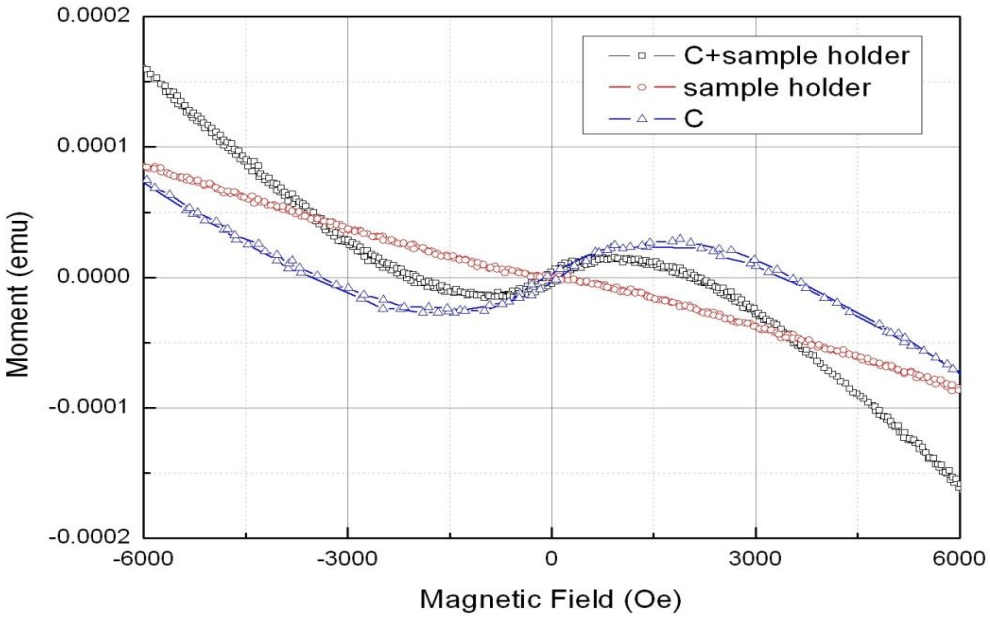


Рис. 23. Намагниченность исходного графита. Виден характерный диамагнитный отклик образца, отрицательная восприимчивость в области напряженности поля 0…3 кЭ.

Синтезированные в нашей работе композитные материалы (100-x)LSMO/xC, где x=15-100% массовых, а C – 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 [28 и др.]. 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 [105, 106]. При этом не может отсутствовать и сила Лоренца, приводящая к PMR. Отметим, что ни одна из этих привлекаемых моделей в работах [98-101] для объяснения PMR не учитывает сильных

диамагнитных свойств графита [103, 104, 107]. Отметим, что авторы работ [98-101] заключают: «причины проявления PMR в композитах графит-металл не ясны». С нашей точки зрения именно наличие спиновой поляризации электронов Ni, Co, Fe приводит 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 поляризацией собственного магнитного момента электронов в магнитном поле? Мы синтезировали ряд композитов с высококачественным синтетическим графитом и заранее приготовленным манганитом $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Содержание манганита в графите 5-85%. Перед формованием композитов смесь LSMO/C была перемешана. Давление прессования 100 МПа. Размеры образцов - диаметр 10 мм, толщина 3 мм. Электрические свойства изучены методом вольтметра-амперметра. В магнитном поле индукция была направлена вдоль направления электрического тока. Использовалась и иная геометрия. Рентгеновская дифракция приготовленных составов проведена на ARL-XTRA, ДРОН-3М. В образцах имеются два вещества: графит, P63/mmc, № 194, a=2.4582 Å, c=6.7475 Å, и LSMO, $R\bar{3}c$, № 167 с параметрами ячейки a=5.4797 Å, c=13.5608 Å, например, рис. 24.

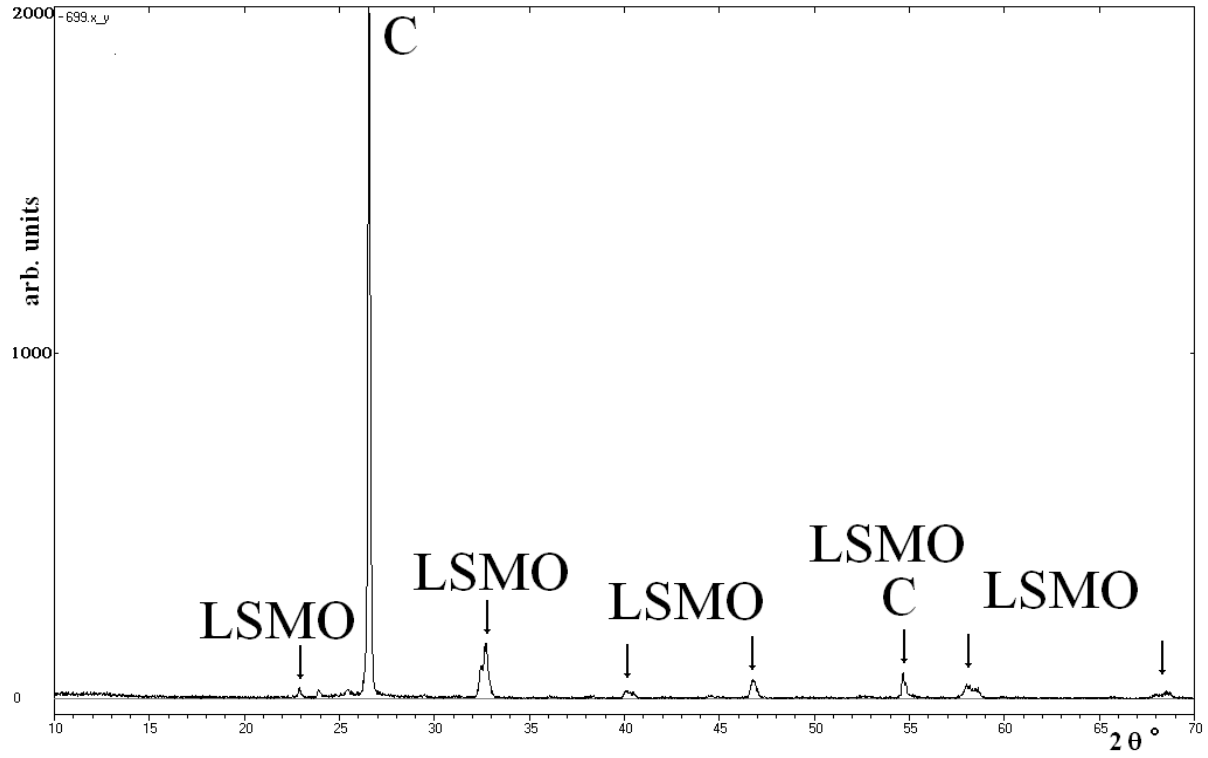


Рис. 24. Фрагмент рентгенограммы образца 60%LSMO/40%C [A11].

Интересно отметить, что графит имеет скомпенсированную проводимость носителями разных знаков. Каков же тип проводимости образцов графит-манганит? Уже при добавке 5% (и выше) композиты приобретают электронный тип проводимости, что показали измерения с помощью измерения знака термоэдс в композитах (эффект Зеебека).

Интересно отметить неоднозначное влияние увеличения концентрации LSMO в составах LSMO/C, рис. 25. Для сопротивления – логарифмическая шкала, R – в мОм.

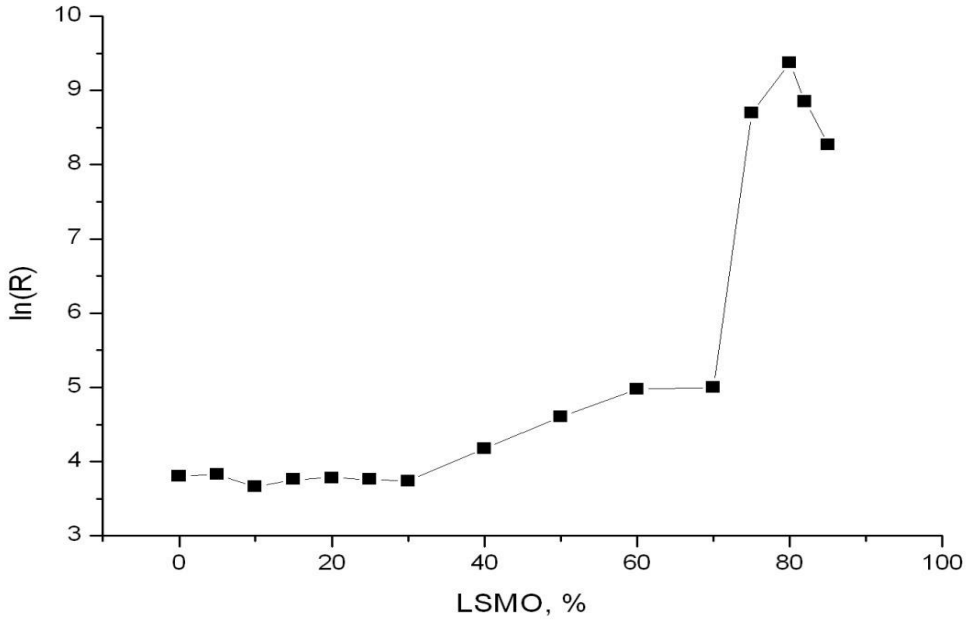


Рис. 25. Влияние относительного содержания LSMO на сопротивление LSMO/C, [A12].

Интересно отметить температурную зависимость электрического сопротивления вблизи концентрации 60-70 % LSMO в образцах. При превышении содержания 70 % знак ее меняется с отрицательного на положительный. У чистого графита ТКС < 0. С помощью электронного микроскопа удалось увидеть графеновые слои использованного графита в нашей работе, рис. 26.

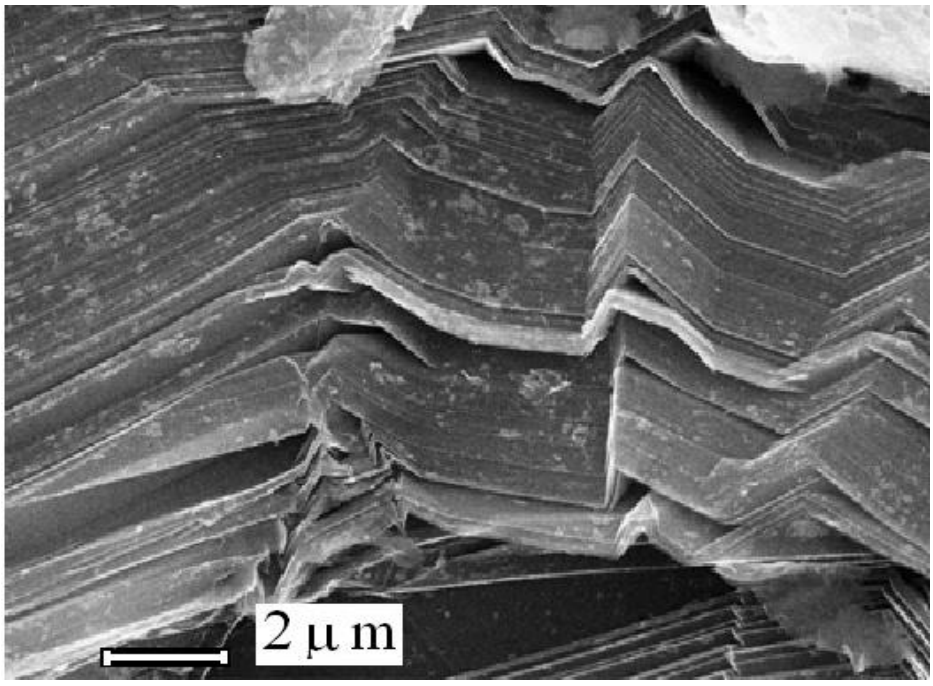


Рис. 26. Упаковка слоев графита в нашей работе [A13].

Ниже представлена микроструктура композита 60%LSMO/40%C, рис. 27.

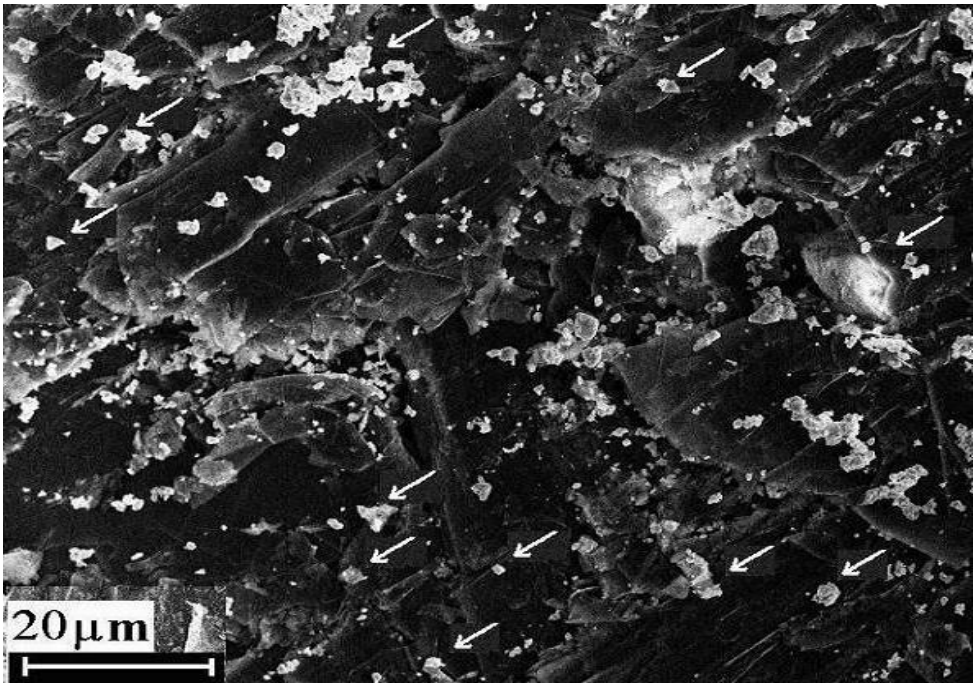


Рис. 27. Микроструктура композита 60%LSMO/40%C. Стрелками отмечены частицы LSMO [A12].

Средний диаметр гранул графита составил 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?

Влияние содержания LSMO в композитах LSMO/C на величины MR было изучено в нескольких сериях образцов. Измерения проведены при напряженности поля 15 кЭ. Усредненные величины магниторезистивности LSMO/C показаны на рис. 28.

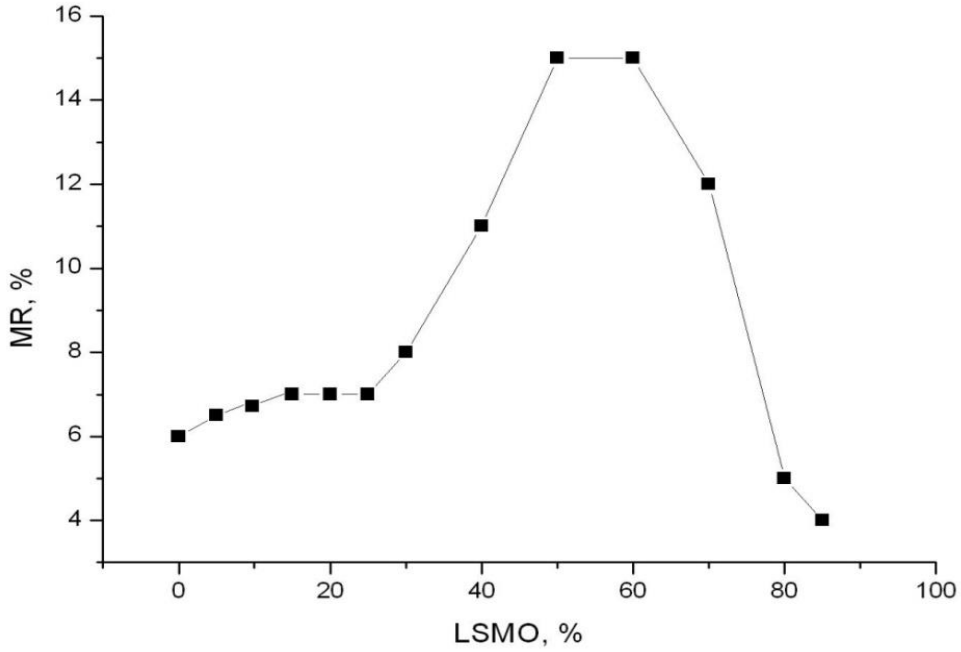


Рис. 28. Магниторезистивность композитов LSMO/C в зависимости от содержания манганита LSMO [A12].

Сопротивление графита и манганита различается примерно на порядок (для LSMO – $\rho=10^{-5}$ Ом·м, для C - $\rho=10^{-6}$ Ом·м), поэтому существует возможность проявления перколяционных эффектов в составах LSMO/C. Однако, очевидно, что особую роль играет число контактов LSMO-C-LSMO: чем больше таких контактов, тем выше возможности рассеяния поляризованных электронов графитом. Тем самым увеличивается значение положительной магниторезистивности. Ниже подробнее рассматривается это утверждение. Наибольшие величины PMR в составах LSMO/C обнаруживаются при содержаниях LSMO порядка 50%-60%, что, вероятно, соответствует границе перколяции. Аналогичные соотношения для относительного содержания компонентов (при максимальной PMR) - графит и никель, графит и железо, графит и кобальт - получены в работах [98-100].

Характер поведения магниторезистивности составов с разным содержанием манганита и графита в магнитном поле в нашей работе довольно схож, и представлен на рис. 29.

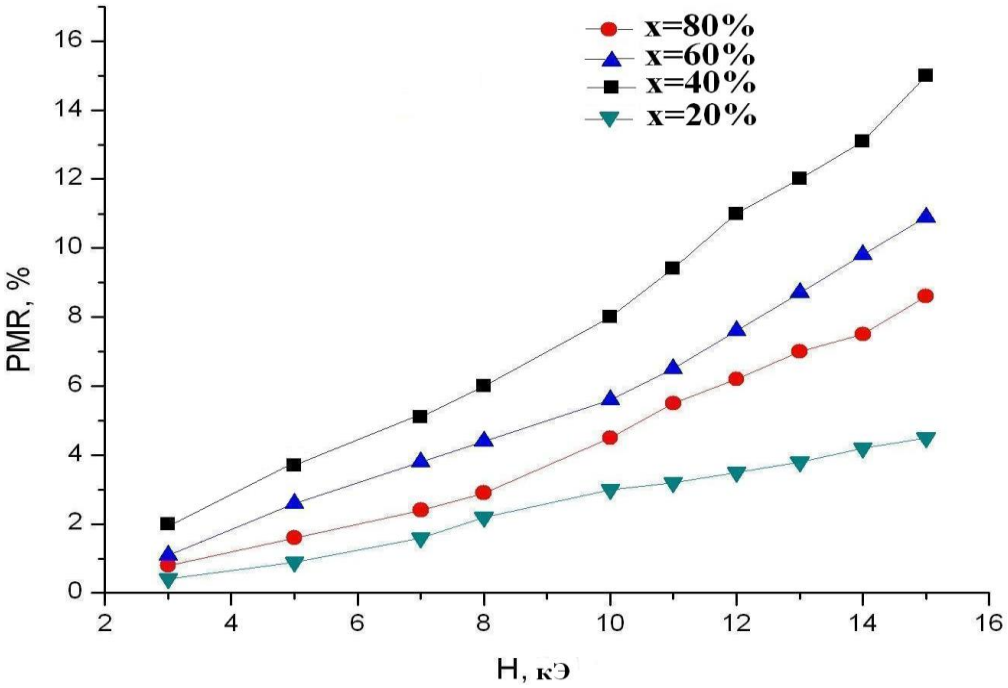


Рис. 29. Влияние магнитного поля на величины PMR в зависимости от содержания графита в образцах, [A12].

В области слабых полей аналогичные зависимости для составов металл-графит в работах [98-101] также близки к линейным. Однако, в работах [98-101] магниторезистивный отклик композитов Me/C, где Me – ферромагнитный металл, а C – графит, предполагается суперпозицией трех компонентов: лоренцевская PMR, квантово-интерференционная PMR и отрицательная MR туннельного типа. При этом авторы полностью игнорируют аномально высокий диамагнетизм графита. В нашем случае зависимость PMR(H) близка к линейной, и является, по-видимому, суперпозицией четырех факторов, три из которых указаны в работах [98-101], учитывая диамагнетизм графита, влияющий на спиновую инверсию электронов между гранулами LSMO. Косвенным подтверждением влияния диамагнетизма графита могут служить два факта:

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

$$I = \chi H, \qquad (6)$$

где I – намагниченность графита, H – напряженность внешнего поля, χ – магнитная восприимчивость, она отрицательна и имеет наивысшее значение для графита среди несверхпроводящих соединений при комнатной температуре.

Второй. Диамагнетизм гранул графита наиболее ярко проявляется при их размерах, превышающих 200 Å [103]. Отметим, что для поликристаллов аномального диамагнетика графита значения χ отрицательны и лежат в пределах: $\chi = -7 \ldots 20 \cdot 10^{-6}$ см^3/моль [103, 104, 107, 110].

Таким образом, малое содержание гранул манганита в графите, по-видимому, не приводит к их кооперативному взаимодействию. Движение носителей заряда при этом полностью зависит от графита. Об этом свидетельствуют величины удельного сопротивления этих образцов, $1.1 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, близкие к чистому графиту. При повышении содержания манганита, можно воспользоваться прекрасной моделью, предложенной в работе [107]. Суть ее 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 росту электрического сопротивления с увеличением напряженности магнитного поля. Это можно видеть на рисунках 29 и 30.

Итак, синтезированные в нашей работе составы LSMO/C вблизи порога перколяции имеют электронный тип проводимости. При соотношении компонентов 60% манганита и 40 % графита положительная магниторезистивность имеет наивысшие значения, порядка 15 %. Следует отметить, что электродный эффект в нашем случае весьма незначителен, в этом можно убедиться, сравнивая вольтамперные характеристики образцов с отрицательной магниторезистивностью и с положительной, рисунки 14 и 30.

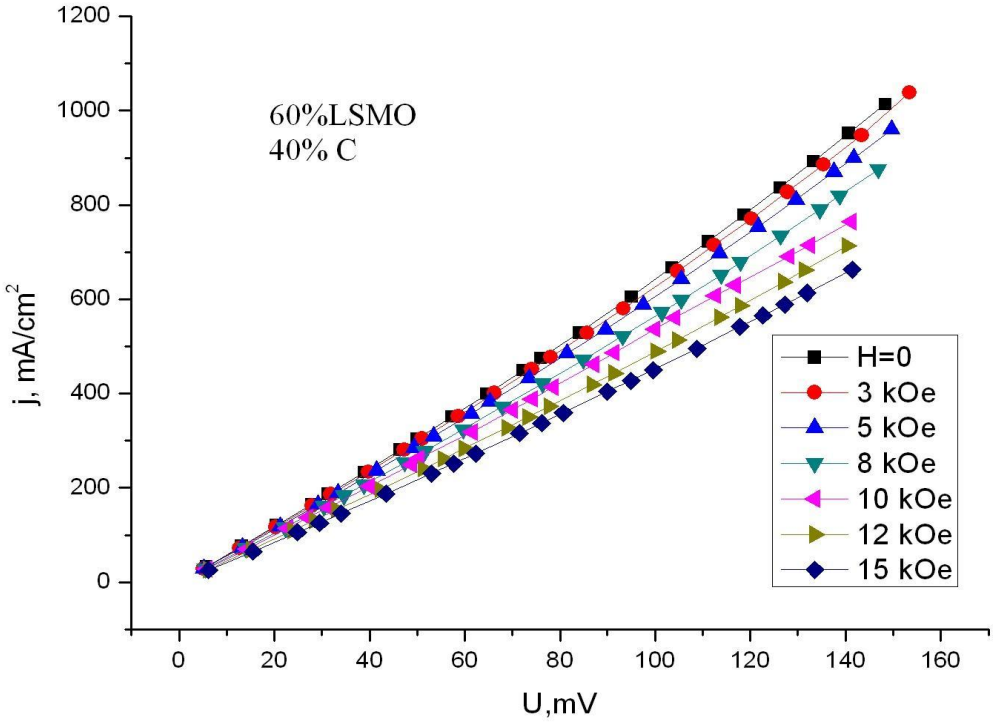


Рис. 30. Вольтамперные характеристики образца 60%LSMO/40%C во внешнем поле различной напряженности.

Поэтому можно считать, что в приведенных выше зависимостях магниторезистивности как функции напряженности магнитного поля отражаются свойства материала – отрицательная магниторезистивность, или положительная.

При движении электронов со спином, ориентированных по внешнему полю, при попадании в интерфейсную среду с противоположной ориентацией магнитных моментов возможна потеря их ориентации, как это показано, например, в работе [111]. Авторы [111] наблюдали положительную магниторезистивность в комбинации слоев Fe_3O_4/STO/LSMO именно по этой причине. При использовании нами графита с малыми частицами – порядка 30 нм,Timrex, положительного отклика магниторезистивности не наблюдалось ни в каком случае: ни в композитах, ни в чистом виде. Этот факт показывает следующее: для положительной магниторезистивности необходимы большие гранулы графита, более микрона, даже десятки микрон. Это необходимо для эффективного воздействия локальных диамагнитных полей атомов углерода на движение электронов с ориентацией спина по полю. При этом внутренние поля

частиц графита ориентированы против поля, что приводит к перевороту спина электронов, попадающих в графит. Согласно известному соотношению (6) магнитный отклик графита на внешнее поле линеен. 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 легко теряют ориентацию спина. После этого, пройдя контакт с интерфейсом с кристаллитами LSMO, не каждый электрон может попасть в LSMO. Для этого у него должна быть преимущественная ориентация, если не учитывать дефекты строения. Поэтому, выходящий электрон с преимущественной ориентацией спина из манганита теряет ее в диамагнитном графите и далее не может попасть в LSMO. Сопротивление в магнитном поле возрастает. Вблизи определенного соотношения компонентов такой эффект наиболее ярок, рис. 28.

Интересный эксперимент, косвенно подтверждающий наши представления, был проведен авторами работы [112]. В качестве диамагнетика и одной из фаз был использован YBCO в сверхпроводящем состоянии. Второй фазой являлся LSMO. Такой поликристаллический композит показал высокую PMR. Помимо идеального диамагнетизма YBCO, роль которого также отмечается в работе, LSMO за счет своих свойств спиновой поляризации успешно разрывал куперовские пары, разрушая сверхпроводящее состояние и повышая тем самым сопротивление композита [112].

Итак, в нашей 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]. Следует отметить, что для синтеза следует использовать искусственный (или натуральный) графит с большими частицами – порядка десятков микрометров. Также, необходимо синтезировать образцы вблизи порога протекания.

Выводы раздела.

Для создания магниторезистивных композитов с высокими значениями изотропной отрицательной TMR манганит $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ является весьма привлекательным материалом, особенно при использовании предложенного нами метода синтеза в один шаг. Наиболее подходящими филлерами, изоляторами (I) могут являться стеклоподобные вещества, имеющие температуру плавления немного ниже температуры синтеза композитов LSMO/I, где I - Sb_2O_3, GeO_2, $Li_4P_2O_7$. Синтезированные в нашей работе низкоомные (5-100 Ом) магниторезистивные материалы вблизи порога перколяции связностью 0-3 имеют потенциал применения как сенсоры в широком диапазоне напряженности магнитных полей и температур, датчиков тока, сконструированных по типу работ [113-119], реагирующих на величину протекающего тока в проводнике, расположенного вблизи магниторезистивного материала. Характеристики композитов LSMO/I отличаются линейностью в области средних и сильных магнитных полей и имеют чувствительность порядка 1-2 %/кЭ, или - единицы мОм/Э. При этом они не нуждаются в подмагничивающем поле, необходимом для работы слоистых магнитоэлектрических композитов [113-115], не требуют питания, нуждаются лишь в измерителе электрического сопротивления. В отличие от традиционных элементов Холла, синтезированные в нашей работе керамические магниторезистивные материалы индифферентны по отношению к вектору напряженности магнитного поля и направлению электрического тока, а также имеют большой запас прочности, виброустойчивости. Единственным ограничением для синтезированных композитов является температура Кюри LSMO – вблизи 360 K.

В сравнении с датчиками на основе анизотропного магниторезистивного эффекта или магнитоэлектрического эффекта в слоистых композитах [113-116], керамика LSMO/I отличается отсутствием насыщения в магнитных полях вплоть до 20 кЭ, а также чрезвычайно простой технологией приготовления, и, как показано в наших исследованиях, высокой химической и радиационной стойкостью. Синтезированная в нашей работе керамика не отличается

высочайшей чувствительностью к постоянному магнитному полю, как в работах [113-119], однако проста в возможной эксплуатации и стабильна во внешних условиях.

Также синтезированы композиты LSMO/C, имеющие величины положительной магниторезистивности около 15% при 15 кЭ в композитах с соотношением компонентов 60% LSMO и 40% крупнокристаллического графита. Основным фактором для существования PMR в таких составах является, скорее всего, значительный естественный диамагнетизм графита.

Основное содержание раздела 2 составляет первое научное положение.

Раздел 3. Магнитодиэлектрические свойства композитных материалов

Магнитодиэлектрический эффект (MD), или магнитоемкость – влияние магнитных полей на диэлектрическую проницаемость. Обнаруживается как в мультиферроиках, так и в композитах [115, 119-134]. Обычно 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:

$$MD = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} \cdot 100\%, \qquad (7)$$

где ε(H) – значение диэлектрической проницаемости объекта в магнитном поле, ε(0) – в его отсутствии. Так как применение большинства гомогенных сегнетомагнетиков ограничивается областью температур ниже комнатной, например, [120-125], а также использованием сильных полей, внимание исследователей уделяется синтезу и исследованию композитных материалов, обладающих MD эффектом без магнитоэлектрического спаривания [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]. На

диэлектрическую проницаемость находящегося вблизи фазового перехода металл-диэлектрик кристалл манганита $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ постоянное внешнее магнитное поле оказывает сильное воздействие [34]. В магнитном поле резко увеличивается расслоение проводник-диэлектрик, что сказывается на значительном увеличении диэлектрической проницаемости образца. Исследователи также изучают эластомеры, содержащие ферромагнитные наполнители, с целью определения магнитодиэлектрических свойств [135]. Проявление зависимости диэлектрической проницаемости в них связано с анизотропией магнитных частиц микрометрового размера в постоянном магнитном поле. При этом значения магнитодиэлектрического коэффициента зависят от ориентации измерительных обкладок образца. Значительное развитие получили двухфазные композиты типа магнитострикционный ферромагнетик-сегнетоэлектрический пьезоэлектрик, имеющие высокий магнитоэлектрический коэффициент [115, 136-141]. В таких композитах диэлектрическая проницаемость меняется из-за появления деформаций сегнетоэлектрика (пьезоэлектрика) вследствие магнитострикционного эффекта ферромагнетика, находящегося в контакте, при воздействии магнитного поля. Во всех отмеченных и многих других работах диэлектрический отклик исследуемых композитов положителен.

Исследователи синтезируют композиты, следуя идее Г. Каталана [128], согласно которой магнитодиэлектрические свойства в материалах могут проявляться при одновременном наличии Максвелл-Вагнеровской релаксации и магниторезистивности. Выражение (8) описывает 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

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega C_0(R_i+R_b)}\frac{1-\omega^2\tau_i\tau_b\tau+\omega^2\tau(\tau_i+\tau_b)}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad (8)$$

где нижние индексы i и b относятся к интерфейсным и к гранульным слоям, соответственно R – сопротивление, C – емкость, ω – частота переменного тока, $\tau_i = C_i R_i$, $\tau_b = C_b R_b$, $\tau = (\tau_i R_b + \tau_b R_i) / (R_i + R_b)$, $C_0 = \varepsilon_0 A / t$, A – площадь конденсатора, t – толщина интерфейса или гранульного слоя. В этих уравнениях на самом деле толщина не важна, важно отношение толщин t_i/t_b [128]. Модель гетерогенной керамики 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 теоретически в работах [142-144].

Конструктивно, композиционные материалы с MD эффектом представляют собой гетерофазные системы. Для осуществления связи между магнитными и диэлектрическими свойствами используется два эффекта: магнитострикционный и традиционный пьзоэлектрический. Эти два компонента обычно хорошие диэлектрики. Поэтому диэлектрический отклик таких неоднородных материалов имеет положительный знак, а знак MD эффекта бывает меньше нуля, и больше нуля [120-134, 136-141]. 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), y > 0.2 в работе [129] обнаружен положительный магнитодиэлектрический эффект. Вследствие сильной неоднородности по электрическим свойствам этот объект, имеющий также собственную магниторезистивность, показал значения коэффициента MD около 7 % в поле 0.35 Тесла. Авторы объясняют это тем, что в некоторых ферритах в силу мозаичности микроструктуры (зерно-прослойка), может возникать электрическая поляризация в переменном электрическом поле по Максвеллу-Вагнеру. И из-за влияния магнитного поля на электрическое сопротивление меняется и диэлектрическая проницаемость согласно модели Г. Каталана, (8), [128]. Используя поликристаллический ферромагнитный манганит $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ как магнитострикционный состав, а в качестве диэлектрика – твердый сегнетоэлектрический раствор $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$, авторы [137] достигли величины отрицательного магнитодиэлектрического

эффекта около 31 % для поля в 0.6 Тесла. В этих и многих других работах величина диэлектрической постоянной была положительна. Но: в противоречии с идеей Г. Каталана (без эффектов Максвелла-Вагнера) – возможно ли на частотах ниже плазменной влиять на модуль проницаемости проводящих магниторезистивных объектов?

В наших образцах, имеющих соотношения проводящих и диэлектрических компонентов на пороге протекания, например, 80%LSMO/20%GeO_2, мы получали отрицательный диэлектрический отклик на любой аппаратуре, измеряющей диэлектрическую проницаемость, к примеру: комплекс Novocontrol, HIOKI 3270 и E7-20. При этом при расчете, естественно, была использовано выражение для емкости плоского конденсатора. Такие композиты имели удельное электрическое сопротивление порядка 0.1 Ом·м [A2]. Расчет величины MD мы делали по выражению (7). Отметим, что 80%LSMO/20%GeO_2 фактически представляет собой проводящие гранулы в диэлектрической субстанции, которая обеспечивает благодаря тончайшим слоям значительные величины отрицательной магниторезистивности такой керамики. Это означает увеличение проводимости образцов во внешнем магнитном поле. При этом, естественно, меняется величина диэлектрической проницаемости. Характер поведения диэлектрического отклика образцов с увеличением частоты колебаний имеет явную схожесть с частотными характеристиками плазмы. В наших экспериментах при увеличении частоты (ω, f) уменьшается абсолютное значение действительная часть диэлектрической постоянной ε′. Плазмоподобный характер функции ε′(f) сохраняется в магнитных полях. В исследованном интервале частот (от 5 кГц до 1 МГц) диэлектрический отклик сохраняет отрицательный знак. Это наблюдается при наличии значительной проводимости [146-151]. Известная модель Друде хорошо описывает такой плазмоподобный отклик [151]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega^2 + \omega_{\tau}^2}, \qquad (9)$$

где ω – частота измерительного электромагнитного поля, ω_p – плазменная частота, ω_τ – параметр затухания, ε′(ω) – действительная часть диэлектрической проницаемости, ε_∞ - диэлектрическая проницаемость на «бесконечно высокой частоте», считаем $\varepsilon_\infty = 1$.

Наши экспериментальные и расчетные данные представлены на рис. 31. Для сравнения показан характер поведения диэлектрической проницаемости в поле и без поля.

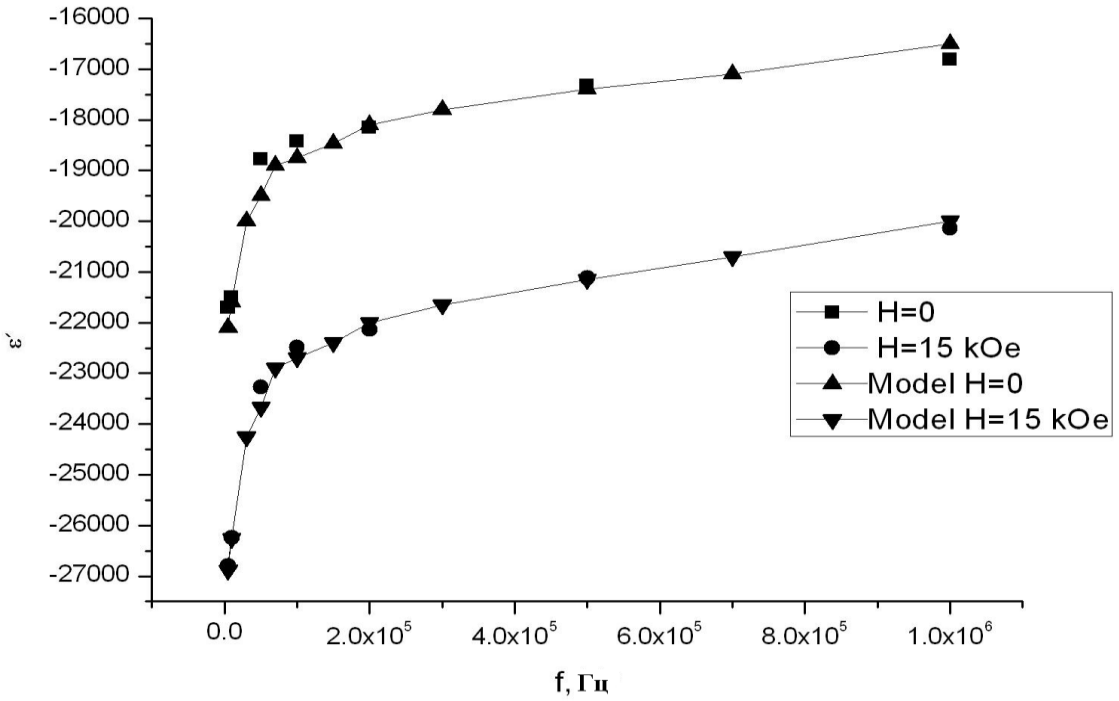


Рис. 31. Экспериментальные величины и оценки ε′ согласно (9) материала 80%LSMO/20%GeO_2 при H=0, и при H=15 кЭ [A16].

Авторы работы [146] описывают отрицательную диэлектрическую проницаемость чистого LSMO (металлическая ферромагнитная фаза) в диапазоне частот 0…1 ГГц соотношением Друде с затуханием. Для перколяционных составов дисперсные частицы металлической меди/диэлектрик авторы [147] показали наличие плазмоподобного характера диэлектрической дисперсии вплоть до частот 10 ГГц. Для композитных составов на основе дисперсных металлических частиц железа, никеля и диэлектрической фазы, авторы [148, 149] получили близкие результаты для

характера частотного поведения действительной части диэлектрической проницаемости. Однако, как отмечают авторы [150], широко используемое приближение эффективной среды вблизи порога перколяции затруднено, но модель Друде хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Расчет по модели Друде (9) поведения действительной части диэлектрической проницаемости позволил определить величины плазменной частоты и параметра затухания в случае состава 80%LSMO/20%GeO_2: ω_p= $1.28\cdot10^8$ rad/s (при H=0), ω_p= $1.41\cdot10^8$ rad/s (в поле 15 кЭ), ω_τ изменяется в зависимости от частоты от $6.85\cdot10^5$ rad/s и до $9.3\cdot10^5$ rad/s, для высоких и низких частот соответственно. Как видно, параметры затухания для разных частот различны. Однако, для плазмы это известно, как отмечается В.Л. Гинзбургом в работе [151], на параметр затухания оказывает влияние частота внешнего поля. Отметим, что относительная ошибка модели Друде в наших случаях, по сравнению с экспериментом, невелика, порядка 5 %. В нашем случае плазменная частота рассчитывается так же, как описано в работах [145-151]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{eff} e^2}{m_{eff} \varepsilon_0}} \ , \qquad (10)$$

где n_{eff} – число носителей заряда на единицу объема, m_{eff} – эффективная масса электрона, e – 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 (9). Тогда в этом случае, согласно соотношению (9), отношение ε(0)/ε(H) равно отношению $(\omega_p(0))^2 / (\omega_p(H))^2$ для определенной внешней частоты. Однако, используя (10), 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: R(H)/R(0). Таким образом, должно выполняться равенство: ε(0)/ε(H) = R(H)/R(0). Действительно, рассмотрим один из примеров. В нем экспериментальные

значения такие: R(в поле H=15 кЭ) = 4.46 Ом, а R(в отсутствии поля, H=0) = 5.17 Ом. Получаем: R(H)/R(0) ~ ε(0)/ε(H) ~ 0.83 - 0.86. Измерительная частота 1 MHz. Выполнение таких соотношений для серии экспериментов показало, что для оценки диэлектрического отклика с отрицательным знаком керамических магниторезистивных материалов применение соотношения (9) вполне допустимо.

Наиболее интересные зависимости о влиянии величин напряженности поля и частот на ε′ показаны на рис. 32.

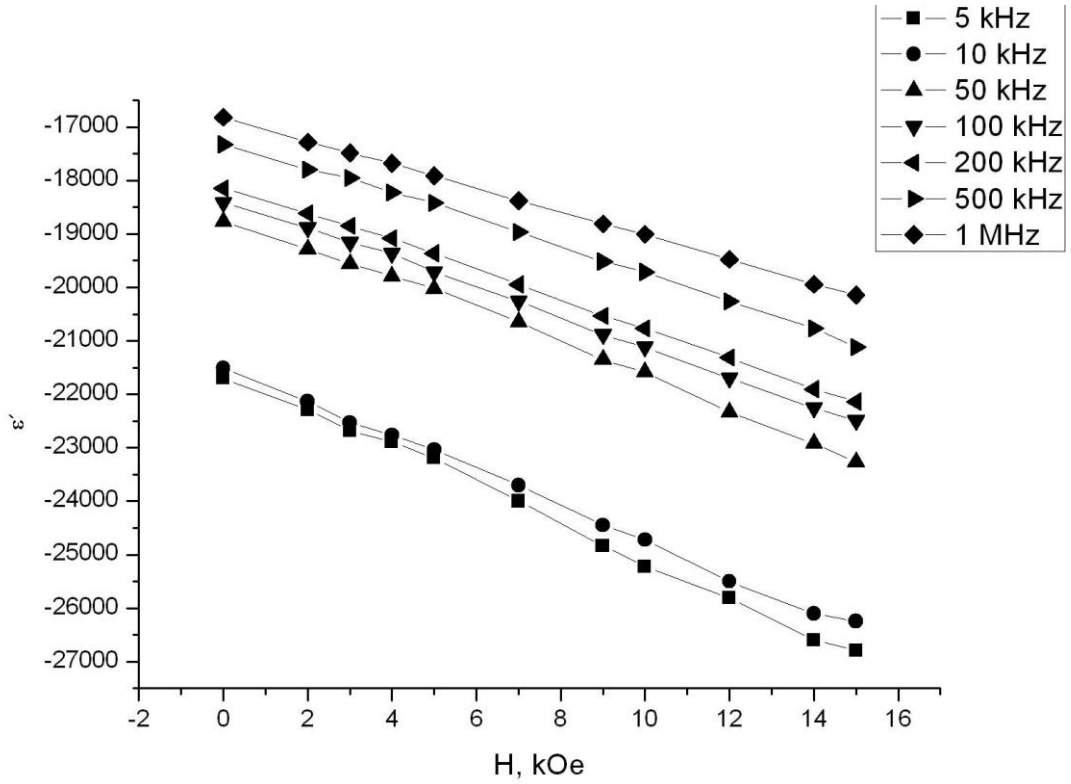


Рис. 32. Изменения диэлектрической проницаемости в пространстве магнитных полей и частот [A16].

Как видно из картины рисунка 32, поведение ε′(H) имеет линейный вид. Это соответствует результатам нашей статьи [A2], где показано, что электрическое сопротивление материалов 80%LSMO/20%GeO_2 имеет линейную функциональную зависимость в исследованном диапазоне напряженности магнитного поля. Итак, существует наблюдаемая связь магнитного поля с диэлектрической проницаемостью магниторезистивных

составов 80%LSMO/20%GeO_2, которая легко может быть объяснена их плазмоподобной реакцией. Поэтому такие эффекты в магниторезистивных перколяционных составах вполне можно считать магнитодиэлектрическими эффектами, MD. По всей видимости, величины MD для поликристаллических керамик типа 80%LSMO/20%GeO_2 могут зависеть от частоты внешнего поля. Действительно, некоторое частотное влияние на магнитодиэлектрический коэффициент материала 80%LSMO/20%GeO_2 можно видеть на рис. 33.

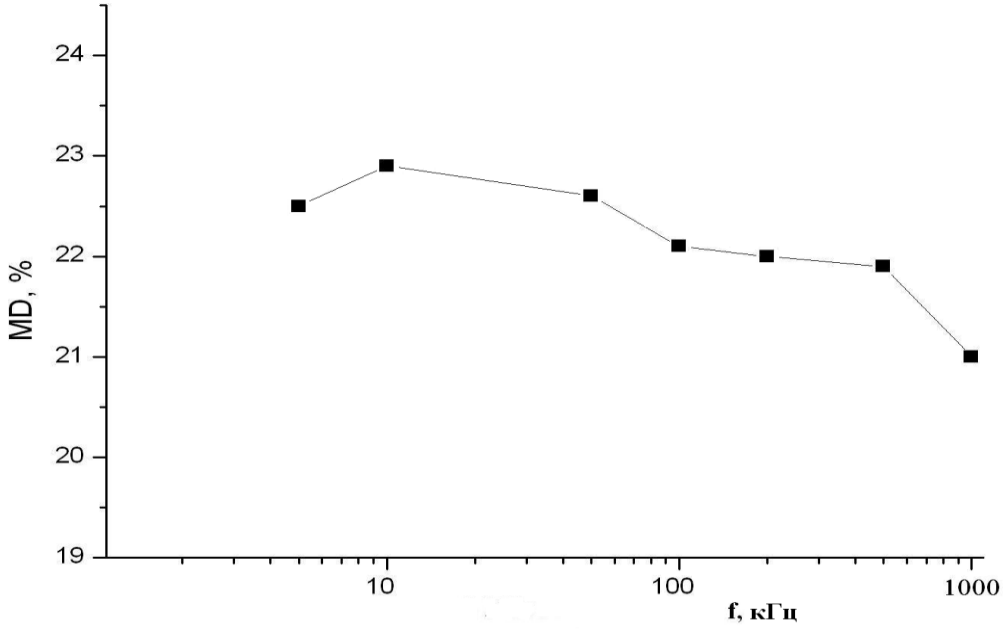


Рис. 33. Зависимость величины магнитодиэлектрического коэффициента от измерительной частоты при 15 кЭ [A16].

С увеличением частоты измерительного поля величины MD эффекта уменьшаются, особенно в области 1 МГц, что может быть связано с проявлением скин-эффекта, уменьшением глубины проникновения электрического поля в образец.

Таким образом, в нашей работе предложен новый взгляд на магнитодиэлектрические свойства неупорядоченных материалов, магниторезистивных керамических композитов LSMO/I, где I – диэлектрическая матрица [A15-A18]. При этом, также как и в случае идеи Г. Каталана [128], магнитодиэлектрический отклик обусловлен

магниторезистивным эффектом. В нашем случае магниторезистивный эффект проявляется из-за межгранульного спин-зависимого туннелирования в составах LSMO/I вблизи порога перколяции. Диэлектрический отклик имеет отрицательный знак. Однако эффект Максвелла-Вагнера при этом подавлен высокой проводимостью составов, в отличие от модели Г. Каталана, хотя композиты и имеют существенно неоднородную микроструктуру, и, как следствие, возможно накопление нескомпенсированных зарядов на границах раздела сред с разной проводимостью [142-144, A19-A22].

Также, в отличие от модели Г. Каталана, для композитов $80\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/20\%GeO_2$ зависимости ε′′ и tgδ от частоты, как и ε′, не имеют каких-либо экстремумов, особенностей, обычно характерных для эффекта Максвелла-Вагнера [142-144], рис. 34.

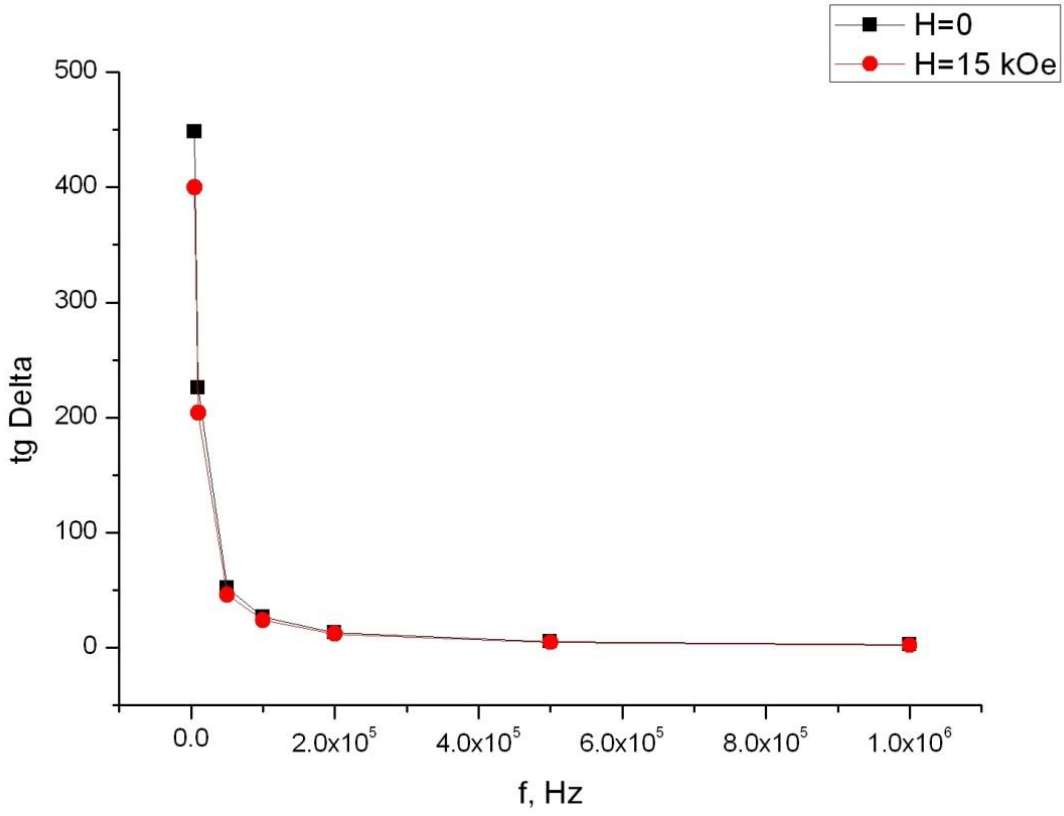


Рис. 34. Экспериментальная частотная зависимость tgδ в магнитном поле и без него.

Если судить по нашим экспериментальным данным, отклик Друде для исследуемых композитов значительно превалирует над эффектом Максвелла-

Вагнера. Этот факт объясняется электрическими особенностями образцов, находящихся вблизи порога протекания достаточно высокой проводимостью сетки, состоящей из кристаллитов LSMO в образцах.

Итак, в силу магниторезистивности и высокой проводимости (порядка 10 См) перколяционные составы 80%LSMO/20%GeO_2 позволяют управлять своим отрицательным диэлектрическим откликом с помощью постоянного магнитного поля. Такой отклик хорошо описывается известным соотношением Друде (9) в исследованном диапазоне частот. Возрастание плотности носителей при появлении постоянного магнитного поля приводит к увеличению абсолютных значений ε′. Величина MD в синтезированных керамических составах достигает 23 % в магнитном поле 15 кЭ.

По-видимому, такой эффект может иметь место во многих магниторезистивных материалах, имеющих высокую проводимость. Для проверки этой гипотезы, мы использовали синтезированные ранее магниторезистивные керамические составы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) - пирофосфат лития, $Li_4P_2O_7$ [A2, A18]. Электрические свойства этих композитов вблизи порога протекания 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ аналогичны свойствам наших материалов 80%LSMO/20%GeO_2. В нашей работе [A2] подробно описана методика изготовления двухфазных составов LSMO/$Li_4P_2O_7$. Диаметр образцов составил 8-10 мм, высота 2 мм. Для исследования свойств композиционных составов 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ применены измерители иммитанса HIOKI 3270 и E7-20.

Влияние постоянного внешнего магнитного поля, напряженность до 15 кЭ на диэлектрический отклик таких образцов было изучено в диапазоне измерительных частот 1…1000 кГц, рис. 35.

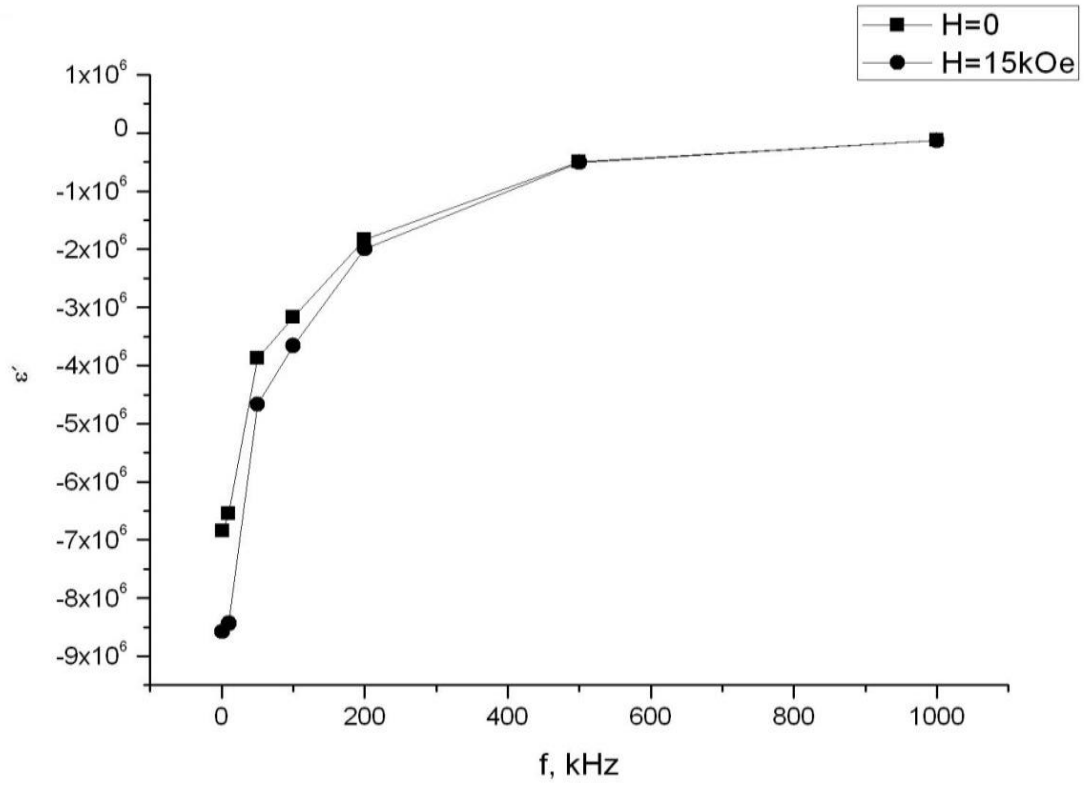


Рис. 35. Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости композита 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ от измерительной частоты при H=0 и при H=15 кЭ, [A18].

В результате моделирования согласно (9), экспериментальной зависимости ε′(ω) для образца 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ получены следующие оценочные 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_τ находится в интервале от $9.42 \cdot 10^5$ рад/с до $4.27 \cdot 10^6$ рад/с для областей низких и высоких частот соответственно. Следует отметить повышенное значение частот затухания для композита 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ по сравнению с соответствующими частотами для состава 80%($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$)/20%GeO_2. Поскольку в составе 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ имеются высокоподвижные Li^+, поэтому образцы имеют увеличенную степень затухания.

Как влияет магнитное поле на диэлектрическую проницаемость композита 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ можно видеть на рис. 36.

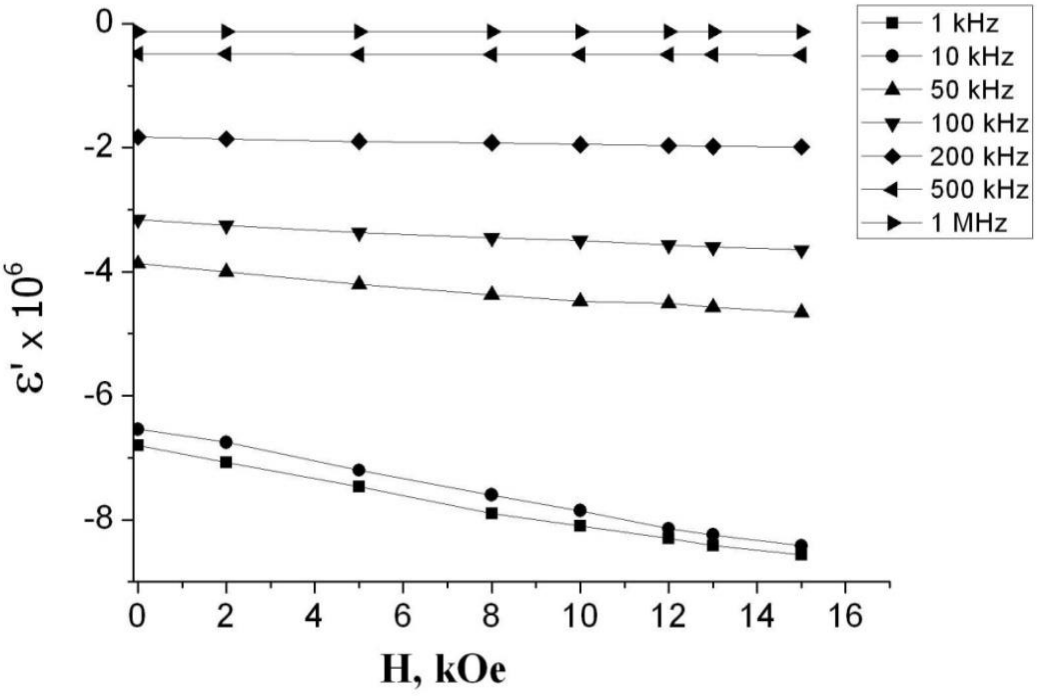


Рис. 36. Линейные зависимости ε′(H) для 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ при частотах до 1 МГц [A18].

Такой характер ε′(H) для 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$, как и для 80%$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/20%GeO_2, что согласуется с данными работы [A2], в которой отмечается, что проводимость образцов 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ растет линейно в пределах значений напряженности магнитного поля до 15 кЭ. Экспериментальные данные по возрастанию электрической проводимости связаны, естественно, с ростом концентрации носителей заряда.

Изменения коэффициента MD материалов 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ вследствие увеличения частоты имеют более резкий характер, чем зависимости MD(f) материалов 80%LSMO/20%GeO_2. Это отражено на рис. 37.

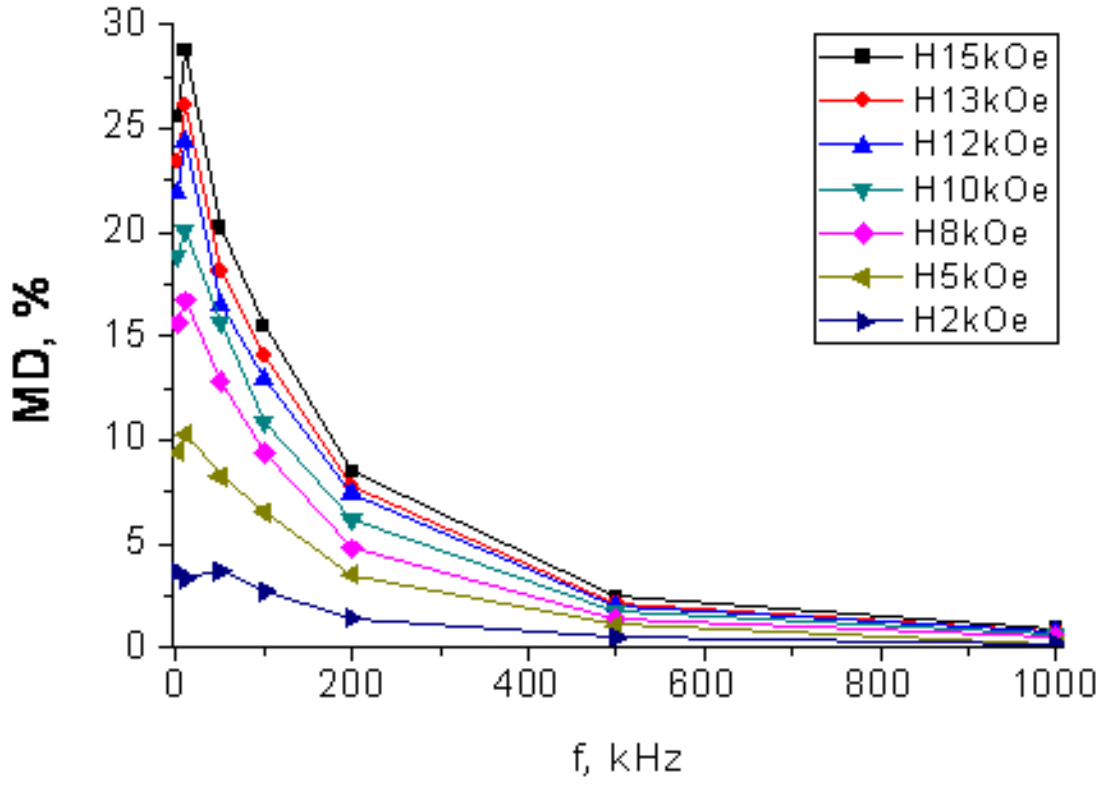


Рис. 37. Влияние частот и магнитного поля на величину MD материала 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$. [A18].

Отметим, что быстрое уменьшение магнитодиэлектрического коэффициента в этом случае можно связано с микроструктурой образцов 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ и движением ионов лития в окружающем гранулы LSMO катодном материале $Li_4P_2O_7$, что подтверждается несколько более высокими частотами затухания по сравнению с материалом 80%LSMO/20%GeO_2 (9.42рад/с и $6.85 \cdot 10^5$ соответственно). Однако наивысшее величина MD для 85%LSMO/15%$Li_4P_2O_7$ немного больше, чем у 80%LSMO/20%GeO_2 и составляет 28 % на частоте 10 кГц.

Выводы раздела.

В нашей работе предложен новый взгляд на магнитодиэлектрические свойства неупорядоченных материалов, магниторезистивных керамических композитов LSMO/I, где I – диэлектрическая матрица. При этом магнитодиэлектрический отклик обусловлен высокой проводимостью материала и магниторезистивным эффектом. В нашем случае

магниторезистивный эффект проявляется из-за межгранульного спин-зависимого туннелирования в составах LSMO/I вблизи порога перколяции. При частотах ниже плазменной такие вещества имеют отрицательную диэлектрическую проницаемость, на которую влияет внешнее магнитное поле.

Почти несомненно, что магниторезистивные материалы аналогичного типа, как с отрицательной так и положительной магниторезистивностью, также будут иметь магнитодиэлектрический отклик. Однако этот вопрос еще ждет своего изучения.

Таким образом, изучены составы, изменяющие диэлектрическую проницаемость в магнитном поле на частотах, обычно используемых на практике 1-1000 кГц, что составляет содержание второго научного положения.

Раздел 4. Магниторезистивные свойства и несобственная пьезорезистивность композитов на основе LSMO 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 пьезоэффект, [152, 153]. Прямой пьезоэффект представляет собой появление электрических зарядов в поляризованных составах при их деформации. Обратный пьезоэффект – появление деформации в образцах при приложении электрического поля. Для регистрации сигналов 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 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] при соотношении проводящей и диэлектрической упругой фазы невдалеке от порога протекания. В качестве упругой фазы исследователи используют органические составы разного рода, а вторая фаза – графит, или дисперсные частицы металлов [157-160]. Активно проводятся исследования также и магнитореологических эластомеров, композитов, где наполнителем органической матрицы служат ферромагнитные нано- и микрочастицы [155-164]. Во внешнем магнитном поле изменяются электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость и упругие свойства таких эластомеров. Композиты на основе органической матрицы и магнитных частиц могут найти весьма широкое применение, от магнитных и сейсмических датчиков, конверсии механической энергии до тактильных сенсоров роботов и искусственных мышц [158-160].

Важно заметить, что датчикам деформации, работающие на принципе несобственного эффекта изменения электрического сопротивления не нужны непростые преобразователи, но лишь измерители электрического сопротивления. В эпоху многофункциональных материалов, естественно, возникает вопрос о возможности синтеза материалов, имеющих как пьезорезистивные свойства, так и магниторезистивные.

В отличие от использованных ранее магнитожестких (в большинстве работ) ферромагнитных наполнителей органического филлера в нашей работе использован манганит LSMO, имеющий очень малое коэрцитивное поле и высокую спиновую поляризацию электронов [28, 42, 48, A19].

4.2. Пьезорезистивные и магниторезистивные свойства композитов LSMO/LDPE.

В двухфазных композитах ферромагнетик/диэлектрик могут проявляться эффекты перколяции – сильного изменения электрических и магнитных свойств [15, 24]. При этом наблюдается наибольшие значения магниторезистивности [15, 24, A1-A13]. Авторы таких работ используют

помимо ферромагнитных и неорганических соединений и органические [165-169]. Имеются некоторые преимущества таких материалов с органическим филлером. Например, уменьшаются диффузионные процессы, при низких температурах подавлены твердохимические реакции, обычные для традиционного твердофазного синтеза. Ранее исследователи синтезировали композиты типа Манганит/Органика [165-169]. В качестве органической матрицы для 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 [165]. В других работах использованы полиметиметакрилат, полипарафенилен и эпоксидные соединения для создания туннельных слоев в композитах [166-169]. Нами было использовано, вероятно, самое распространенное органическое соединение – полиэтилен, точнее полиэтилен низкой плотности, LDPE– low-density polyethylene, [A19]. В нашей работе впервые синтезированы и изучены пьезорезистивные, а также магниторезистивные свойства композитных материалов состава (100%-x)LSMO/x%LDPE при x = 7, 8, 9, 12, 15, 17, 18, 22 %. Физические и химические свойства полиэтилена хорошо известны [170]. Это и хорошие упругие свойства, дешевизна, стабильность физических свойств.

Технология приготовления композитов достаточно проста. Несколько десятков слоев LDPE, чередующихся с порошковым манганитом LSMO, формовались при давлении в 1 ГПа. Вместе с электродами (алюминий, медь), а также с добавкой слабого растворителя полиэтилена (бензина), образец синтезировался при 170 °C в течение 60 минут. Физические свойства приготовленных таким способом композитов обладают хорошей степенью повторяемости.

Образцы исследованы различными методами: оптической и электронной микроскопии (JEOL-JSM 6390LA), рентгеновской дифракции (ДРОН-3М и ARL-X’TRA), и с помощью ИК-спектроскопия (Фурье-инфракрасный спектрометр ФСМ-1202) в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$, с разрешением 4 $см^{-1}$.

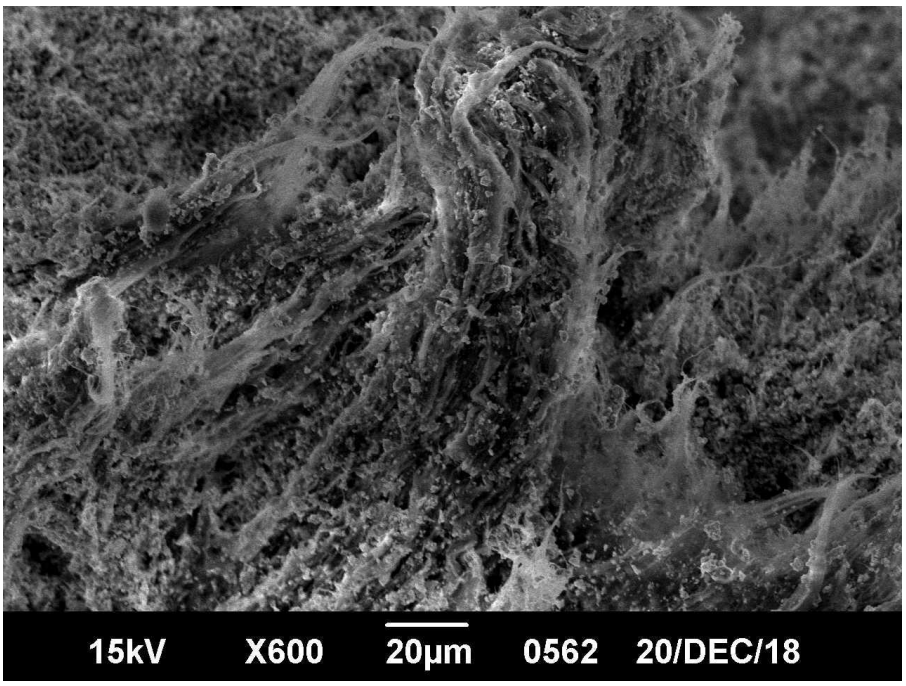
Измерения электрического сопротивления серии образцов в зависимости от одноосного механического давления проведены двухэлектродным методом на калиброванной установке с точностью 0.5 кПа.



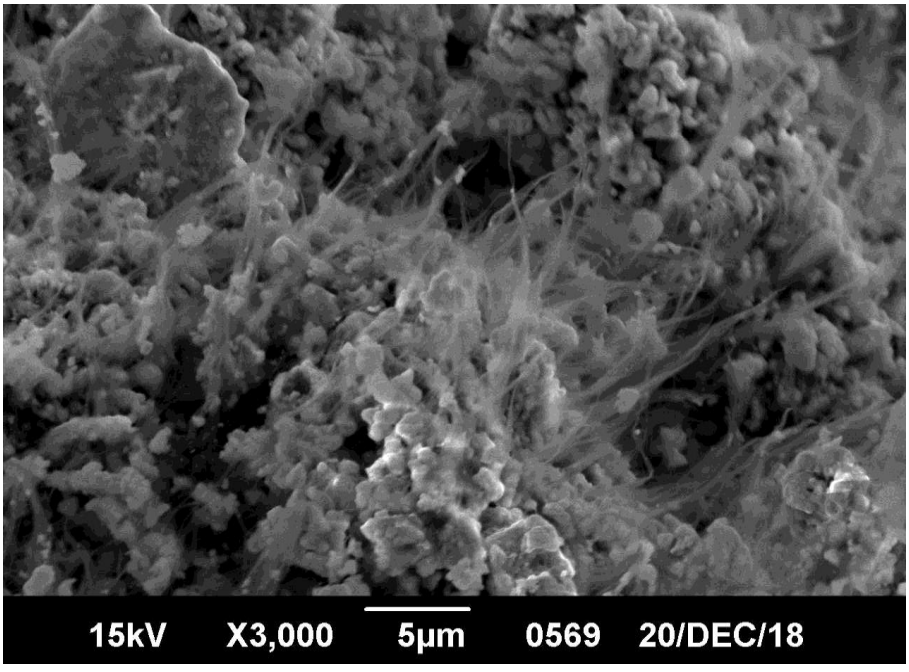
Рис. 38. Экспериментальная установка, откалиброванная по давлению и позволяющая измерять электрическое сопротивление.

Электрическое сопротивление измерялось вдоль давления по вертикали. Магниторезистивные свойства исследованы по описанной ранее методике, [A1-A3, A19]. Определение 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. Такой эффект показывает, что наши образцы имеют электронный тип проводимости. Поскольку сопротивление при этом уменьшалось, то характер проводимости может быть отнесен к полупроводниковому.

Интересна микроструктура синтезированных образцов. Микрофотографии сколов одного из образцов показаны на рис. 39 (a, b). Микроструктура образца пористая, однако, по микроснимкам определить величину пористости «K» затруднительно.



a)



b)

Рис. 39, a, b. SEM-снимки поверхности скола композита 88%LSMO/12%LDPE при различном увеличении. Можно видеть

микроскопические агломераты нитей мономеров полиэтилена, напоминающие фрактальные структуры [A25].

Средний размер гранул манганита, как это определено микроскопией в отраженных электронах, составил 2 мкм.

Объемная пористость K образцов рассчитана согласно выражению:

$$K = \frac{V_R - V_C}{V_C} \cdot 100\% \qquad (11)$$

где V_R – объем синтезированной таблетки, V_C – вычисленный объем таблетки согласно известным данным плотности: манганита (6.43 г/см^3) и полиэтилена (0.92 г/см^3). Задача определения масс полиэтилена и манганита решалась следующим образом. Поскольку полиэтилен почти полностью выгорает при температурах порядка 700 ºC, а манганит LSMO стабилен после такого воздействия, то для определения массы LSMO в образцах LSMO/LDPE мы использовали метод озоления при температуре 700 ºC в течение одного часа. Величина K, рассчитанная по (11), для образцов была порядка 10 %. Использованный нами полиэтилен низкой плотности, согласно рентгеновской дифракции, характеризуется следующими значениями параметров ячейки, объема ее, размерами областей совершенства, близкими к литературным и показанными в таблице 4.

Таблица 4. Структурные характеристики полиэтилена LDPE.

Фаза	Группа симметрии	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	*hkl*	*2θ* , град	β, град	*D*, Å	Степень кристалличности, %
LDPE	*Pnam*	7.5720	5.0026	2.5606	97.2	110	21.27	0.82	103	55
						200	23.50	1.05	81	
						Среднее *D*			92	

Фрагмент рентгенограммы полиэтилена показан на рис. 40.

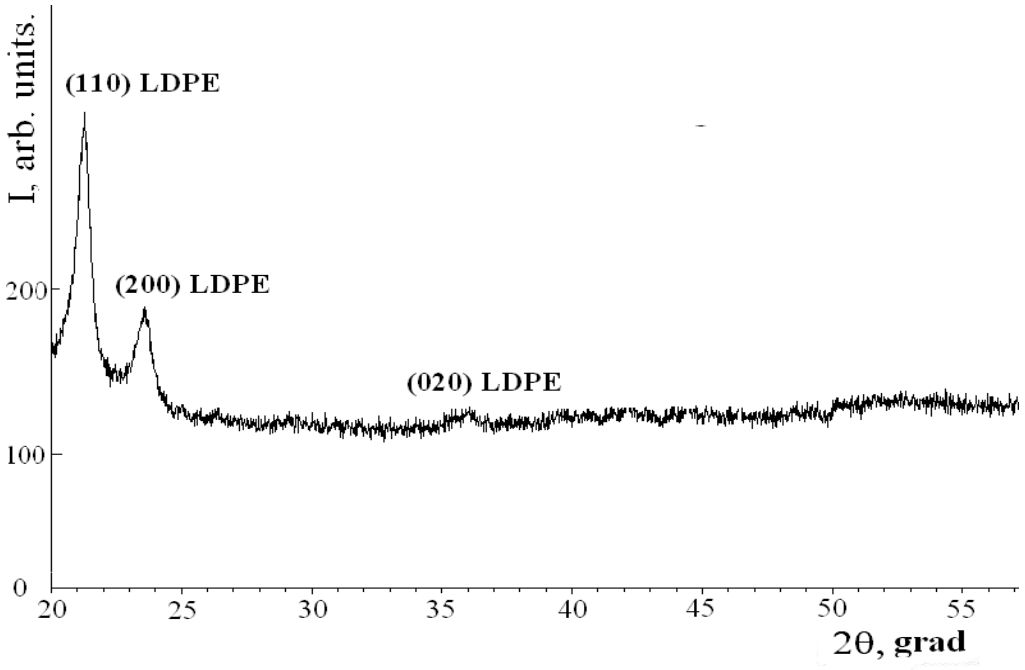


Рис. 40. Фрагмент рентгенограммы использованного нами полиэтилена.

Средний размер областей когерентного рассеяния D по отражениям (110) и (200) вычислен по формуле Селякова-Шеррера:

$$D = \lambda / \beta \cos \theta \qquad (12),$$

где λ – длина волны падающего излучения, β – полуширина рентгеновского дифракционного отражения, θ – угол дифракции, в нашем случае использования метода Брегга-Брентано, θ соответствует углу поворота образца, или половине угла поворота счетчика.

Рентгеноструктурный анализ, а также инфракрасная спектроскопия (ИК) наших образцов показал наличие в синтезированных материалах $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, группа симметрии $R\bar{3}c$, параметры ячейки: a = 5.4797 Å и c = 13.5608 Å, и до 3% массовых компонентов синтеза - La_2O_3 (L) и Mn_2O_3 (M), рис. 41, 42. Спектр ИК наших образцов, в отличие от рентгеновской дифракции, где полосы полиэтилена видны слабо и частично наложены на отражения манганита, показал достаточно ясные пики полиэтилена на соответствующих частотах. Оценка размеров областей когерентного рассеяния для LSMO методом Шеррера показала, что они имеют размеры порядка 120 нм.

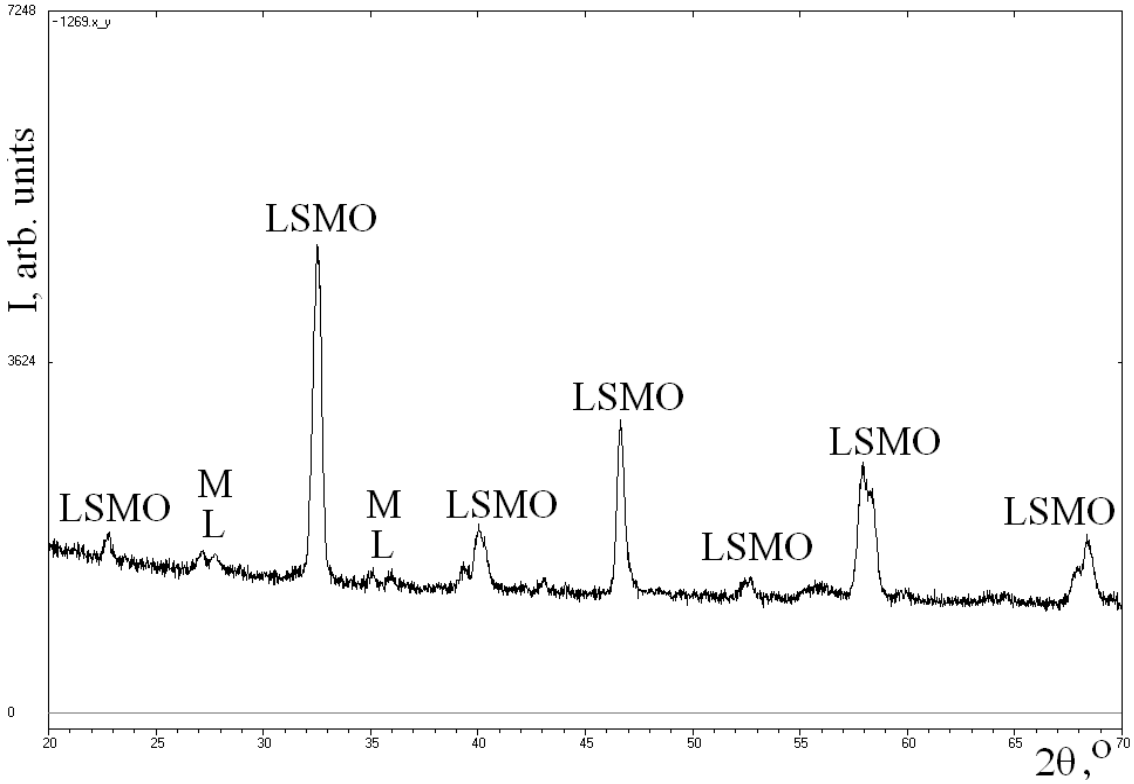


Рис. 41. Вид рентгеновской дифракционной картины 88%LSMO/12%LDPE [A25].

ИК-спектр материала 88%LSMO/12%LDPE имеет полосы, свойственные и манганиту и полиэтилену, рис. 42.

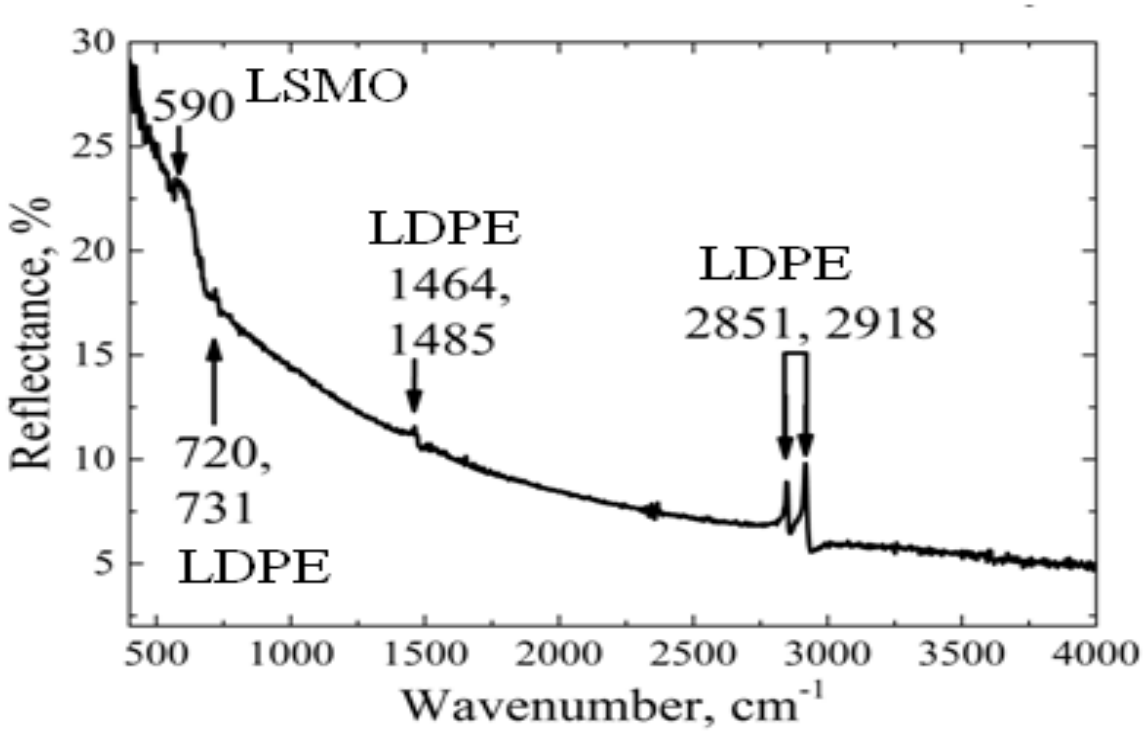
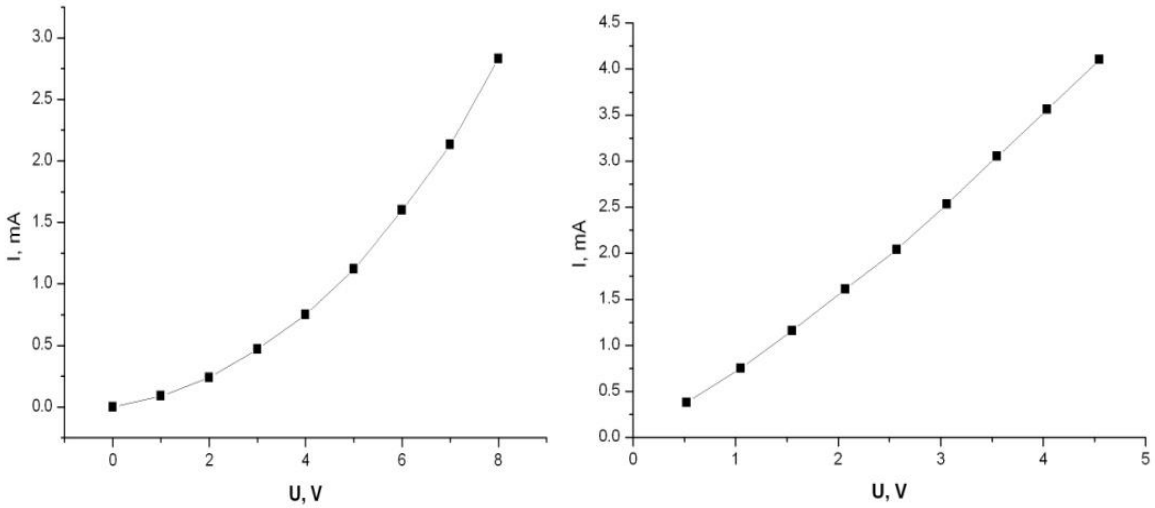


Рис. 42. Линии полиэтилена и манганита в инфракрасном спектре материала 88%LSMO/12%LDPE [A25].

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 - 1464 и 1485 $см^{-1}$.

Согласно многочисленным литературным данным, наличие перколяции не определяется лишь концентрационными соотношениями. Здесь играют роль многие факторы, не всегда четко определенные, например, форма гранул, способы синтеза и другие. В наших экспериментах по синтезу композитов LSMO/LDPE при уменьшении в них относительного содержания манганита их проводимость уменьшается. Особенно резкое изменение проводимости происходит вблизи концентрации полиэтилена около 13-15 %. Интересны ВАХ некоторых составов вблизи порога протекания, рис. 43a и 43b. По-видимому, наличие значительного числа туннельных барьеров в системе проводник-диэлектрик, как считают многие авторы [88-90], приводит в нелинейному виду ВАХ для образца 88%LSMO/12%LDPE. При дальнейшем росте концентрации полиэтилена – число таких контактов уменьшается. Не случайно наилучшие результаты по магниторезистивности показали образцы 88%LSMO/12%LDPE.



a) b)

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

Иные составы LSMO/LDPE с концентрациями вдалеке от порога протекания, проявляют линейные ВАХ, близкие к варианту (b).

Величина пьезорезистивности PR может быть оценена согласно выражению:

$$PR = \frac{R_0 - R_p}{R_0} \cdot 100\% \quad , \qquad (13)$$

где R_0 – электрическое сопротивление образца без приложенного внешнего давления, R_p – значение электрического сопротивления под давлением P. Пьезорезистивность материалов LSMO/LDPE возрастает с увеличением содержания «C» полиэтилена до 14-15 % и далее уменьшается, рис. 44.

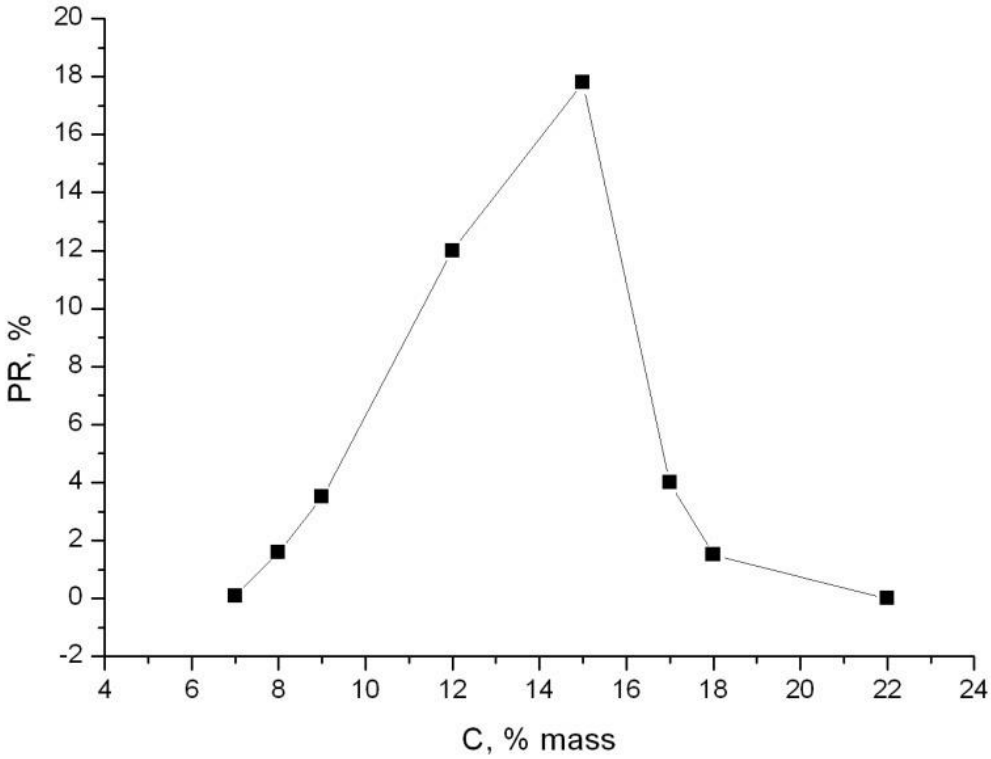


Рис. 44. Влияние содержания полиэтилена в материалах LSMO/LDPE на их пьезорезистивность [A19].

Таким образом, наилучшие результаты по величине PR показывают образцы 85%LSMO/15%LDPE. На рис. 45 можно видеть типичную зависимость электрического сопротивления одного из образцов вблизи порога протекания от приложенного давления.

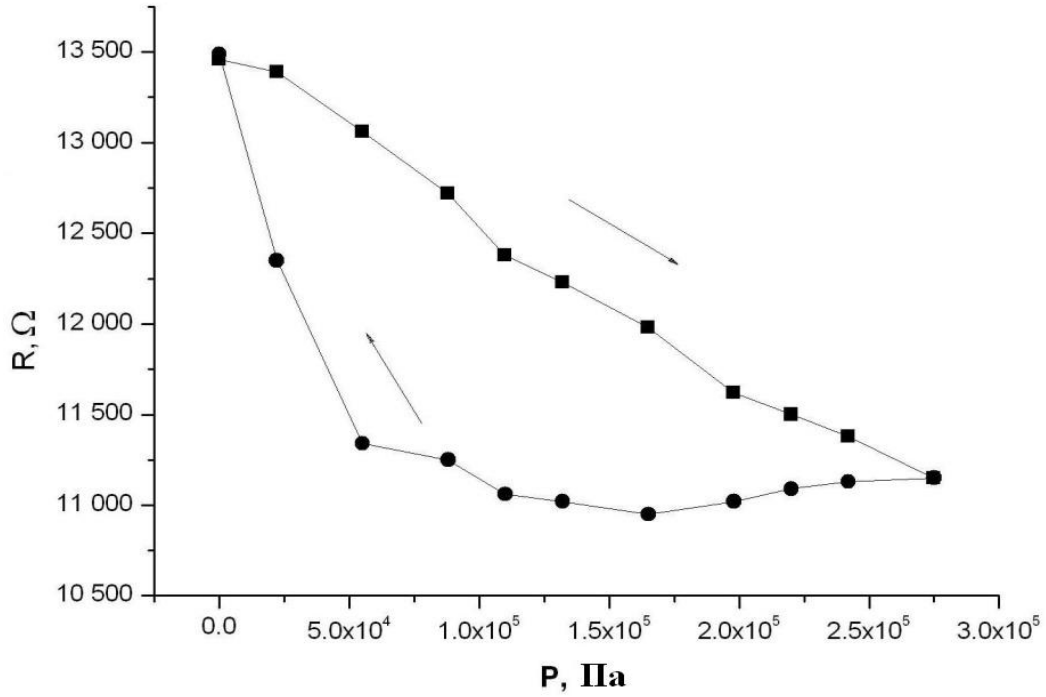


Рис. 45. Влияние приложенного на установке давления на сопротивление 85%LSMO/15%LDPE. Показан прямой и обратный ход [A19].

В перколяционном образце 85%LSMO/15%LDPE расстояние между проводящими гранулами LSMO невелико. Учитывая деформацию полиэтилена при сжатии композита, можно считать, что гранулы манганита сближаются и как следствие, падает электрическое сопротивление.

Влияние давления на сопротивление композита (рис. 45) является гистерезисным, несмотря на значительное время выдержки измерения при определенном давлении. Ясно, что любая органика, в том числе и полиэтилен, имеет механическую релаксацию. Поэтому, опираясь на результаты работы [154], и аналогичных, мы выбрали время выдержки для измерения сопротивления в каждой точке 100 секунд. Оценка чувствительности материала типа 85%LSMO/15%LDPE в изученном интервале давлений дает величину порядка 8.40 мОм/Па. Под внешним давлением $P=2.7\cdot10^5$ Па сопротивление материала 85%LSMO/15%LDPE падает на 17 %.

Следует отметить, что вольт-амперные характеристики имеют некоторое различие под давлением и без него, рис. 46.

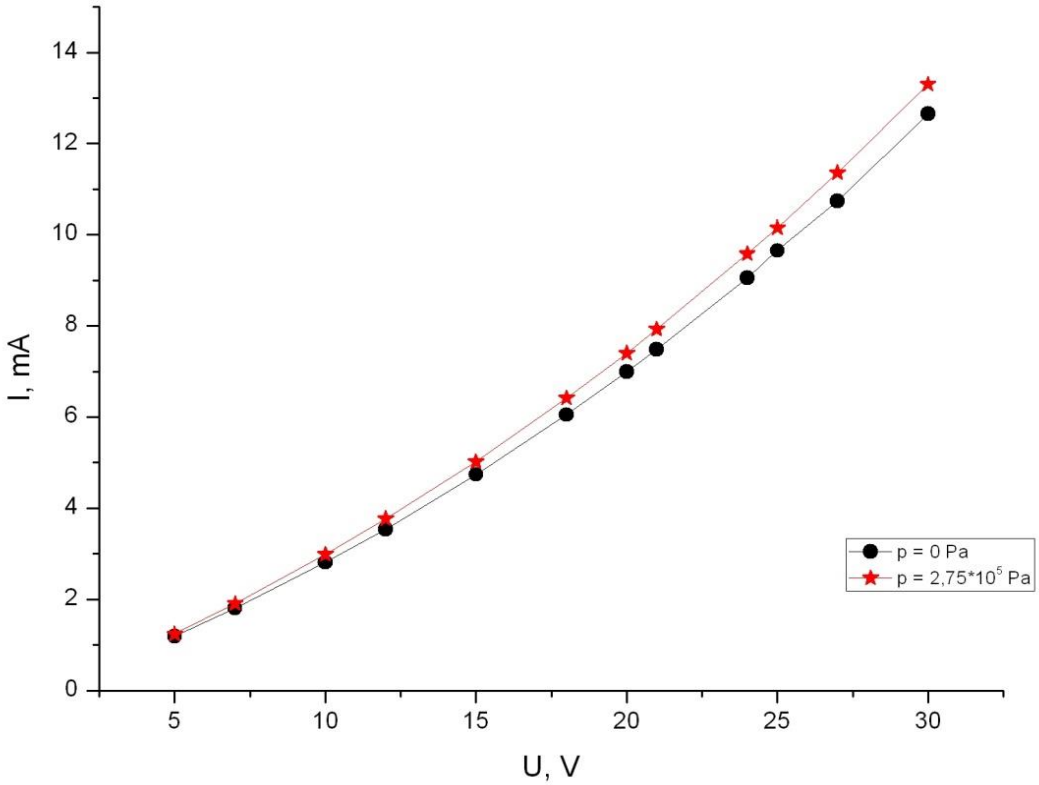


Рис. 46. Вольт-амперные характеристики композита 88%LSMO/12%LDPE в свободном состоянии и под действием одноосного давления 275 кПа.

Зависимости тока от напряжения описываются соотношениями без давления: $I_0 = 0.17 \cdot U^{1.26}$, и при воздействии одноосного давления 275 кПа: $I_H = 0.17 \cdot U^{1.29}$. Под воздействием давления наблюдается увеличение степени нелинейности вольт-амперной характеристики, что связано с появлением дополнительных туннельных барьеров при деформации полиэтиленовой матрицы. Это различие согласуется с идеей уменьшения расстояния между проводящими частицами LSMO. Можно отметить, что увеличение степени нелинейности ВАХ наблюдается также в постоянном магнитном поле для магниторезистивной керамики LSMO в различных работах [А14, 88-90].

В магнитных полях до 15 кЭ с целью определения магниторезистивности были изучены составы LSMO/LDPE. Наилучшие результаты показал композит вблизи порога протекания 88%LSMO/12%LDPE, рис. 47.

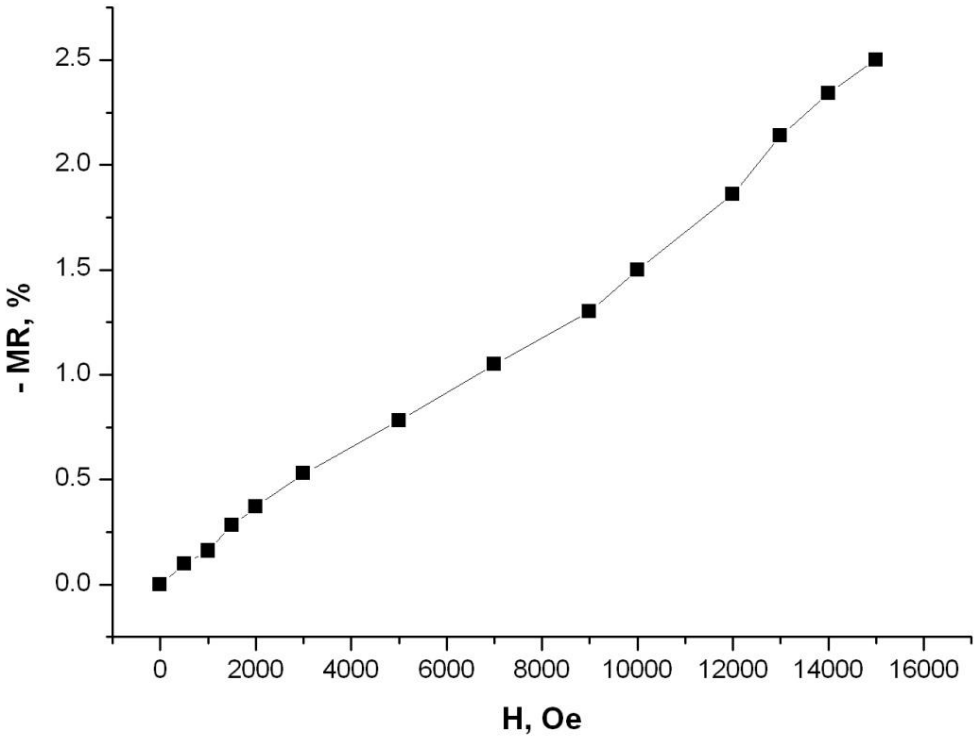


Рис. 47. Магниторезистивность композита 88%LSMO/12%LDPE в магнитном поле до 15 кЭ.

Следует отметить достаточную простоту синтеза эластичных материалов LSMO/LDPE. Величины магниторезистивности в таких составах вполне сравнимы с данными, приведенными в работах [165-167]. Однако, для органического филлера с манганитом LSMO величины MR не достигают значений MR керамики на основе LSMO, [A1, A2]. Также, несмотря на пластичность синтезированных в работах материалов [165-167], авторы не исследовали их в качестве пьезорезистивных материалов. В наших экспериментах наилучшие результаты магниторезистивности проявил состав 88%LSMO/12%LDPE со значениями MR= 2% при 15 кЭ. Зависимость MR(H) имеет линейный вид.

Следует отметить почти полное отсутствие гистерезиса магниторезистивных свойств приготовленных нами образцов, рис. 47, в отличие от работ [162, 163]. Например, в работе [162] авторы синтезировали магнитореологические композиты, обладающие магниторезистивностью и

пьезорезистивностью. Механизм магниторезистивности таких композитов основан на выстраивании цепочек проводящих частиц в полужидкой матрице (силикон) вдоль прикладываемого внешнего постоянного магнитного поля. Изменение сопротивления в поле 300 Эрстед 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, следует отметить, что в этих работах о свойствах магнитоэластомеров, приготовленных на основе магнитожестких порошковых сплавов Fe-Ni и Fe-Nd-B в эластичную матрицу, магниторезистивные и пьезорезистивные свойства таких композитов имеют значительный гистерезис [162-164].

Выводы раздела.

Эффекты несобственной пьезорезистивности, а также туннельной магниторезистивности были обнаружены у синтезированных нами материалов на полимерной основе. В качестве эластичного материала, который в некотором диапазоне давлений имел обратимую деформацию, был выбран полиэтилен низкой плотности. Проводящий компонент таких составов – это манганит, имеющий удельное сопротивление, сильно отличающееся от полиэтилена, различие достигает 20 порядков. Для ферромагнетика $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) удельное сопротивление порядка 10^{-5} Ом·м [24], полиэтилена – 10^{14} - 10^{15} Ом·м. Для исследования на проявление магниторезистивных и пьезорезистивных свойств были синтезированы серии пластичных материалов LSMO/LDPE с содержанием полиэтилена 7, 8, 9, 12, 15, 17, 18, 22 %. Для проведения процесса синтеза разработана оригинальная схема его проведения под небольшим давлением (50 МПа), в среде слабого растворителя - легких углеводородов, (бензина), и особой температурой (170 °С), позволяющей избежать окисления полимера в атмосфере. Степень неоднородности, 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 порядка 13-15 %. Наилучшие значения PR показал состав 85%LSMO/(15%LDPE) для внешнего давления 270 кПа, при средней чувствительности порядка 8.40 мОм/Па. Магниторезистивные свойства ярче всего проявились у композиции 88%LSMO/(12%LDPE). В полях при 15 кЭ их MR имеет значение 2 %.

Таким образом, простые полимерные составы типа LSMO/LDPE с определенным соотношением компонентов вполне могут играть роль сенсоров как давления, так и наличия магнитных полей.

Изложенное в 4-м разделе составляет содержание 3-го научного положения.

Раздел 5. Проявление в неупорядоченных диэлектрических материалах $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) и $SrFe_{12}O_{19}$ (SFO) отрицательного значения диэлектрической проницаемости в области низких частот 10^{-1} – 10^{-3} Гц.

5.1. Высокая диэлектрическая проницаемость и низкочастотный диэлектрический отклик CCTO и SFO.

Соединения со структурой перовскита при простоте атомной структуры отличаются чрезвычайным многообразием физических свойств. Так, уже более полувека известны многочисленные вариации композитов и твердых растворов с сегнетоэлектрической керамикой. Высокая диэлектрическая проницаемость ε′ таких материалов обусловлена существованием в них спонтанной поляризации. Они имеют высокие, достигающие 10^4, значения действительной части диэлектрической проницаемости при небольших диэлектрических потерях, tg δ=0.1. Высокие значения ε′ исчезают после фазового перехода в параэлектрическую фазу. Однако, несегнетоэлектрические перовскиты, не имеющие спонтанной поляризации, но проявляющие высокие, колоссальные значения диэлектрической проницаемости порядка 10^4 - 10^5 в широком диапазоне температур и частот, известны не так давно [173-188]. Одним из таких соединений является перовскит $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [173].

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 ячейки (чередование слоев атомов меди и слоев неметаллов), так и в масштабах керамики, - случайным порядком чередования гранул и межгранульных слоев, резко различающихся по проводимости, - модель «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, контакт 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]. При этом состояние отрицательной емкости проявляется в низкочастотном диапазоне диэлектрического спектра (10^{-4}…10 Гц) в интервале температур 300 K – 375 K и электрически аналогично индуктивности [A20]. Как отмечает большое число авторов, разделяющее мнение Э. Джоншера, физической причиной ОЕ в полупроводниках, скорее всего, является запаздывание выхода носителей заряда, инерциальные свойства систем барьеров Шоттки [196]. Однако, проявление ОЕ в области сверхнизких частот керамики ССТО остается неизученным.

Нами были приготовлен по твердофазной технологии ряд образцов ССТО, которые различаются длительностью нахождения при температуре синтеза 1100 ºС от трех до двадцати часов, [A20-A22]. Компоненты для синтеза: $CaCO_3$, TiO_2 и CuO. Были использованы электроды из серебра, нанесенные методом восстановления раствора нитрата серебра при температуре 700 ºС. 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, группа № 204, параметр ячейки a=7.392(3) Å с точностью до 0.003 Å, что близко к литературным данным [173].

Исследование атомной структуры образцов ССТО, различающихся только длительностью отжига – 3 часа и 20 часов, позволило выявить некоторые различия в параметрах ячейки ССТО и в полуширинах отражений. На рис. 48 показан фрагмент рентгенограммы образца, при продолжительности воздействия температуры 1100 °С три часа.

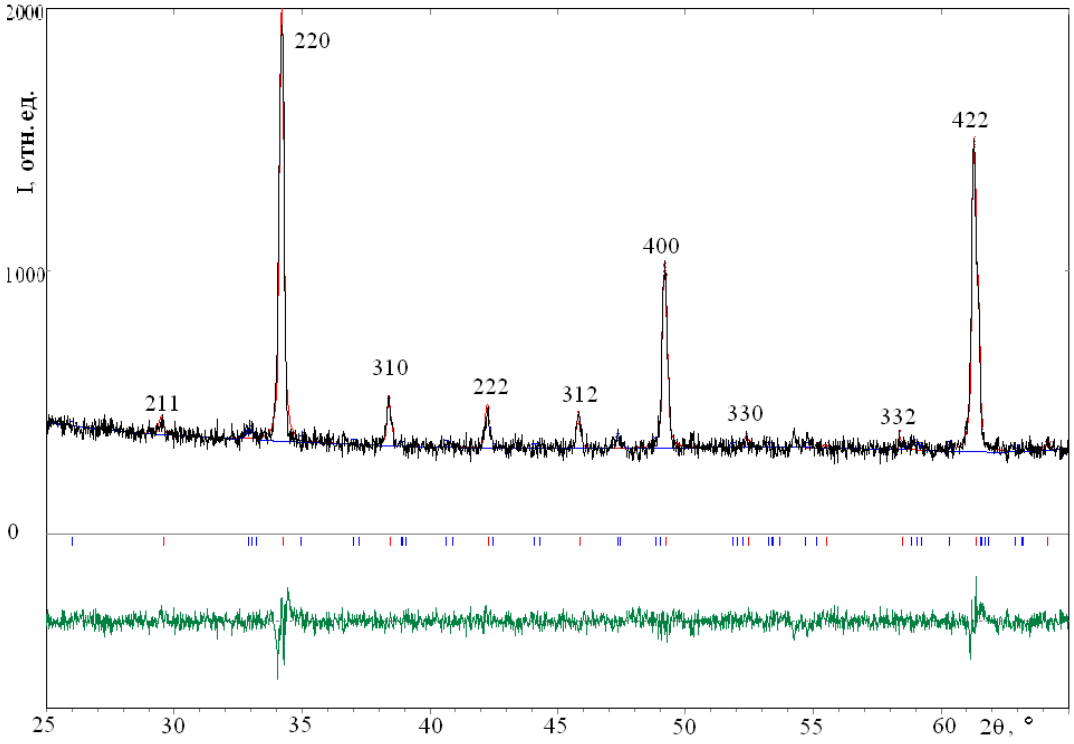


Рис. 48. Фрагмент дифракционной картины синтезированного образца ССТО с моделью и разностным профилем [А27].

Следует отметить наличие в образце незначительного количество примеси перовскита $CaTiO_3$ (менее 5 %). Синтезированные образцы имели активационный тип проводимости в области температур 20-250 °С, рис. 49. Значение энергии активации для синтезированных образцов ССТО близко к приведенному в литературе [175], и составляет около 0.86 эВ. Проводимость измерена при напряжении 1 В, скорость нагрева 1 градус в минуту.

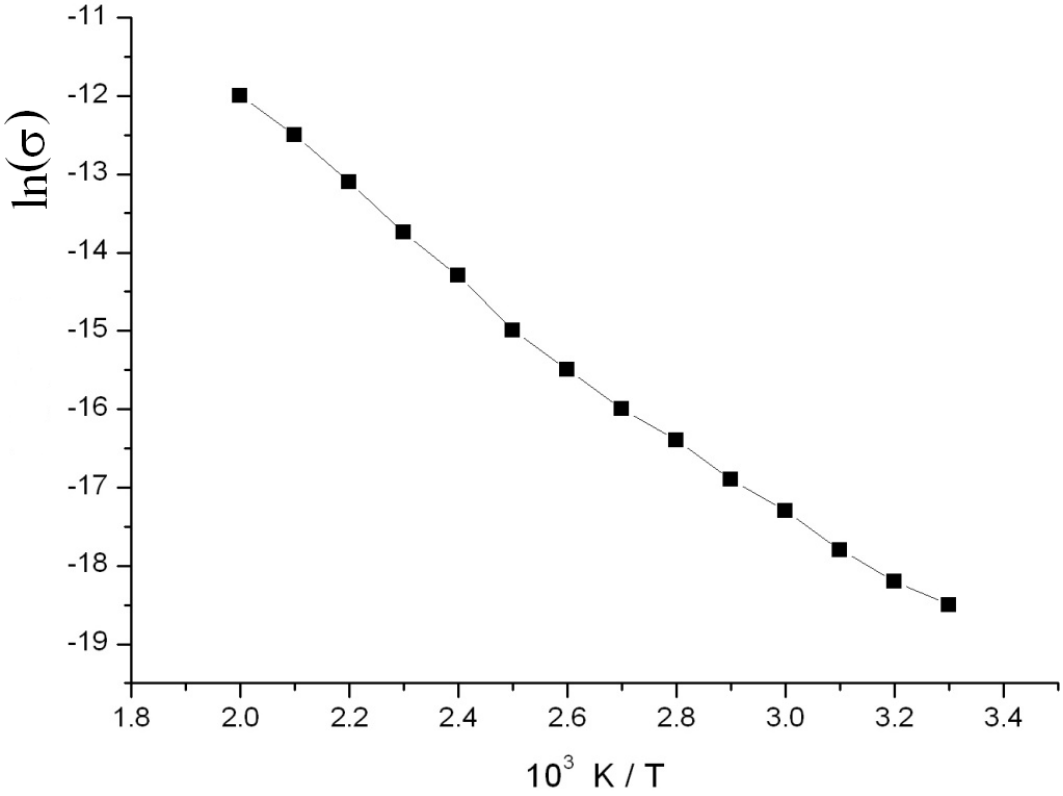


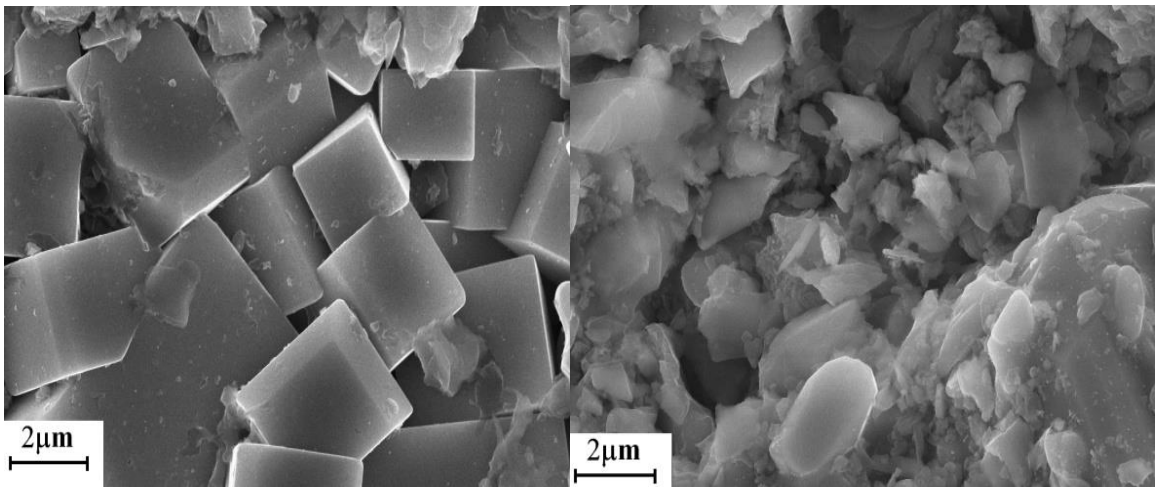
Рис. 49. Зависимость проводимости образца $CaCu_3Ti_4O_{12}$ от температуры в координатах Аррениуса.

После отжига длительностью 20 часов при температуре 1100°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, могут свидетельствовать 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 - до отжига, 7.394 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 для двух образцов, № 41 – время отжига при синтезе 3 часа, № 47 – время отжига 20 часов.

hkl, N 41, β °	N 47, β °
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 до 20 часов) заметно сказалось и на микроструктуре образцов. При этом средний размер кристаллитов уменьшился с 2 мкм до 0.5 мкм, произошло образование аморфизированных конгломератов, что явно видно на снимках, рис. 50.



a) b)

Рис. 50. Микроструктура поверхности образца, синтезированного в течение 3х часов (a), после отжига в течение 20 часов (b) [A20].

Следует отметить, что в некоторых работах, при увеличении длительности синтеза, напротив, наблюдалось увеличение кристаллитов [182]. В нашем случае, возрастание степени дефектности образца ССТО приводит и к

изменению его транспортных свойств. Эти явления отражаются на диэлектрических свойствах.

Анализ спектров наших образцов после стандартного синтеза длительностью 3-7 часов показал близость их к литературным данным [173, 178, 181], рис 51.

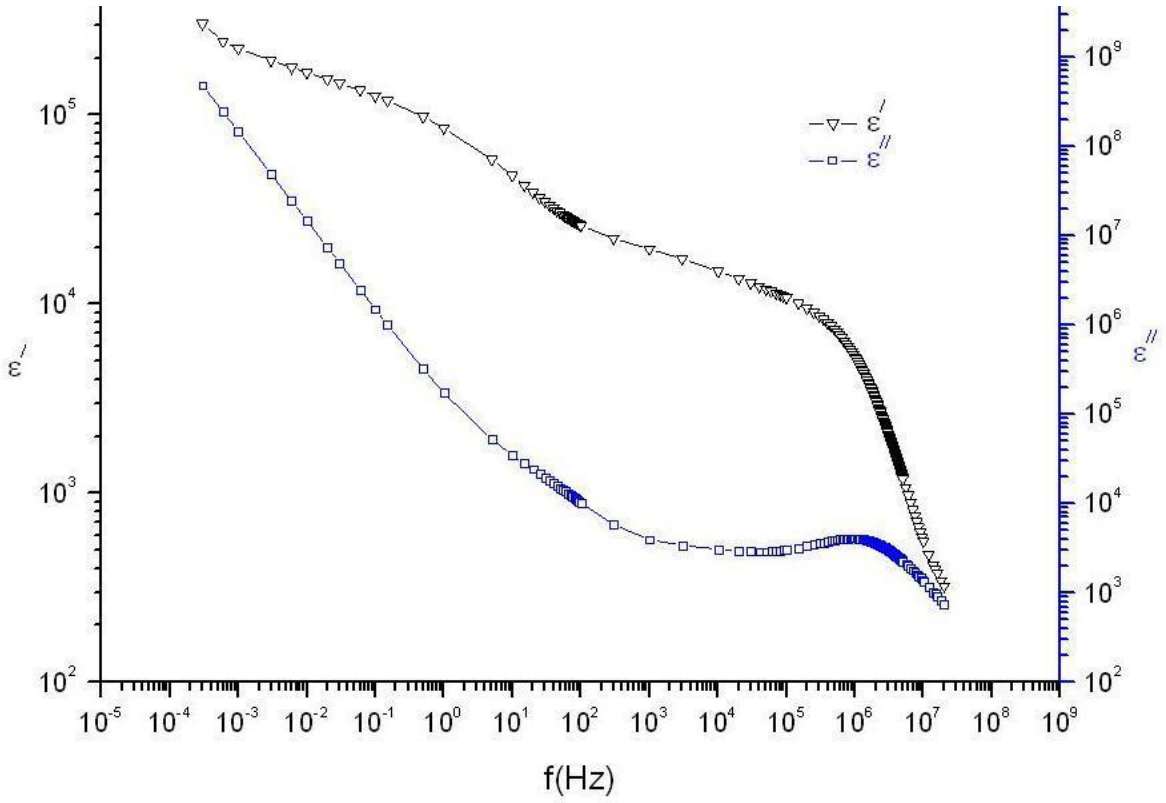


Рис. 51. Характер поведения действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости образца ССТО после синтеза длительностью три часа.

Такой спектр можно охарактеризовать как типичный, с дебаевской релаксацией в высокочастотной области. В низкочастотной области спектра при снижении частоты численные значения ε′ и ε′′ возрастают. В двойном логарифмическом масштабе зависимость ε′′(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 от стандартных материалов ССТО результаты [А20-А22]. Диэлектрические свойства изучены при 250 К и 300 К, рис. 52 и 53.

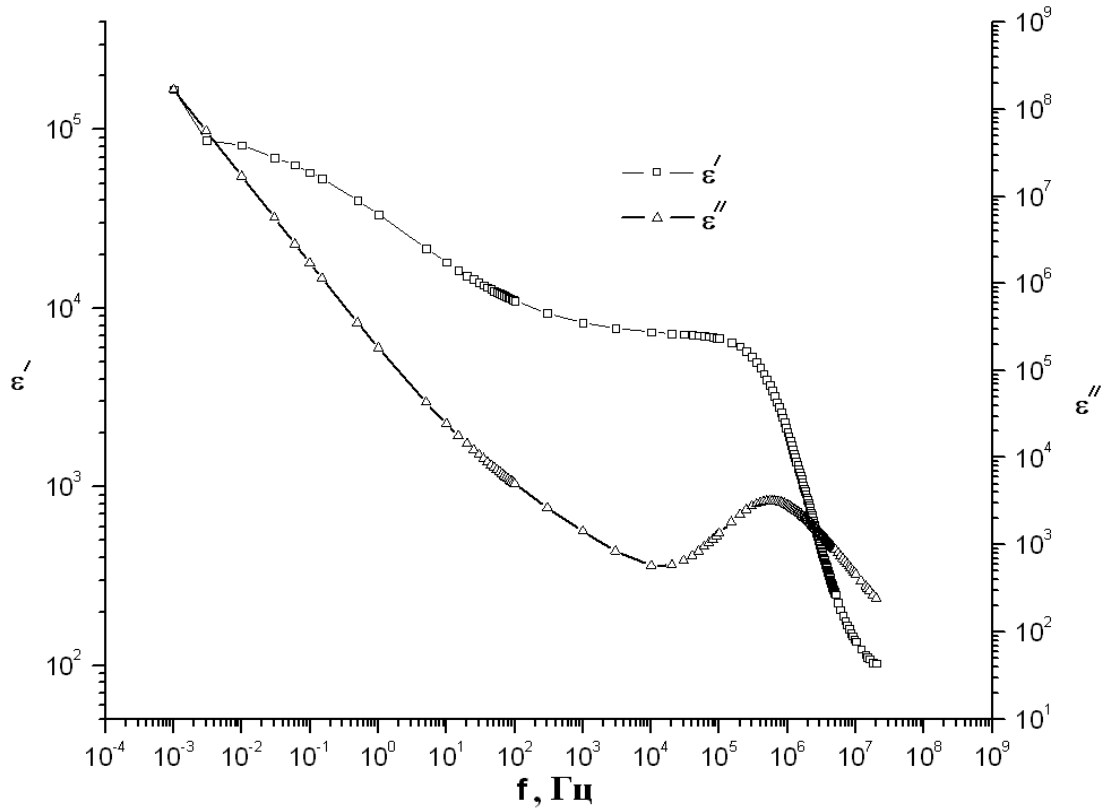


Рис. 52. Частотные зависимости ε′ и ε′′ ССТО после длительного отжига, T= 250 K [A20].

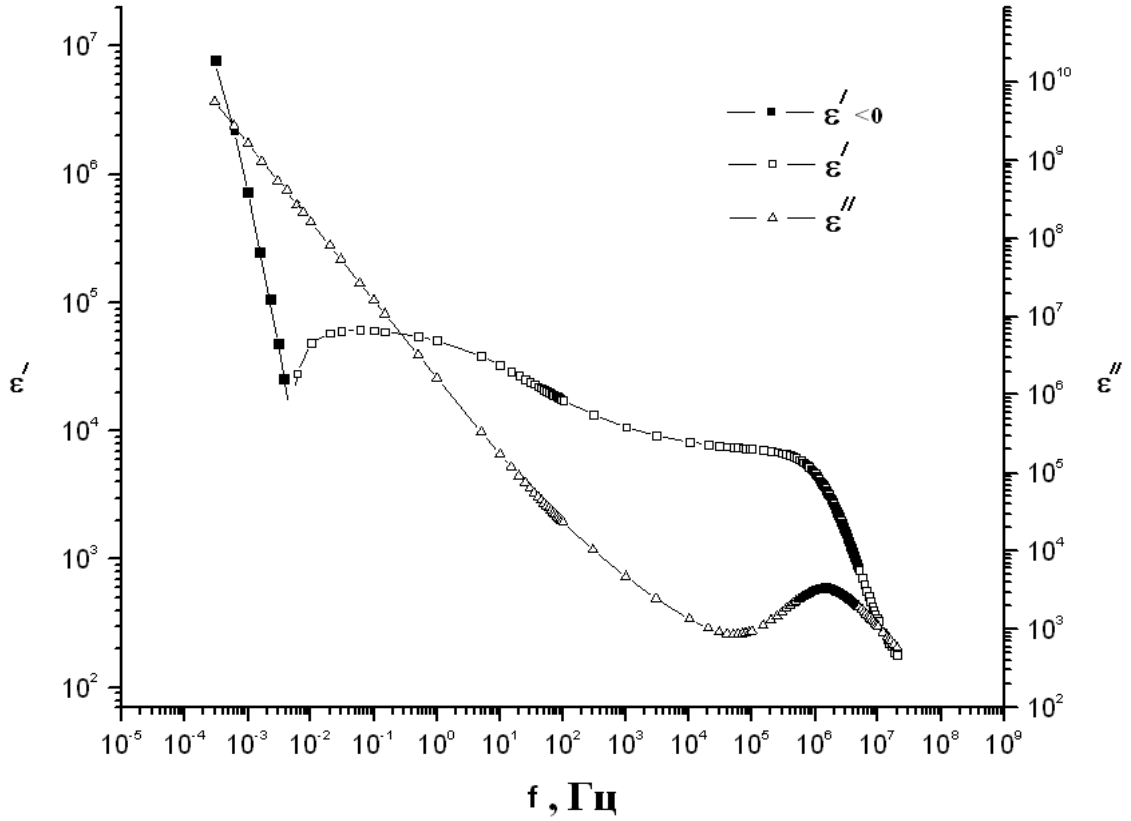


Рис. 53. Частотные зависимости ε′ и ε′′ ССТО после длительного отжига, T= 300 K [A20].

Рисунки даны в двойном логарифмическом масштабе. По шкале ε′ отложен логарифм модуля проницаемости. Во всех спектрах есть общие моменты. В области частот 10^5-10^6 Гц можно видеть дисперсию по Дебаю: максимум мнимой части диэлектрической проницаемости 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: $\tau_2 = 1.5 \cdot 10^{-7}$с. Согласно соотношению (13) из работы [144] была рассчитана и энергия активации такого процесса:

$$E_a = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\frac{\omega_2}{\omega_1}, \qquad (14)$$

где k – константа Больцмана, ω_1 и ω_2 – частоты ω_m при T_1=250 К, T_2=300К. Расчет дает значение E_a=0.075 эВ, что гораздо меньше энергии активации проводимости для постоянного тока. Этот факт отражает, по-видимому, частотные свойства полупроводниковых барьеров Шоттки в керамике ССТО.

В стандартной рабочей полосе частот $1\cdot10^2$ - $2\cdot10^5$ Гц для всех образцов ε' отличается относительным постоянством (1.1-2·10^4) при малых диэлектрических потерях, tg δ = 0.07.

Понижение частоты со 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]:

$$\varepsilon'' = R(T)\omega^{n-1} \qquad (15),$$

где $R(T)$ - константа, 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 Т=300 К в тех же самых образцах. При этом в области частот 10 – 5·10^{-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 [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 K.

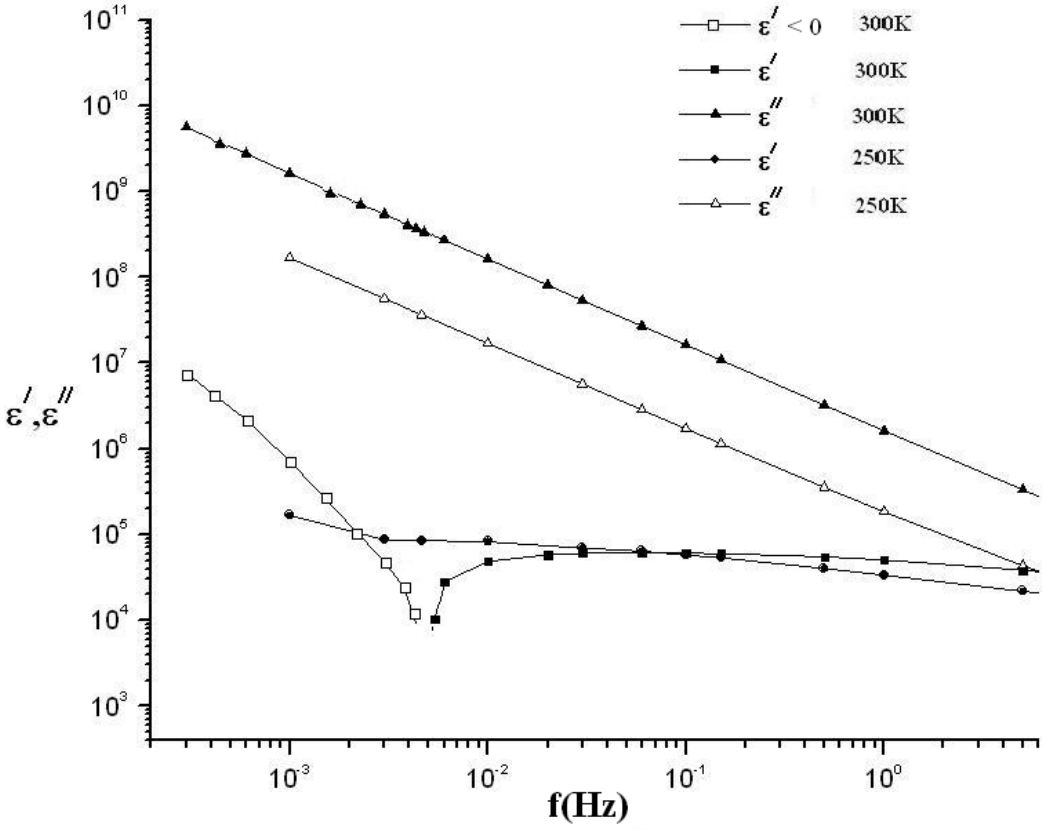


Рис. 54. Спектры одного и того же образца $CaCu_3Ti_4O_{12}$ при двух температурах: 250 K и 300 K [A20].

Отметим, поскольку при сниженной температуре состояние с ε′ < 0 не регистрируется, то, скорее всего, это указывает на термоактивационный характер его проявления. Подобная особенность состояния ОЕ характерна для GaAs барьерах Шоттки [196]. При понижении температуры увеличивается времена релаксации. Рассмотрим переход к ОЕ в нашем случае более подробно.

В области частот $(7\text{-}9)\cdot10^{-3}$ Гц переменная «n» в (14) имеет величину, близкую к нулю. Далее, при частоте порядка $(5\text{-}6)\cdot10^{-3}$ величина $n \approx -0.01$, и вблизи отрицательной емкости n = 0. Мнимая часть диэлектрической проницаемости при этом имеет положительный знак и растет с уменьшением

частоты без особенностей, что свидетельствует об отсутствии резонансов в области ОЕ. Можно отметить, что при повышении температуры с 250 до 300 К в области средних и высоких частот потери возрастают на порядок, но диэлектрическая проницаемость почти не меняется. 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 некоторой инерционностью [191-201].

Итак, свойства керамики ССТО, а особенно колоссальная емкость, 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 при высоких частотах. Это видно по увеличению емкости образца. И при заполненных ловушках емкость в случае дальнейшего понижения частоты не изменяется. Это наблюдается при частотах порядка 10^{-1} Гц, рис. 54. Наилучшее освобождение ловушек от носителей заряда и выход их проходит при частотах близких к обратному времени релаксации τ_t, а также еще меньших. Поэтому в этом случае возникает задержка выхода носителей заряда при перемене знака внешнего электрического поля, так называемая инерционная проводимость [190, 195]. На рис. 55 приведены данные работы Э. Джоншера [196], проводившего очень тонкие эксперименты, наиболее ярко демонстрирующие появление абсорбсционных токов при переключении полярности внешнего электрического поля в барьерах Шоттки.

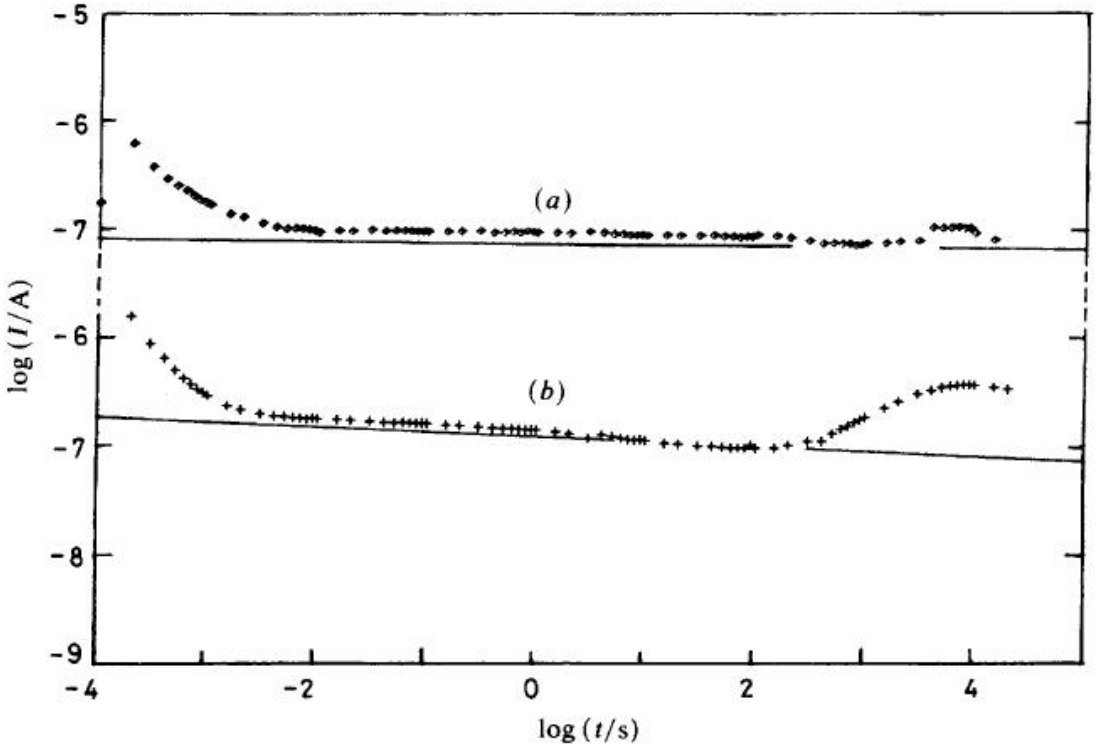


Рис. 55. Зависимость токов «зарядки» диода Шоттки после ступенчатой подачи напряжения смещения от времени, (a) – минус 1 В, (b) – плюс 1 В [196].

Частоты, соответствующие временам релаксации на барьерах Шоттки GaAs, согласно результатам исследований Э. Джоншера, имеют порядок 10^{-2}-10^{-3} 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 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.

Итак, в составе $CaCu_3Ti_4O_{12}$ с уменьшением частоты с 10^{-2} и ниже, при температуре 300 К диэлектрический отклик образцов меняется с емкостного на индуктивный. При этом переключение макроскопических объемных зарядов, существующих на границах раздела сред, Отличия отклика индуктивного типа таких диэлектриков от отклика на частотах ниже плазменной для твердотельных проводников, состоят в наличии запрещенной зоны изоляторов,

наличия 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» отрицательная емкость 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. Ниже приведены данные наших работ о проявлении ОЕ в гексаферрите стронция, $SrFe_{12}O_{19}$.

В работе [198] исследовано проявление эффекта ОЕ в области достаточно низких частот (10^{-2} – 10^{-3} Гц) в керамических магний-цинковых ферритах, $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, «x» меняется от 0.4 до 0.7, представляющих собой, как и ССТО структурно негомогенные системы. Авторы показывают, что в области высоких частот диэлектрические потери в 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]. Рисунок 56 демонстрирует в логарифмическом масштабе проявление отрицательного диэлектрического отклика ферритов из работы [198].

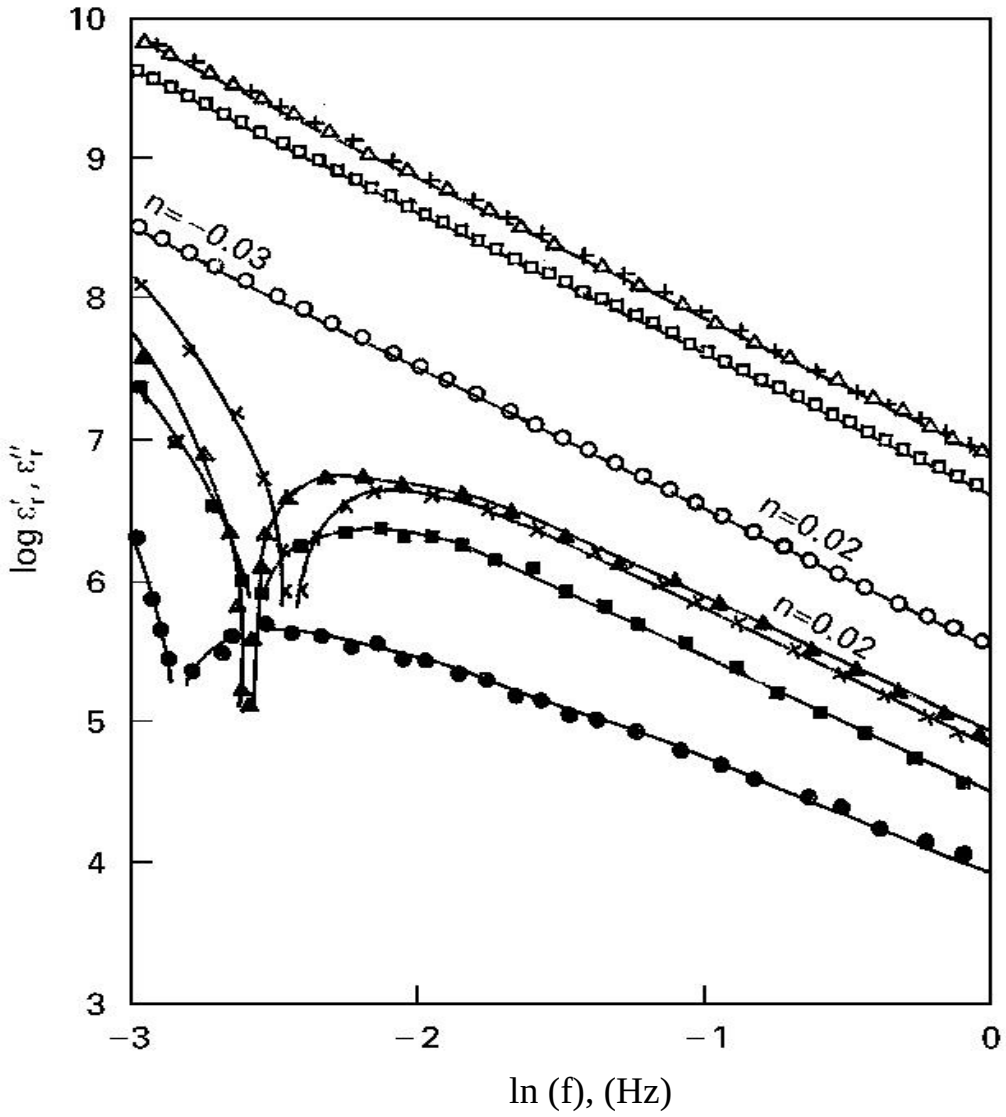


Рис. 56. Зависимости диэлектрической проницаемости и потерь для магний-цинковых ферритов. Темные значки соответствуют ε′, светлые - ε″ [198].

Авторы [198] отмечают, что в области частот менее 1 Гц преобладающей является низкочастотная дисперсия, НЧД. Универсальный закон такой дисперсии по Э. Джоншеру содержит показатель «n», указанный в нашей работе - это соотношение (15). На рисунке 55 отмечены изменения показателя степени. Физической причиной, как отмечается в работе [198], здесь являются эффекты поляризации гетерогенных слоев на низкой частоте.

Для изучения эффекта ОЕ в ферритах, нами был синтезирован сложный М-феррит - гексаферрит стронция, $SrFe_{12}O_{19}$ (SFO), рентгенограмма и микроструктура которого показаны на рисунках 57, 58 [A23].

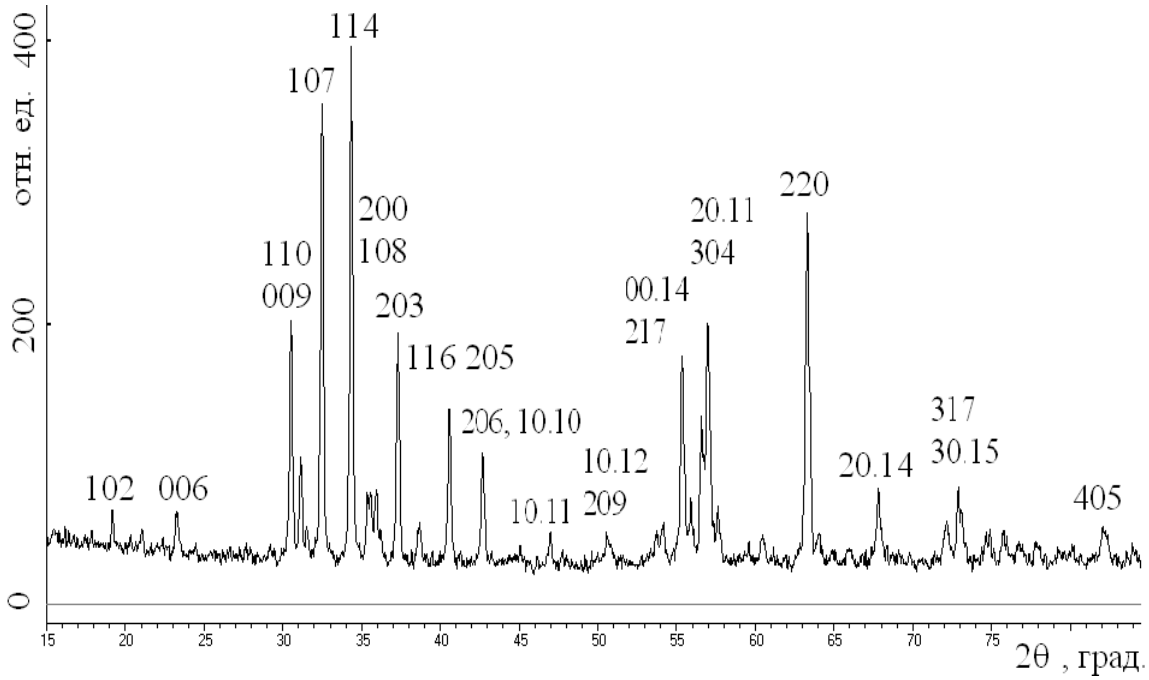


Рис. 57. Фрагмент рентгенограммы $SrFe_{12}O_{19}$ (SFO), [A23].

Группа симметрии приготовленного нами гексаферрита $SrFe_{12}O_{19}$: № 194, $P6_3/mmc$, параметры ячейки: a = 5,6961 Å, c = 22,1719 Å.

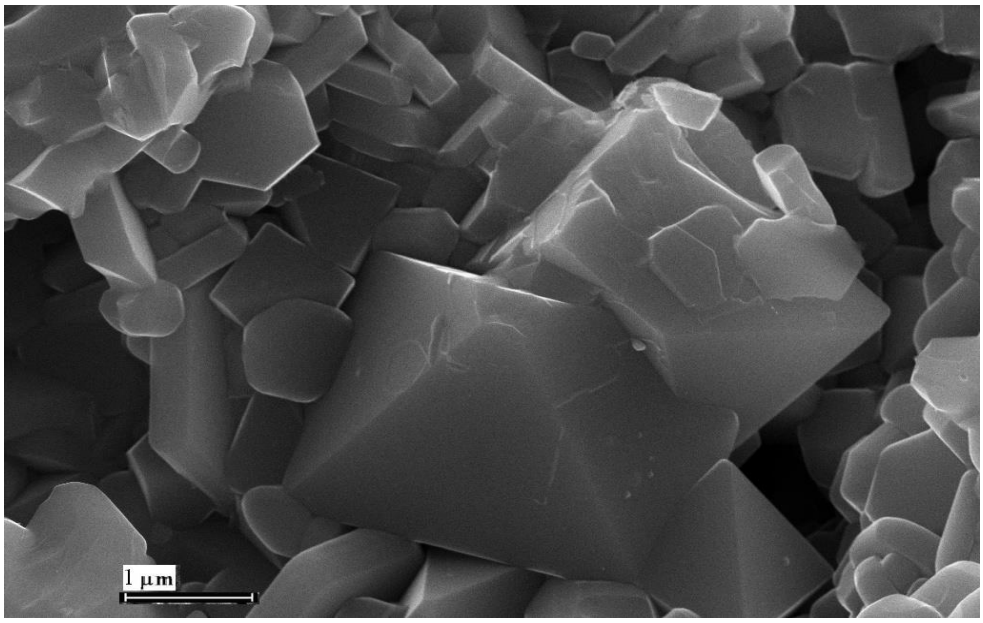


Рис. 58. SEM-снимок керамики $SrFe_{12}O_{19}$ в отраженных электронах [A23].

Гранулы имеют характерные формы.

Средний диаметр гранул SFO имеет величину порядка 1 мкм. Пористость керамики составила порядка 10 %.

Поверхность керамики SFO покрывалась электродами из серебра с помощью реакции восстановления из нитрата серебра при температуре 600 °C. На рис. 59 показан диэлектрический спектр одного из образцов $SrFe_{12}O_{19}$. 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 порядка 700.

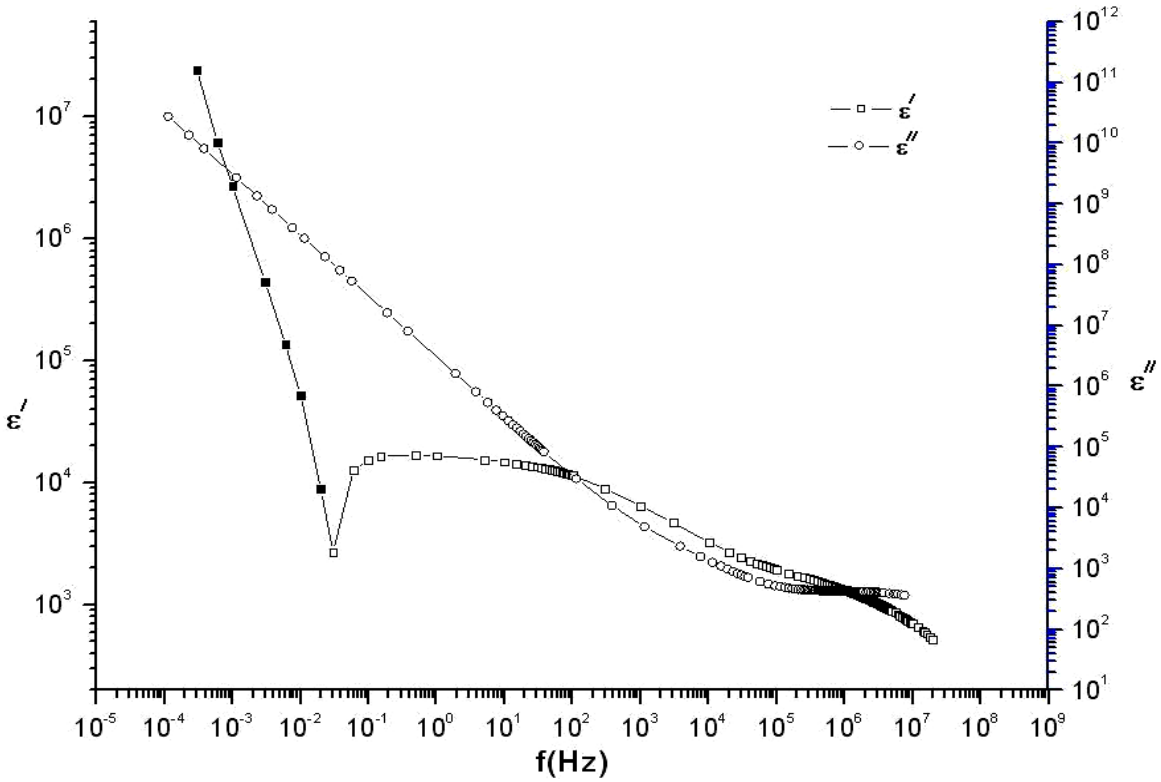


Рис. 59. Диэлектрическая проницаемость (ε′ и ε″) $SrFe_{12}O_{19}$. Темные значки соответствуют отрицательным значениям ε′ [A23].

В области частот ниже 1 Гц в диэлектрическом спектре SFO наблюдаются процессы, похожие на те, которые существуют в CCTO [A23]. Вблизи $2\cdot10^{-2}$ Гц имеет место переход в состояние OE.

По-видимому, комбинация гетерогенных слоев в керамике SFO приводит к запаздыванию выхода носителей заряда, задержке абсорбционных токов, согласно идеям, изложенным в работах [195-201].

5.2. Результаты исследования магнитных свойств и микроструктуры композитов $(SrFe_{12}O_{19})_x(CaCu_3Ti_4O_{12})_{1-x}$ для x=0.05…0.1. Эффект «близости» для композитов с x = 0.05.

Под эффектом близости обычно понимается влияние упорядоченной системы (например, ферромагнетика, или феррита) на неферромагнитную, отличающуюся по температурам магнитных фазовых переходов, пространственно расположенную «вблизи» [204-215]. Авторами [204-217] отмечается, что такой эффект возникает у близко расположенных поверхностей с различным типом магнитного упорядочения. Теория такого эффекта рассмотрена в работе [204]. Автор [204] впервые показал, что ферромагнитные слои могут «подмагничивать» слои парамагнетика. Дальнейшие экспериментальные исследования подтвердили это предсказание [205, 206].

В структурах ядро-оболочка, где ядро - антиферромагнетик, а оболочка - ферримагнетик, MnO/γ-Mn_2O_3, эффект близости экспериментально исследован в работе [207]. Показано, что в оболочке γ-Mn_2O_3 сохраняется намагниченность выше своей температуры Кюри на 80 K, 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 волне могут служить в функциональных устройствах спинтроники [211-215]. Авторы работы [210] экспериментально и теоретически показали влияние на антиферромагнитное упорядочение состава слоев $Ga_{1-x}Mn_xAs$ при x =1%–10% ферромагнитного порядка в тонких слоях железа, порядка 2 нм. При этом авторы считают, что взаимные диффузионные процессы при синтезе таких решеток крайне ограничены. В работе [211] отмечается повышение магнитной стабильности наночастиц кобальта

(размерами 5-7 нм) от 70 K до 400 K при окружении их матрицей оксидов кобальта или никеля.

С целью изучения эффекта близости в поликристаллическом композите типа ферромагнетик/антиферромагнетик или парафаза, FM/(AFM, PM) нами были синтезированы двухкомпонентные композиты $(SrFe_{12}O_{19})x(CaCu_3Ti_4O_{12})1-x$ (x = 0, 0.05, 1) [A32-A35]. Особое внимание было уделено влиянию магнитных свойств гексаферрита стронция (SFO), магнитожесткого ферримагнетика с температурой Кюри 737 K, на магнитные свойства CCTO, антиферромагнетика с температурой Нееля около 25 K [213-219]. Композиты $(SrFe_{12}O_{19})x(CaCu_3Ti_4O_{12})1-x$ (x = 0, 0.05, 1) были приготовлены по оригинальной технологии [A24-A27]. Для этого был синтезирован гексаферрит стронция SFO. Затем порошок SFO (5 %) смешивался со стехиометрической смесью CCTO. Далее из смеси формовались заготовки для синтеза под небольшим давлением (50-100 МПа). Время синтеза – стандартное, 180 минут, температура 1100 ºC.

Микрочастицы SFO, с размерами около 1-3 мкм, по нашему замыслу, скорее всего, могли являться при синтезе композита центрами кристаллизации CCTO. Микроструктуру композита $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ исследовали с помощью микроскопии отраженных электронов с рентгенофлуоресцентным анализом. Микроструктура композита с малым содержанием SFO (0,05 масс. доли) показана на рис. 60.

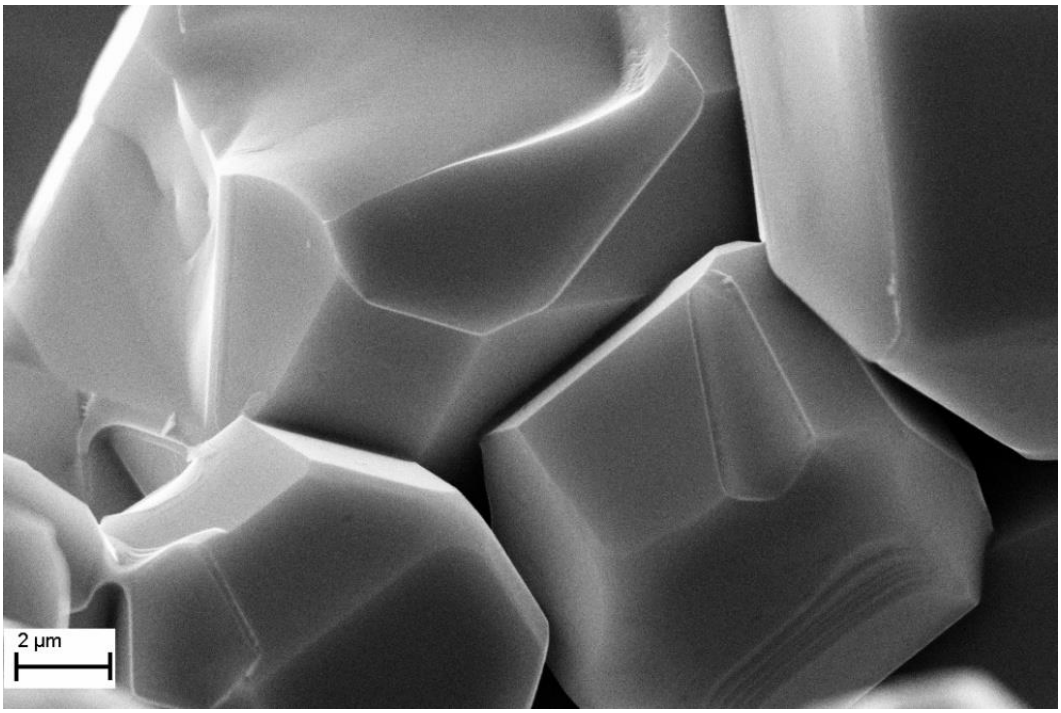


Рис. 60. Микроструктура $(SrFe_{12}O_{19})0.05(CaCu_3Ti_4O_{12})0.95$ [A26].

На снимках РЭМ видно, что в отличие от кубического габитуса ССТО, (рис. 50а), здесь наблюдается значительное искажение формы кристаллитов композита, что, вероятно, связано с особенностью их роста на гексагональных затравках $SrFe_{12}O_{19}$. Размеры кристаллитов синтезированных композитов меняются от 4 до 8 мкм.

В таблице 6 приведены данные о составе, распределении элементов, полученные методом микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа в различных точках образца $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$.

Таблица 6. Содержание $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ в различных точках образца, полученное микроанализом EVO SOXVP [A26].

	Sr	Fe_{12}	O_{19}	Ca	Cu_3	Ti_4	O_{12}
Среднее значение	0,93	12,3	20,7	0,83	2,68	3,13	12,48
Экспериментальная ошибка	0,18	1,9	1,6	0,16	0,55	0,84	0,96

Полученные значения совпадают с расчетными стехиометрическими данными в пределах экспериментальных ошибок, рассчитанных как стандартные отклонения от средних значений в пятнадцати экспериментальных точках. Мы также провели дополнительный рентгенофлуоресцентный анализ состава $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$. На рис. 61 показаны картины распределения железа и стронция в исследуемом композите. Светлые области соответствуют железу (a) и стронцию (b).

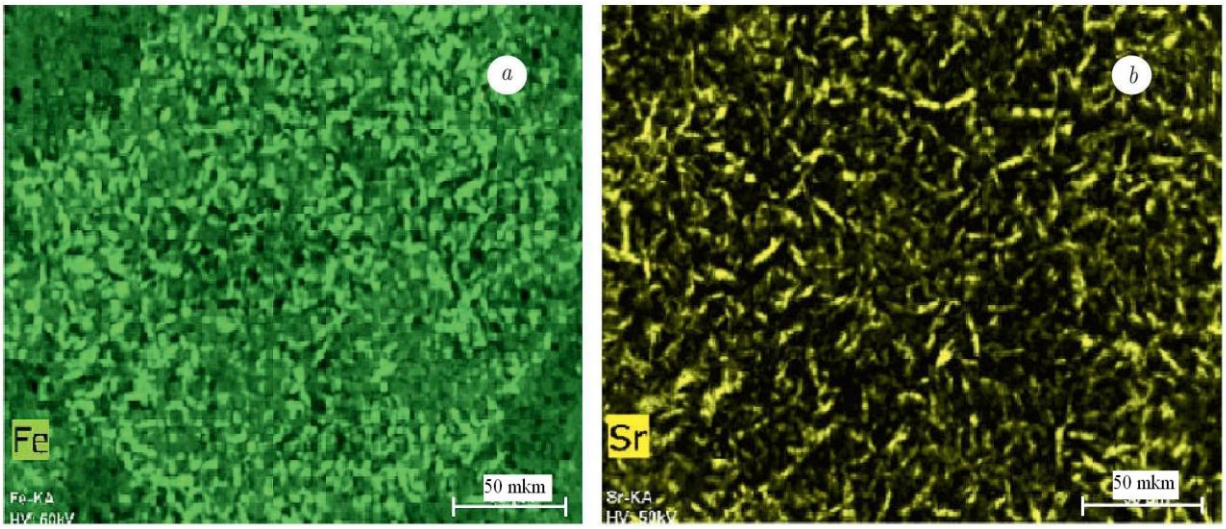


Рис. 61. Карты распределения элементов железа и стронция в образце $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ согласно рентгенофлуоресцентному анализу [A26].

Как следует из данных элементного анализа, ионы железа и стронция распределены по образцу достаточно равномерно. Для ответа на вопрос о наличии примесей оксидов железа или стронция проведен тщательный рентгенофазовый анализ керамики $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance с применением рентгеновской трубки с медным анодом со скоростью съемки 0.002 градуса в секунду в диапазоне углов 2Θ 15…80 градусов с шагом 0.015 градуса. Фрагмент дифрактограммы синтезированной керамики приведен на рис. 62. На дифрактограмме композита $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$, снятой при комнатной температуре, рефлексы, относящиеся к оксидам железа или стронция, отсутствуют. На рис. 62

отмечены дифракционные отражения (С) $CaCu_3Ti_4O_{12}$ и очень слабые рефлексы (S), относящиеся к $SrFe_{12}O_{19}$.

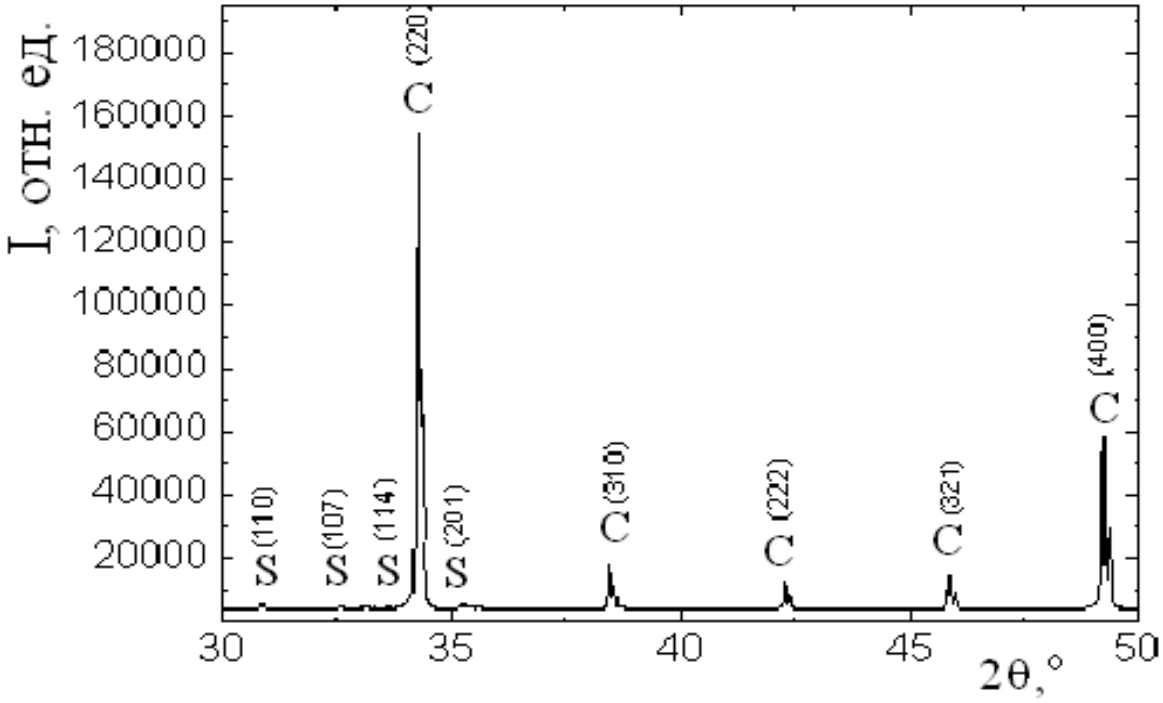


Рис. 62. Фрагмент рентгенограммы $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ [A26].

Уточнение параметров решетки материала $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ проведено с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда для ССТО: *a*=7. 404 Å, пр. гр. Im-3 (№ 204), профильный R–фактор не превышает 4.48. Следует отметить несколько увеличенный параметр ячейки композита. Согласно [173] параметр a= 7.391 Å, наши образцы ССТО имеют параметр a=7.3923 Å [A24-A27]. Некоторое увеличение параметров ячейки в композите $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$, вероятно, связано с особенностями технологии приготовления композита – кристаллизацией ССТО на микрочастицах гексаферрита стронция. Поэтому во время синтеза не исключены диффузионные процессы с массообменом между этими двумя разнородными материалами и появление дефектов разного рода.

Температурные зависимости намагниченности $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ исследованы с помощью многофункциональной системы PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне от 4 до

300 K. На рис. 63 представлена температурная зависимость обратной удельной обратной намагниченности H/M для $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$, измеренная в поле 1000 Э.

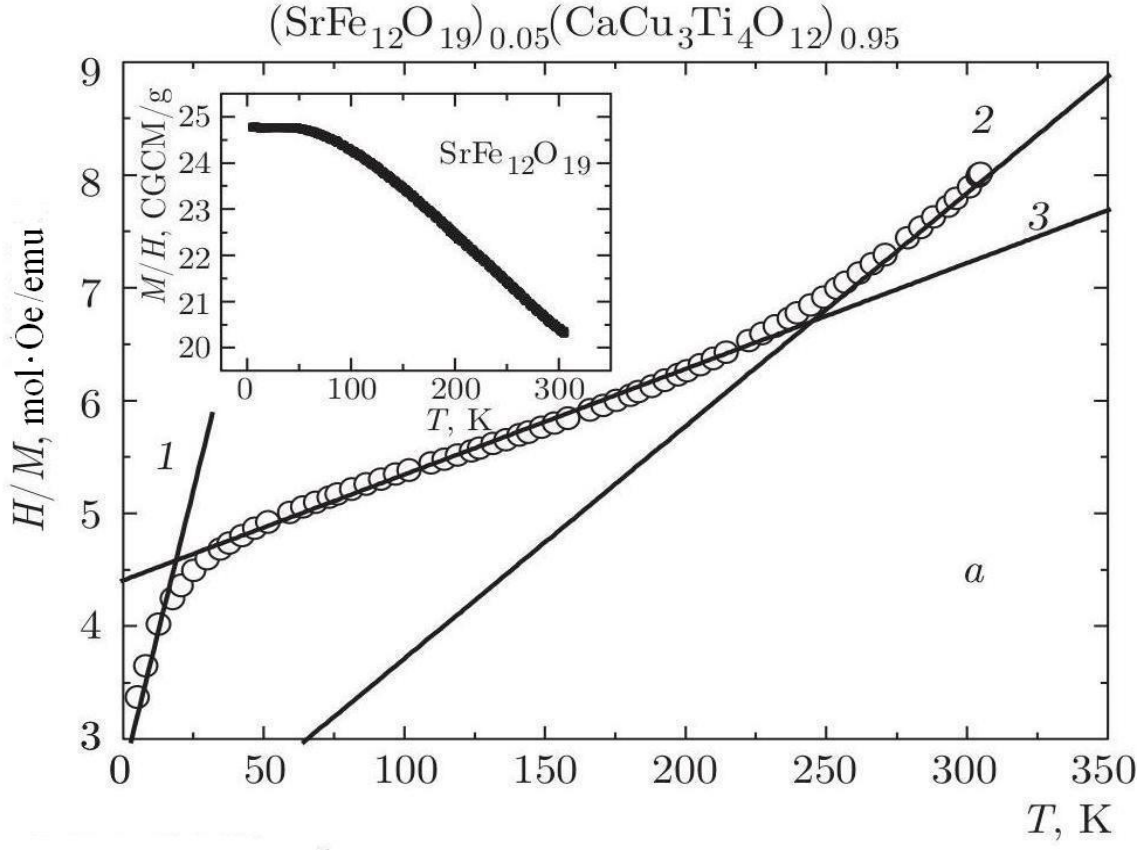


Рис. 63. Температурная зависимость удельной обратной намагниченности H/M $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$, измеренная в поле 1000 Э. На вставке показана температурная зависимость удельной намагниченности M/H для $SrFe_{12}O_{19}$ [A26].

На рис. 63 (вставка) и рис. 64 показана температурная зависимость M/H, измеренная при напряженности магнитного поля 1000 Э для соединения $SrFe_{12}O_{19}$. Форма температурной зависимости для феррита и соответствующие значения намагниченности, а также температура Кюри согласуются с данными литературы [220-222].

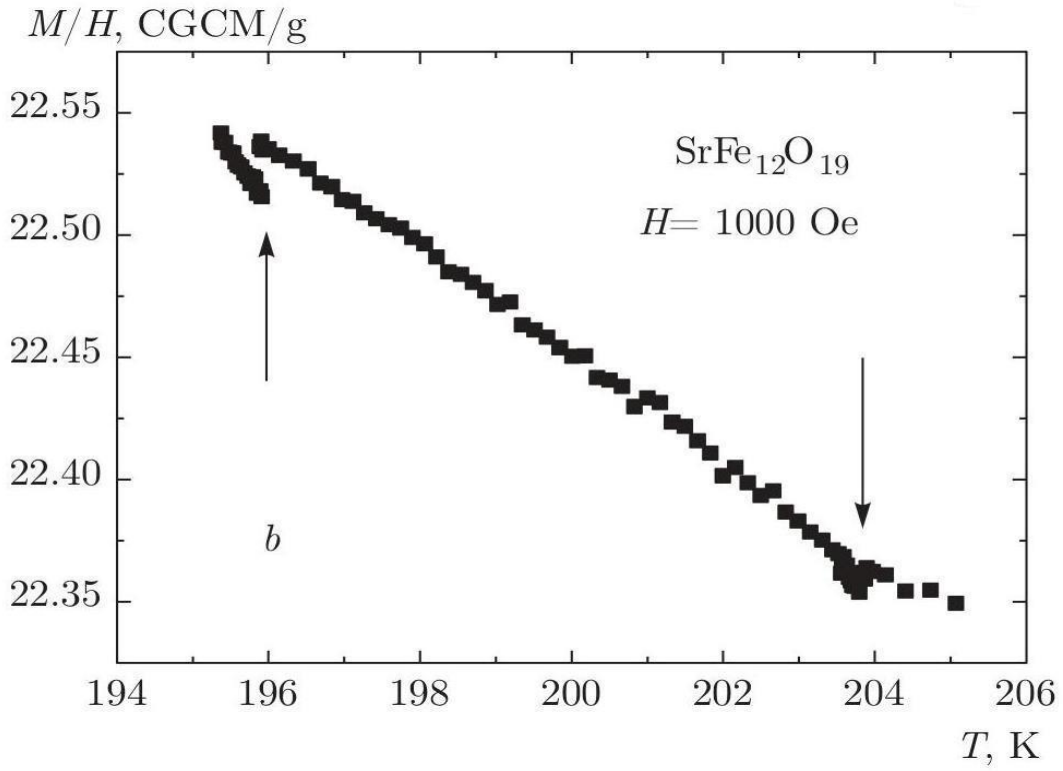


Рис. 64. Температурная зависимость намагниченности $SrFe_{12}O_{19}$ в области температур 200 K. Наблюдаются два излома, вероятно, связанные с упорядочением одной из подрешеток ионов железа $SrFe_{12}O_{19}$ [A26].

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

Таблица 7. Параметры уточнения температурной зависимости магнитной восприимчивости композита $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ законом Кюри $\chi^{-1} = C^{-1}(T - \theta_{CW})$ [26].

	C, $K \cdot CGCM/mol$	$\theta_{CW}(K)$	$\mu_{eff}(\mu_B)$
1 (T< 25K)	10	-27	8.94

2 (25<T< 220K)	107	-470	29.26
3 (T>220K)	49	-80	19.79

Температуру Кюри определили по точке пересечения продолжения экспериментального графика с абсциссой. Как видно из представленной зависимости, при температурах примерно 25 и 220 K в ходе температурной зависимости наблюдаются изломы. Магнитная восприимчивость композита равна сумме трех составляющих: от ферромагнитного 5 % SFO, которая почти не меняется ниже 46 K, где спиновые подрешетки ионов железа полностью упорядочены, от подсистемы CCTO, расположенной «вдали» от SFO, и от парамагнитной пограничной области SFO/CCTO. Увеличение намагниченности ниже 25 K связано с поведением парамагнитной области границы раздела кристаллитов SFO/CCTO. При температуре 25 K в композите $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ также происходит антиферромагнитное упорядочение в подсистеме $CaCu_3Ti_4O_{12}$, что согласуется с литературными данными [218, 219]. Изменение хода температурной зависимости ниже 220 K приблизительно совпадает с температурой, при которой происходит разделение линий в спектре магнитного резонанса данного композита, детали этого разделения рассмотрены ниже.

Эффективный экспериментальный магнитный момент в каждом температурном диапазоне оценивался по формуле $\mu_{eff} = \sqrt{3k_B C/N_A}$, где C – постоянная Кюри, k_B – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро. Как видно из таблицы 6, 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 $\mu_{\text{eff}}^2 = (1-x)\mu_{\text{Fe}}^2 + x\mu_{Cu}^2$ [220], где x – массовое содержание меди в образце. Для гексаферрита $SrFe_{12}O_{19}$ магнитным ионом является Fe^{3+}, со спином S=5/2, находящийся в октаэдрическом поле, фактор Ланде для этого иона g ≈ 2. Расчетное значение эффективного магнитного момента для каждого иона в области температур 200…300 K определяется выражением: $\mu = \sqrt{Z \cdot S(S+1)} \cdot g \cdot \mu_B$, где Z – количество ионов со спином S в химической формуле, для SFO Z_{Fe}=12, g_{Fe}≈2 для CCTO Z_{Cu}=3, g_{Cu}≈2.15, тогда

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B \sqrt{g_{\text{Fe}}^2 (1-x) Z_{Fe} S_{Fe}(S_{Fe}+1) + g_{Cu}^2 x Z_{Cu} S_{Cu}(S_{Cu}+1)} = 6.38\mu_B .$$

Рассчитанная величина эффективного магнитного момента значительно меньше значения $19.79\mu_B$, полученного в эксперименте, в температурном диапазоне от 200 до 300 K. Возможно, это связано с поляризацией спинов ионов меди оболочки CCTO на границе SFO. С другой стороны, SFO ферримагнитно упорядочен, поэтому проведенная оценка эффективного магнитного момента является грубой.

Вопрос о 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 CCTO 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 М-феррита стронция непроста. 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. 65.

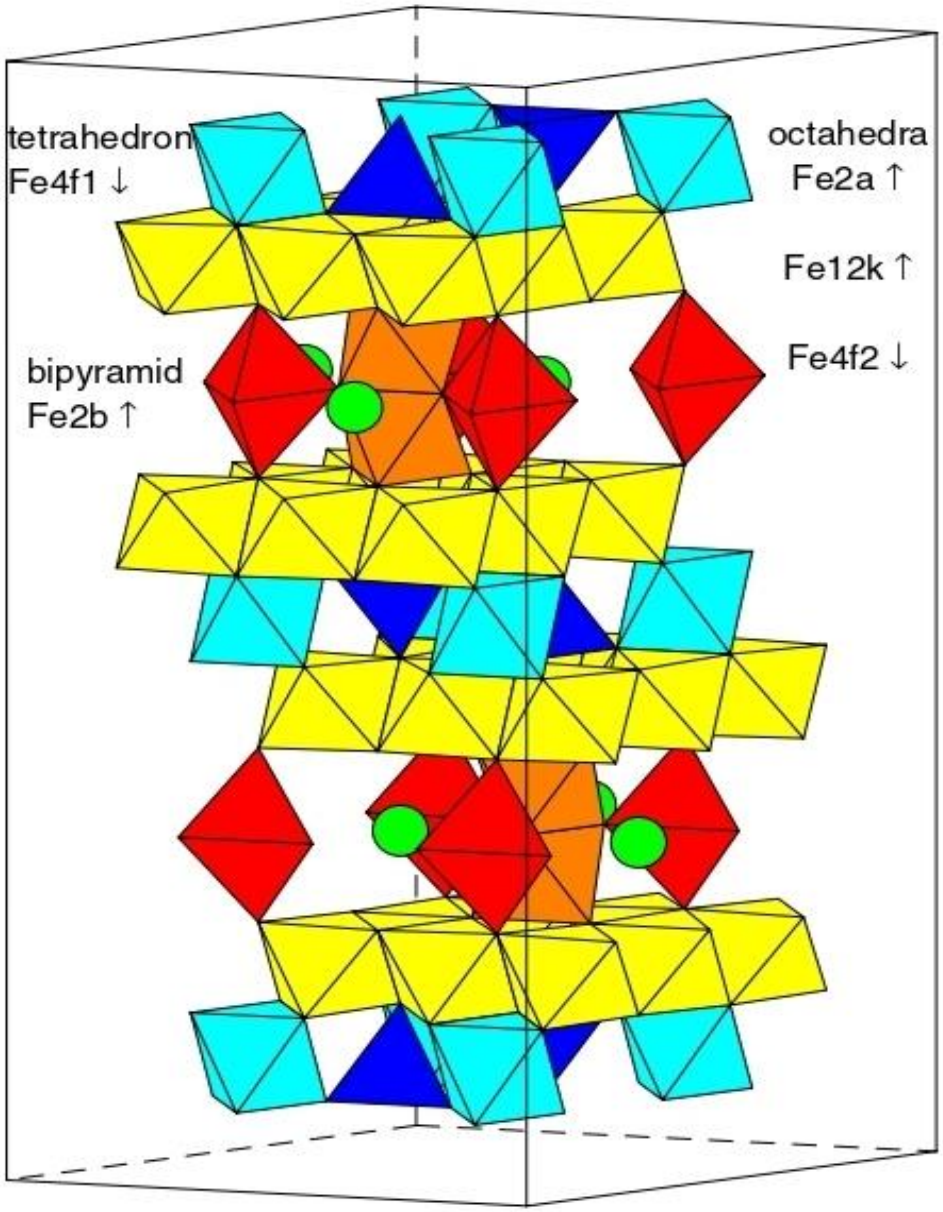


Рис. 65. Структура SFO в полиэдрах. Показаны позиции и направление спина ионов железа, кружки – ионы стронция в позиции 2d, [219].

Поскольку окружение ионов железа может быть различно в переходной области между SFO и CCTO, постольку и характер обменного взаимодействия ионов железа с ионами меди в октаэдре в CCTO и на границах, может быть различен. Ярким примером, 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}≈440 K и T_{N2}≈200 K. В статье [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 по величине и по знаку (см. таб. II из [227]).

Спектры ЭПР при различных температурах для исследуемого композита $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ (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. 65. Для керамики ССТО наблюдается одна узкая линия в области температур 100…300 K. 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 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (рис. 65, c), удовлетворительно аппроксимируется законом Кюри-Вейсса.

Вид спектра магнитного резонанса и его характеристики значительно меняются в композите $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$, рис. 66, 67. В отличие от $CaCu_3Ti_4O_{12}$, где ширина линии ЭПР при повышении температуры убывает незначительно и составляет приблизительно 200 Oe, ширина линии в $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ с ростом температуры уменьшается примерно в три раза с 1800 до 500 Oe, рис. 66 b). Это свидетельствует о значительном влиянии локальных магнитных полей, создаваемых частицами $SrFe_{12}O_{19}$. В составе $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ ниже температуры 200 K наблюдаются две линии: одна парамагнитная, относящаяся к подсистеме ионов $CaCu_3Ti_4O_{12}$, а вторая ферримагнитная $SrFe_{12}O_{19}$.

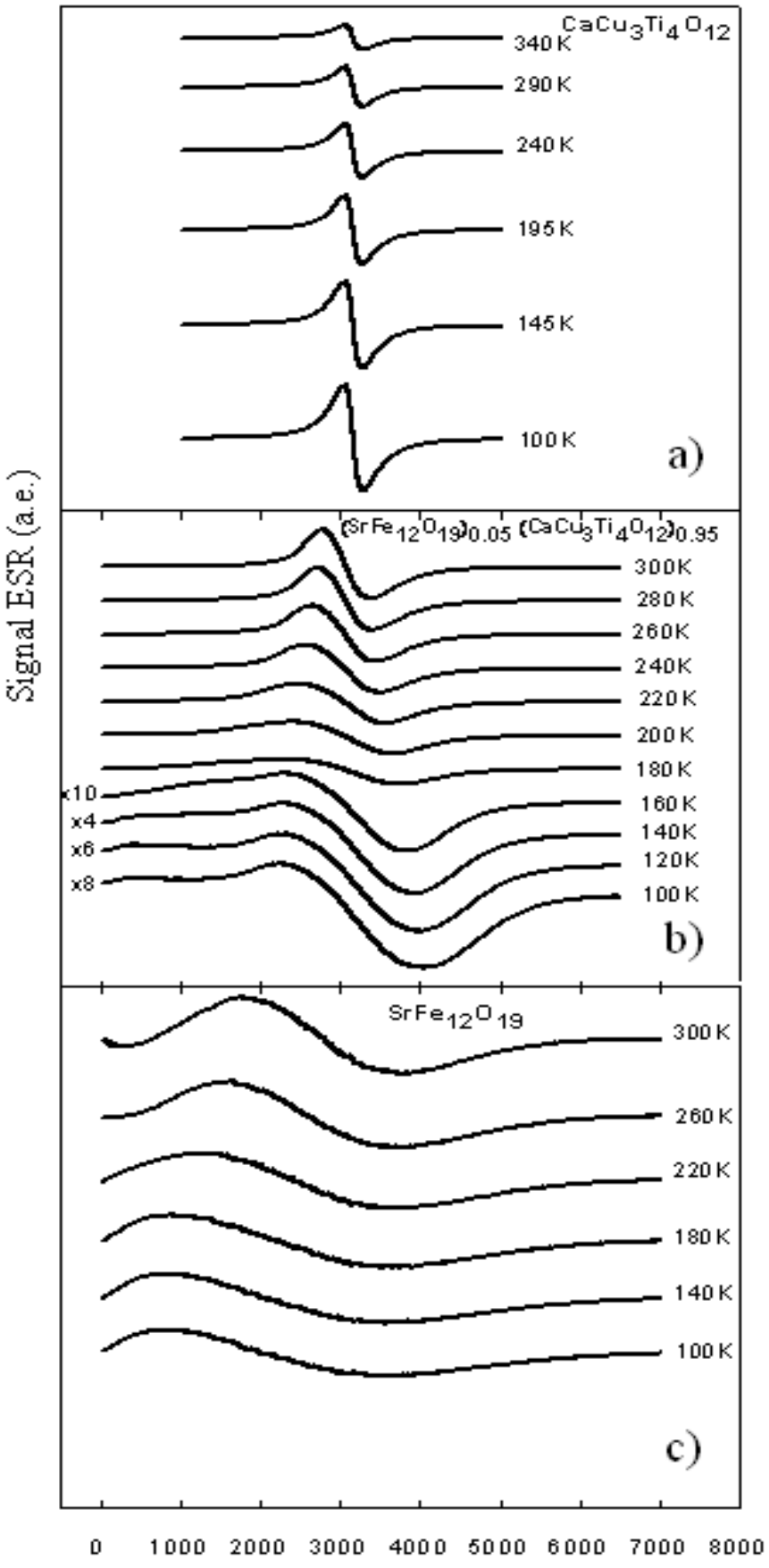


Рис. 66. Температурная эволюция спектров ЭПР для ССТО (a), композита $((SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ (b) и SFO (c) [26].

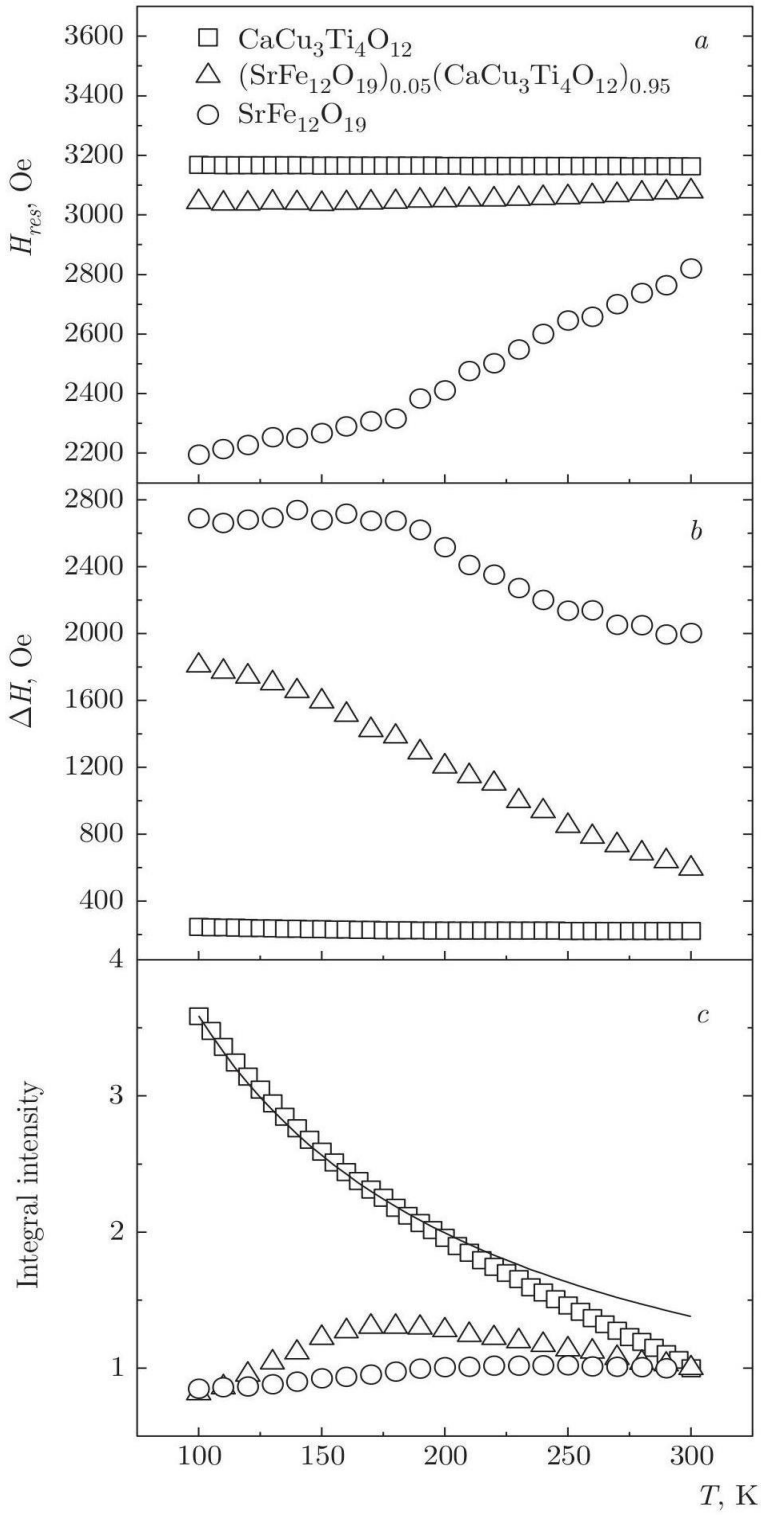


Рис. 67. Температурные зависимости (a) положения, (b) ширины и (c) интегральной интенсивности линии магнитного резонанса в $CaCu_3Ti_4O_{12}$ и $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$. Сплошная линия – закон Кюри $\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}}$ Данные нормированы на значение интенсивности при 300 K.

Максимум интегральной интенсивности линии ЭПР композита наблюдается при температуре около 175 K. При температурах от 200 до 300 K линии магнитного резонанса объединяются в одну, что указывает на общность магнитного отклика композита. В этой связи можно говорить о суперпарамагнитном поведении композита. Логично думать, наиболее вероятной причиной наблюдения одной линии выше 200 K является суперпарамагнитное поведение ферримагнитных микрочастиц $SrFe_{12}O_{19}$, подмагниченными оболочками $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Большая часть гексаферрита стронция окружена ССТО и образует элементы срастания, а малая часть существует в виде исходной фазы, о чем свидетельствуют данные рентгендифракционного анализа. От 25 до 200 K в спектре магнитного резонанса наблюдаются две линии, одна в слабых полях относится к ферримагнитному SFO, а вторая к $CaCu_3Ti_4O_{12}$, подмагниченной SFO, что отражается в отклонении в от закона Кюри в температурной зависимости интегральной интенсивности (рис. 67). Температурные зависимости спектров магнитного резонанса $SrFe_{12}O_{19}$ в температурном диапазоне 100-300 K представлены на рис. 64 с). Значения резонансных магнитных полей, ширин линий и интегральной интенсивности линий ЭПР для $SrFe_{12}O_{19}$ показаны на рис. 66, (кружки). Можно отметить, что характер температурной зависимости как положения линии ЭПР, так и ее ширины и интенсивности SFO меняется в области температур 200 K. На рис. 68 представлена модель состава $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$, а также виды спектров соединений ССТО, SFO и композита. Как видно, в композите около 100 K наблюдается наложение двух линий от $SrFe_{12}O_{19}$ и уширенной от $CaCu_3Ti_4O_{12}$, рис. 68.

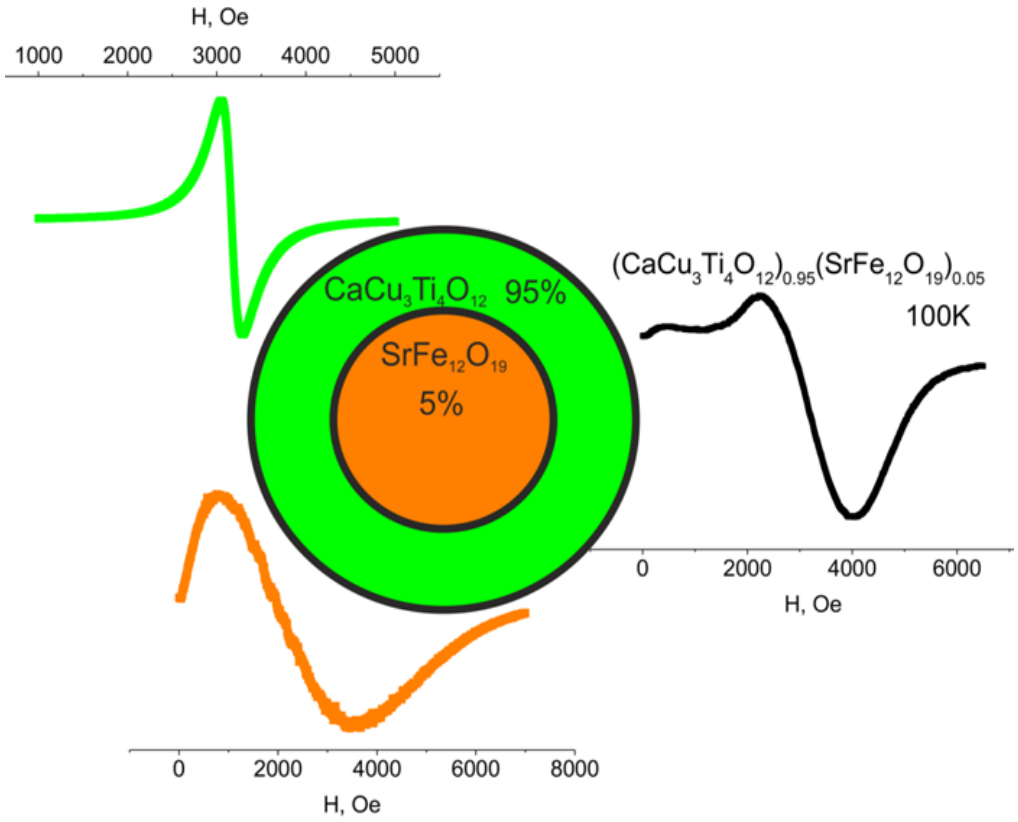


Рис. 68. Идеализированная модель строения композита $(SrFe_{12}O_{19})0.05(CaCu_3Ti_4O_{12})0.95$ [25].

Таким образом, проведены измерения спектров ЭПР композитов на основе гексаферрита стронция $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ в X- частотном диапазоне, в интервале температур от 100 до 300 K. В температурной области от 300 до 200 K влияние ферримагнетика $SrFe_{12}O_{19}$ ядра на поведение оболочки $CaCu_3Ti_4O_{12}$ проявляется особенно ярко. В композите $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ ферримагнитное ядро гексаферрита стронция намагничивает спины ионов меди на границе раздела гексаферрит-ССТО ферромагнитно, формируя однодоменную частицу, которая в спектре магнитного резонанса проявляет суперпарамагнитные свойства в температурном диапазоне от 300 K до 200 K. В широком температурном интервале от 200 до 25 K из-за различных размеров гранул происходит постепенно фазовое расслоение на ферримагнитное «ядро» $SrFe_{12}O_{19}$ и парамагнитную «оболочку» $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Ниже 25 K в оболочке $CaCu_3Ti_4O_{12}$ наблюдается антиферромагнитное упорядочение.

Выводы раздела.

В керамике $CaCu_3Ti_4O_{12}$ 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 $10^{-2}…10^{-3}$ Гц такое поведение импеданса проявляется в эффекте отрицательной емкости.

В синтезированном композите $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ ферримагнитные включения $SrFe_{12}O_{19}$ поляризует спины ионов меди на границе раздела феррит/ССТО, формируя однодоменную частицу, которая в спектре магнитного резонанса проявляет суперпарамагнитные свойства в температурном интервале от 200 до 300 К. Подобные композитные материалы, состоящие из двух и более фаз, часто проявляют физические свойства, которыми не обладают их компоненты по отдельности. Проявление суперпарамагнетизма композита в области температур 200…300 К является исключительно особенностью самого композиционного материала. Суперпапамагнетизм не характерен ни для ССТО, ни для SFO.

Изложенное выше составляет содержание четвертого и пятого научных положений.

Раздел 6. Фазовые переходы сложных оксидов $CdTiO_3$, $PbHfO_3$, $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$, Pb_2CdWO_6.

В **шестом** разделе приведены результаты рентгеноструктурного изучения температурных фазовых переходов синтезированных перовскитов и твердых растворов: $CdTiO_3$, $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$. Также показаны экспериментальные результаты фазового перехода перовскит-ильменит в $CdTiO_3$ вследствие интенсивного силового воздействия со сдвигом (ИСВ), и влияние ИСВ на структуры $BaTiO_3$, $PbTiO_3$.

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

Проявление сегнето- и антисегнетоэлектрических свойств оксидных систем напрямую связано с атомной структурой твердых растворов [228-231]. Наиболее известный перовскит – это титанат бария, $BaTiO_3$, давно нашедший широкое применение благодаря своим сегнетоэлектрическим свойствам, [229]. Но изучение структур и свойств титанатов, несмотря на кажущуюся простоту структуры, продолжается и сегодня. Титанат кадмия ($CdTiO_3$) может кристаллизоваться в двух модификациях – ильменитной и перовскитовой [228-231]. Рассматривая титанаты $ATiO_3$ с двухвалентным катионом «А» в двенадцатикратной координации можно отметить некоторую закономерность. Эта закономерность видна из зависимости, показанной на рисунке 69. На нем ионы типа «А» для ряда перовскитов, титанатов, $ATiO_3$ упорядочены по возрастанию ионного радиуса, согласно [232]. При этом в качестве иона А: Ni, Mg, Co, Fe, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba. Кристаллические структуры с ионом А, меньшим чем у иона кадмия, 0.96 Å, имеют структуру ильменита, $FeTiO_3$. Там, где радиус иона А больше радиуса иона Cd, структура имеет перовскитовое строение, структуру $CaTiO_3$. Не качаясь значений фактора толерантности для перовскитов и ильменитов, можно отметить, что титанат кадмия находится в некотором нестабильном состоянии, близком по смыслу к морфотропному переходу, вызванному размерами его катионов. При нормальных условиях $CdTiO_3$ кристаллизуется в двух вариантах: перовскит и ильменит. Причем

второе состояние является, вероятно, метастабильным [228]. Ильменитовая фаза $CdTiO_3$ при T >1200 K переходит в структуру типа перовскита [230, 231].

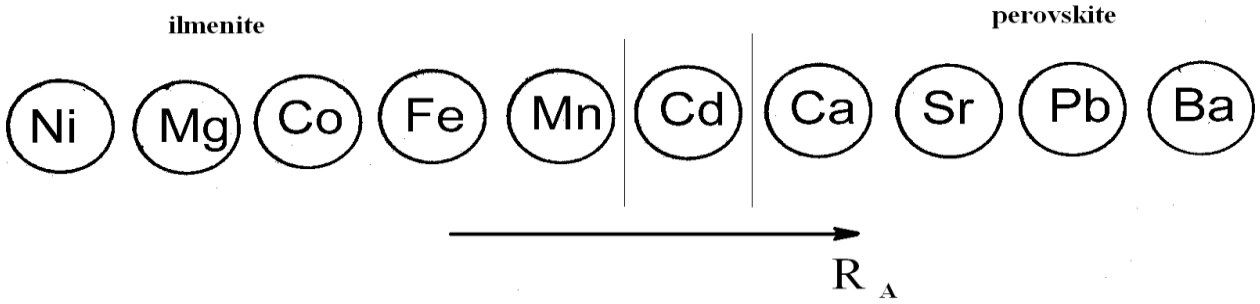


Рис. 69. Катионы “A” для ряда титанатов $ATiO_3$. Показано направление увеличения ионного радиуса катионов.

При фазовом переходе ильменит-перовскит меняется координационное число иона кадмия с 6 на 12. Таким образом, соединение $CdTiO_3$ достаточно интересно с точки зрения его стабильности в какой-либо фазе. И если ильменит требует лишь отжига для фазового перехода, то каковы, например, возможности перевести его обратно из перовскитовой фазы в ильменитную?

Кадмий-содержащие кислородно-октаэрические 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 пирохлоры – пирониобат кадмия $Cd_2Nb_2O_7$ - сегнетоэлектрик, а $Cd_2Os_2O_7$ имеет уникальный переход металл-изолятор [236, 237]. Ион кадмия в перовскитовых структурах $CdTiO_3$, $CdHfO_3$, $CdSnO_3$ расположен в позиции A. В соединении Pb_2CdWO_6 он находится в как позициях «A», так и «B». Следует отметить, что исследования кадмий-содержащих перовскитов и пирохлоров с целью обнаружения в них спонтанной поляризации продолжается. Согласно некоторым работам, $CdHfO_3$ и Pb_2CdWO_6

проявляют антисегнетоэлектрические свойства [229]. Известный и широко распространенный активный материал цирконат-титанат свинца, ЦТС содержит в качестве одного из компонентов кадмофольфрамат свинца, Pb_2CdWO_6. Поэтому детальное исследование Cd-содержащих перовскитов – титаната кадмия и кадмовольфрамата свинца является интересными и с практической точки зрения.

В работах Смоленского Г.А. низкотемпературными исследованиями показано наличие спонтанной поляризации в перовскитовой фазе $CdTiO_3$ в районе температур ~ 50 K, [238]. Можно заметить, что до сих пор ильменитовые соединения, обладающие сегнетосвойствами, имеются лишь в небольшом числе. И в это число не входит ильменит $CdTiO_3$. Из ильменитоподобных соединений известны лишь $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ как сегнетоэлектрики с высокой температурой Кюри. Схематично строение ильменитовых и перовскитовых полиморфных структур $CdTiO_3$ показано на рисунке 70a и 70b.

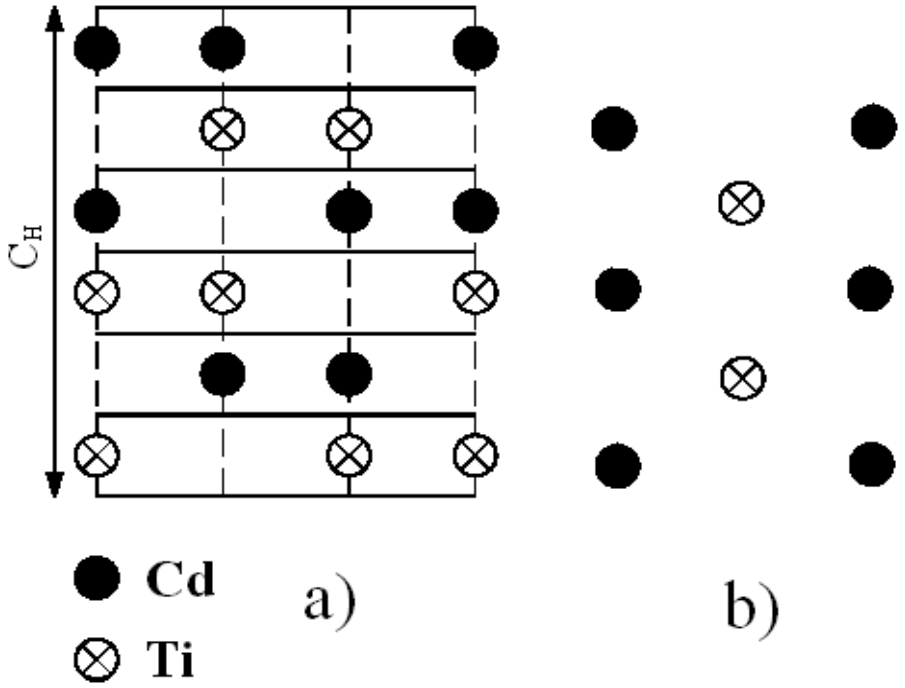


Рис. 70. Схематичное изображение структур ильменита и перовскита $CdTiO_3$ [229, 242, 243].

Согласно последним литературным данным и нашим исследованиям, для перовскитовой фазы $CdTiO_3$ определена пространственная группа симметрии № 62, Pnma, с параметрами $a_p=c_p=3{,}790$ Å, $b_p=3{,}803$ Å, $\beta_p=91{,}10°$) [239, 240, А36-А44]. Для ильменитовой фазы - пр. гр. № 148, $R\bar{3}$ с параметрами $A_H=5{,}240$ Å, $C_H=14{,}838$ Å [229-231, 239-241].

Различия структур, координация атомов в полиморфах титаната кадмия таковы, что перестройка их одной в другую без разрыва связей между атомами невозможна. Поворотами октаэдров (следуя Глазеру А.М.) нельзя изменить атомное строение этих структур [39]. Реконструктивный переход от ильменита к перовскиту в $CdTiO_3$ известен давно, однако не изучен непосредственно при температурах этого процесса «ин ситу». Также нет кристаллохимического описания такого перехода.

С энергетической точки зрения перестройка любых структур связана с изменением энергии химических связей [242]. При этом самая главная часть энергии заключена в ближайшем атомном окружении, в первой координационной сфере. Энергии переходов в случае изменения первой и второй координационных сфер различаются на порядок. Так, полиморфный переход кубического объемноцентрированного α-CsCl в гранецентрированный β-CsCl сопровождается изменением координационных чисел цезия и хлора от 8:8 до 6:6. Теплота этого перехода Q = 1.8 ккал/моль. Иной типичный пример: фазовый переход между альфа- и бета-кварцем, - энергия 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 ин ситу непосредственно на дифрактометре ДРОН-3М в камере со стабилизацией температуры (0.5 K) исследован процесс синтеза перовскита титаната кадмия. Исследовано зарождение ильменитовой фазы $CdTiO_3$, ее развитие и трансформация в перовскитовую фазу титаната кадмия [А28-А33, А36-А40]. Следует отметить, что рентгеноструктурные методы изучения процессов зарождения и структурообразования

кристаллических фаз по своей доступности, простоте и информативности стоят на первом месте. Электронно-микроскопические, оптические и иные метода анализа атомной структуры вещества являются дополняющими в задачах выяснения механизмов структурообразования и фазовых переходов в кристаллических веществах. Стехиометрическая смесь $CdTiO_3$ (окись титана и окись кадмия) была помещена в камеру и изучалась до температур порядка 1200 ºС. Интересно отметить наличие кислородно-октаэдрических каркасов в структуре TiO_2-рутила, что возможно, облегчает процесс синтеза октаэдрических структур. Элементный состав смеси и синтезированного титаната кадмия контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа. На рис. 71 показаны рентгенограммы некоторых этапов синтеза (по температуре) перовскитовой фазы $CdTiO_3$.

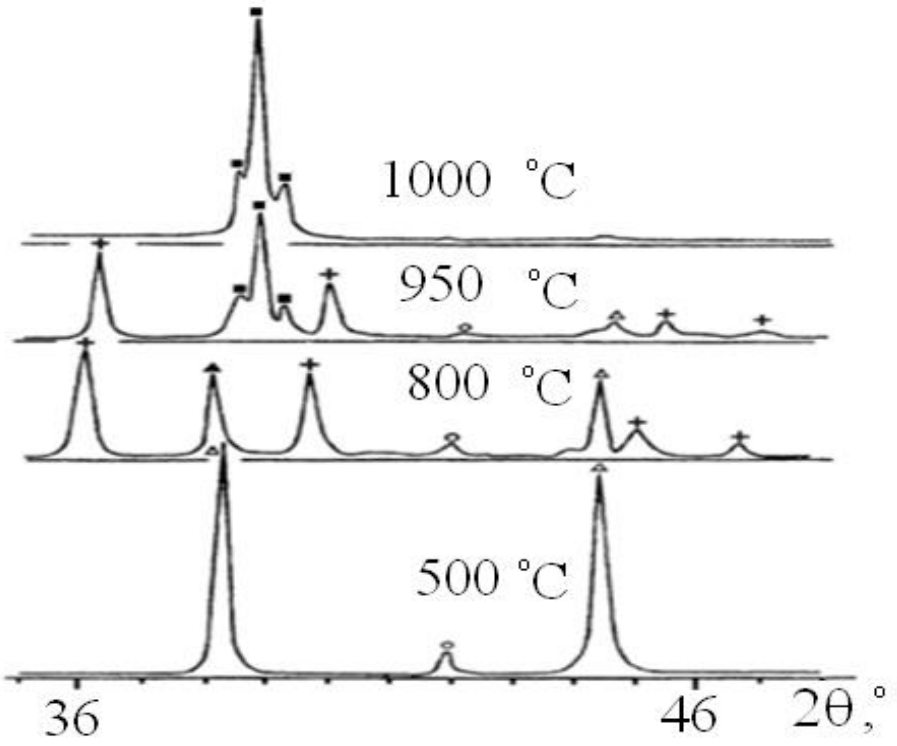


Рис. 71. Дифракционные картины в диапазоне углов 2θ от 35º до 48º для некоторых температур в процессе твердофазного синтеза титаната кадмия. Обозначены: Δ- CdO, O- TiO_2, + - $CdTiO_3$ со структурой ильменита, ■ - $CdTiO_3$ - перовскит [А28].

Диапазон углов 2θ определен для того, чтобы одновременно можно было наблюдать как отражения начальных компонентов, так и двух фаз, рождающихся в процессе трансформаций. Более подробно фазовые переходы соединений рассмотрены на рис. 72. Первый этап представляет собой зарождение ильменитовой фазы, 600-650 °С, и ее существование в одной фазе до 850 °С.

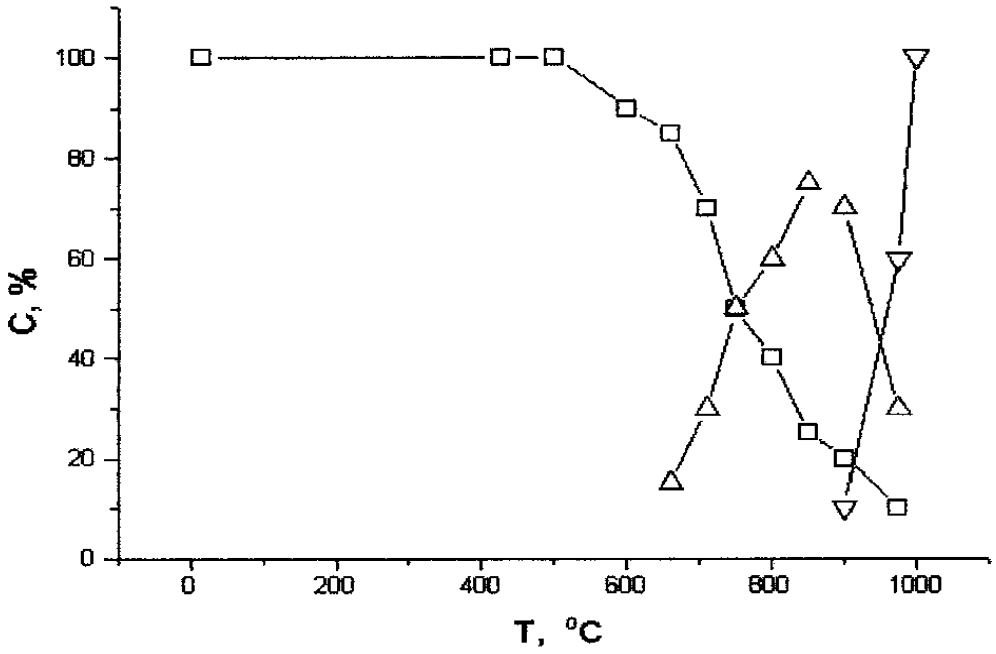


Рис. 72. Концентрационные фазовые изменения в процессе синтеза титаната кадмия. Обозначения: «□» - ($CdO+TiO_2$), «Δ» - $CdTiO_3$ со структурой ильменита, «∇» - $CdTiO_3$ - перовскит [А31].

Второй этап: совместное сосуществование двух фаз титаната кадмия в области температур 850 °С – 950 °С. Третий этап: полное превращение ильменитовой фазы $CdTiO_3$ в перовскитовую.

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 хорошей точностью (5%). Можно заметить, что как концентрации фаз, так и

кинетические процессы при синтезе обычно описываются соотношением Аврами [243, 244]:

$$C=1 - \exp(-At^n), \quad (16)$$

где C — относительное количество образовавшейся фазы, равное C = m(T,t)/m (T, t→ ∞), *m* — масса фазы в образце, T — температура синтеза, *t* — время синтеза, n — порядок реакции, связанный с морфологией роста фазы, A — константа, равная в первом приближении

$$A=a(\Delta G/kT) \exp(- E_a/kT) , \quad (17)$$

где a — константа, *k* — постоянная Больцмана, ΔG — энергия Гиббса, E_a - энергия активации процесса образования фазы [240, 241]. Для определения энергий активации нами было использовано уравнение Аврами.

Зависимости концентраций ильменитной и перовскитовой фаз от температуры позволили определить эффективные энергии активации синтеза E_a для этих фаз; E_a= 85,5 (перовскитовая фаза), E_a= 30,7 ккал/моль (ильменитная).

Ильменитную 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 – вакансия – слой ионов кислорода-Ti и так далее, [245, 246].

Параметры гексагональной ячейки A_H и C_H ильменитной структуры $CdTiO_3$ после синтеза изменяются несколько необычно с увеличением температуры, рис. 73. С увеличением температуры (t) в интервале 650…850 °C параметры A_H и C_H увеличиваются. При этих температурах происходит зарождение и формирование кристаллической структуры ильменитной 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: $\alpha_1=24,6\cdot10^{-6}$ K^{-1}, для C_H: $80,8\cdot10^{-6}$ K^{-1}.

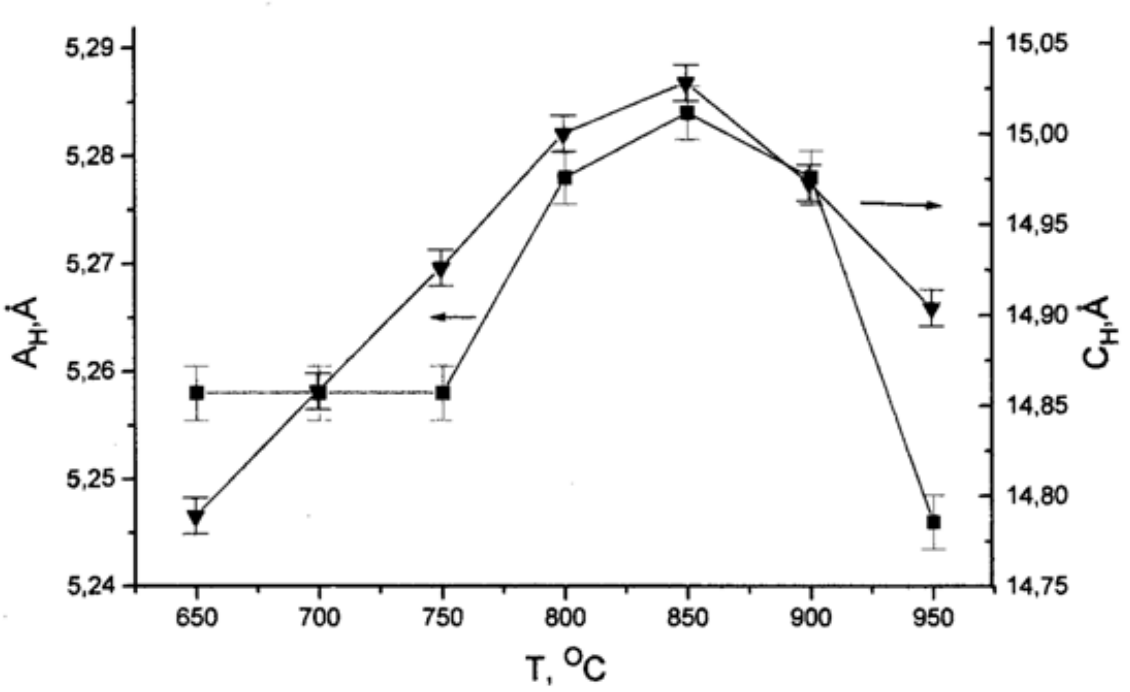


Рис. 73. Зависимость параметров гексагональной ячейки ильменитной фазы $CdTiO_3$ от температуры от начала зарождения ильменитной фазы до ее перехода в перовскитовую [А30].

Интересно отметить, что начиная с 850 °С ячейка ильменитовой фазы резко сжимается, с коэффициентами, для A_H: $\alpha_2 = -72{,}4 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$, для C_H: $\alpha_2 = -83{,}2 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$. 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: $\mathbf{C_H = a_p + b_p + c_p}$ и $\mathbf{A_H = c_p - b_p}$; $\mathbf{B_H = b_p - a_p}$ ($\mathbf{a_p}$, $\mathbf{b_p}$, $\mathbf{c_p}$ - параметры перовскитовой ячейки). Тогда слои атомов кислорода отстоят друг от друга на $h = C_H/3$. Таким образом, при фазовом переходе из ильменитной фазы в перовскитовую ионы

кадмия уходят из позиций между слоями атомов кислорода и внедряются непосредственно в эти слои. Параметры гексагональной ячейки при этом уменьшаются. В анионных слоях силы расталкивания частично компенсируются силами кулоновского притяжения катион-анион, Cd – O. При попадании ионов кадмия в кислородовые слои изменяется координационное число с 6 на 12. Уменьшается межслоевое расстояние, для ильменитовой фазы $CdTiO_3$ величина $h= C_H/6 = 2,473$ Å, для перовскитовой: $h = 2,194$ Å.

Можно предположить, что если синтез титаната кадмия проходил под достаточным давлением, то формирование ильменитовой фазы было бы затруднено. Также, учитывая возможность так называемого «химического давления», используя ионы меньшего радиуса, чем кадмий (A – магний, марганец, железо), можно было бы надеяться на формирование устойчивой ильменитной фазы твердых растворов типа $Cd_{1-x}A_xTiO_3$. 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 Å, идеальной модельной структуры. Величина реального расстояния «h» рассчитывается по экспериментальным значениям C_H. На рисунке 74 представлена диаграмма (K, $<R_i>$) для некоторых «родственных» структур. Усредненный радиус иона для корундов и ильменитов определяется как: $<R_i>=(R_A+R_B+R_0)$, где R_A- средний ионный радиус атома типа A, 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 «B» (Ti, Sn, Zr, Hf). В этих структурах атомы типа «A» находятся в слоях плотнейшей упаковки, R_0 - радиус интерстиции, $R_0=(\sqrt{3}/2)\cdot h$ [245]. В структуре типа корунда для простых оксидов между слоями гексагональной упаковки находятся катионы Al, Fe, Cr, V. В

ильменитной структуре имеет место упорядоченное расположение атомов разного сорта вдоль оси Z_H. На рис. 74 для этих соединений использованы усредненные ионные радиусы катионов [232].

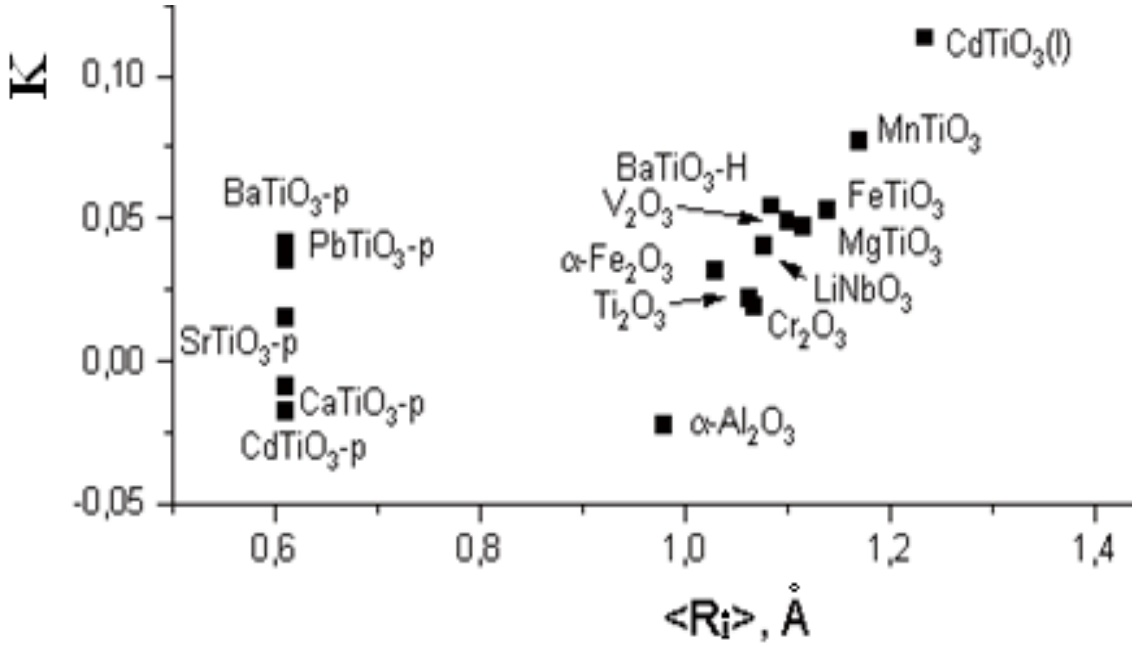


Рис. 74. Некоторые перовскиты, корунды и ильмениты и коэффициент разрыхления. $BaTiO_3$ - H - гексагональный титанат бария, [A30].

При нормальных условиях перовскитовая фаза $CdTiO_3$ ($a_p=c_p=3{,}790$ Å, $b_p=3{,}803$ Å, $\beta_p=91{,}10°$) обладает более плотной структурой, чем ильменитная ($A_H=5{,}240$ Å, $C_H=14{,}838$ Å), коэффициенты упаковки, соответственно, равны 0,718 и 0,663. С увеличением среднего радиуса катионов расстояния h увеличиваются, особенно в ильменитных структурах. Можно отметить критическое значение параметра разрыхления, т.е. наибольшего значения K: K=0,112 для $CdTiO_3$(I). Это, вероятно, отражает тот факт, что легче всего осуществляется структурный переход ильменит-перовскит в титанате кадмия, а для $FeTiO_3$, $MnTiO_3$ и других ильменитов, для такого перехода требуется не только высокая температура, но и значительные давления, о чем будет подробно сказано ниже. Зависимость коэффициента разрыхления можно представить в виде, K от (<Ri>):

$$K=0{,}55\langle R_i\rangle - 0{,}562 \qquad (18)$$

В наших экспериментах нормированные угловые полуширины (на минимальное их значение при 900°С) дифракционных отражений ильменитной фазы $CdTiO_3$, образующейся при 650°С (рис. 75), существенно уменьшаются с ростом температуры.

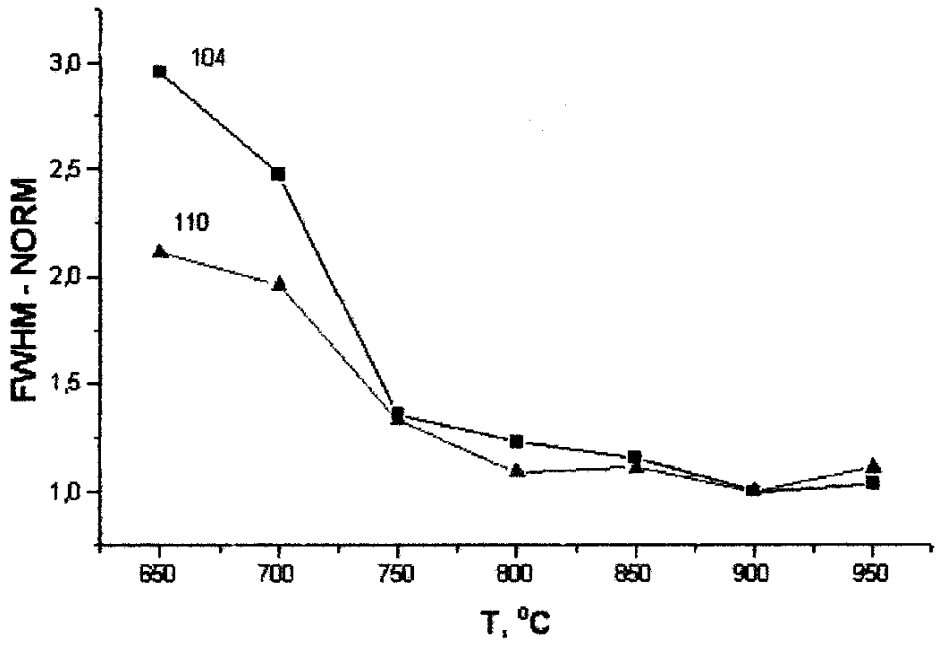


Рис. 75. Изменения величин полуширин дифракционных максимумов 104 и 110 титаната кадмия ильменитовой фазы с ростом температуры [А30].

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

Итак, высокая степень разупорядочения веществ, оксидных компонентов титаната кадмия в процессе синтеза, при относительно невысоких температурах (600-850 °С) способствует формированию низкосимметричной структуры ильменитовой фазы $CdTiO_3$. Значительные величины полуширин дифракционных максимумов показывают, что зарождающиеся кристаллы

ильменитовой фазы имеют средний размер до 60 нм и 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 микронапряжений (микродеформаций) проводился по известному соотношению $\Delta d/d = \beta/4tg\theta$. Наблюдаемые с помощью рентгеновской дифракции характеристики неупорядоченности – малые размеры областей совершенства, наличие значительных микродеформаций свидетельствуют о том, что ильменитовая фаза существует при определенном кристаллохимическом разупорядочении.

С этой 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, и также увеличивается коэффициент упаковки с 0.663 до 0.718 [A31].

6.1. Оптические и электрические свойства кристаллов и керамики $CdTiO_3$.

Оптические свойства кристаллов $CdTiO_3$ изучены в НИИ Физики на поляризационном микроскопе МИН-8 и в Силезском университете на специальной установке, позволяющей измерять двулучепреломление [A28]. Рельеф травления кристаллов очень интересен и похож на 180-градусную структуру доменов, выявляемых травлением в кристаллах $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и других перовскитовых сегнетоэлектриках. Эти мелкие ($1\text{-}2\cdot10^{-6}$ м) конфигурации ориентированы в двух взаимно перпендикулярных направлениях параллельно граням кристалла, рис. 76.

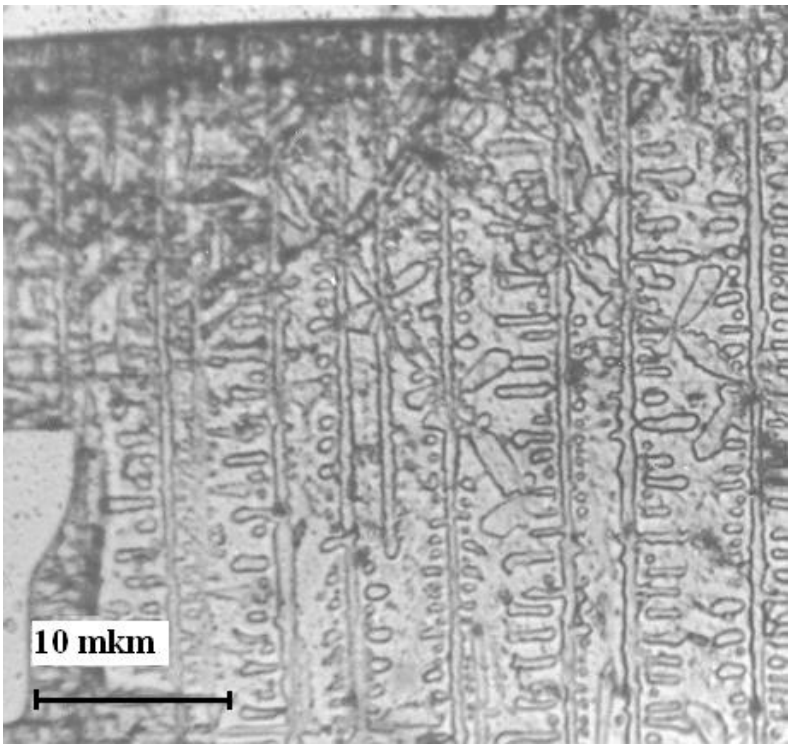


Рис. 76. Микрофотография кристаллов $CdTiO_3$ перовскитовой фазы [A28].

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

Монокристаллы титаната кадмия имеют ромбическую симметрию и поэтому характеризуются показателями преломления n_A, n_B, n_C соответственно ориентации оптической индикатрисы.

Изученные пластинчатые кристаллы $CdTiO_3$ имеют нормалью к поверхности кристаллографическое направление как правило [010], что позволило определить двулучепреломление $\Delta n=n_A - n_C$. Температурная зависимость двулучепреломления в перовскитовом кристалле $CdTiO_3$ показана на рис. 77.

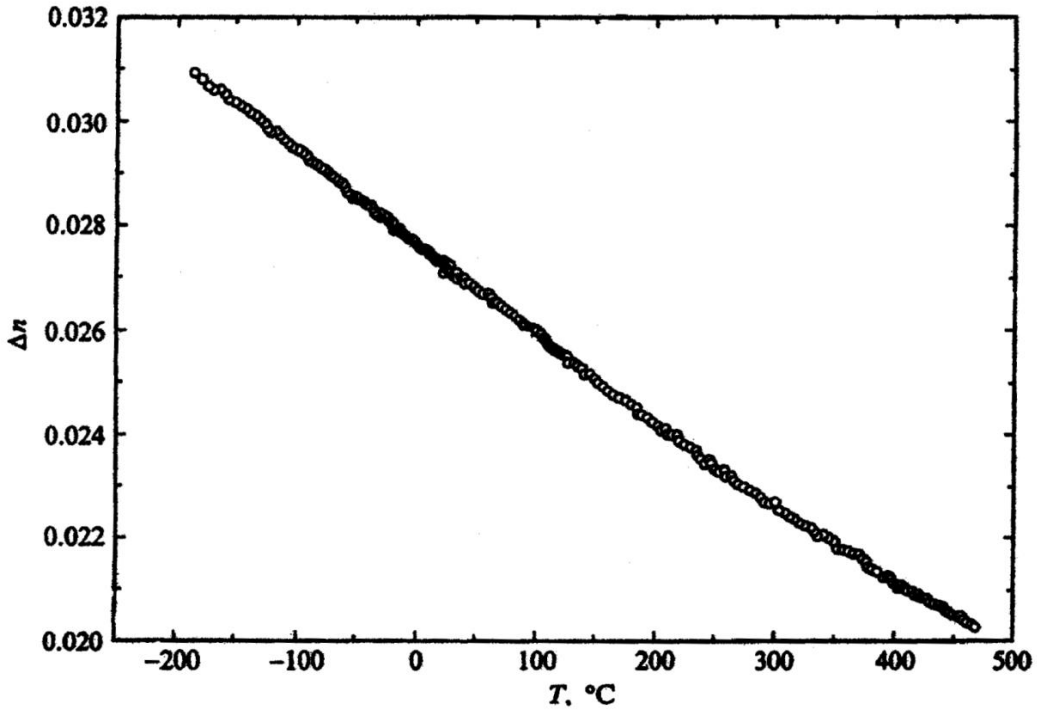


Рис. 77. Двулучепреломление пластинок титаната кадмия [A28].

Можно обнаружить некоторый излом Δn(T) при температурах ~ 220-230°C. Если для 200°C<T<200°C разность показателей преломления описывается функцией температуры как $\Delta n=0{,}0276 - 1{,}79\cdot10^{-5}T$ (°C), то для области 200°C<T<450°C: $\Delta n=0{,}0266-1{,}13\cdot10^{-5}T$(°C).

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

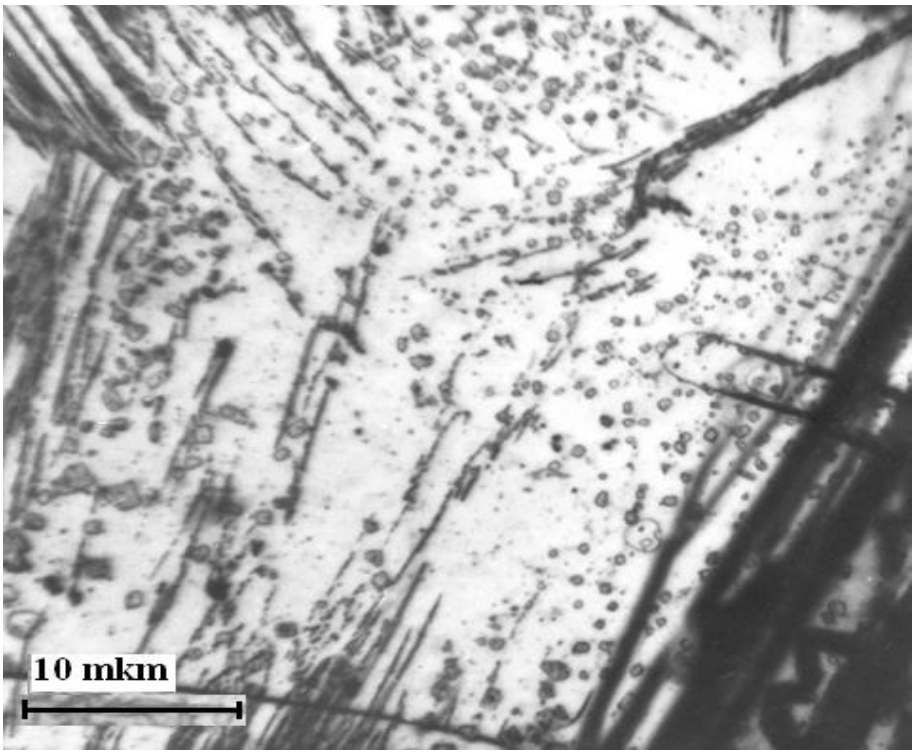


Рис. 78. Поверхность кристалла ильменитной фазы $CdTiO_3$ в поляризованном свете. Кристалл оптически отрицательный, одноосный.

Проведенные измерения температурных зависимостей электропроводности G для перовскита титаната кадмия выявляют наличие излома логарифмической зависимости от обратной температуры при t=220 - 230°C, (рис. 79), что коррелирует с результатами оптических измерений (рис. 77).

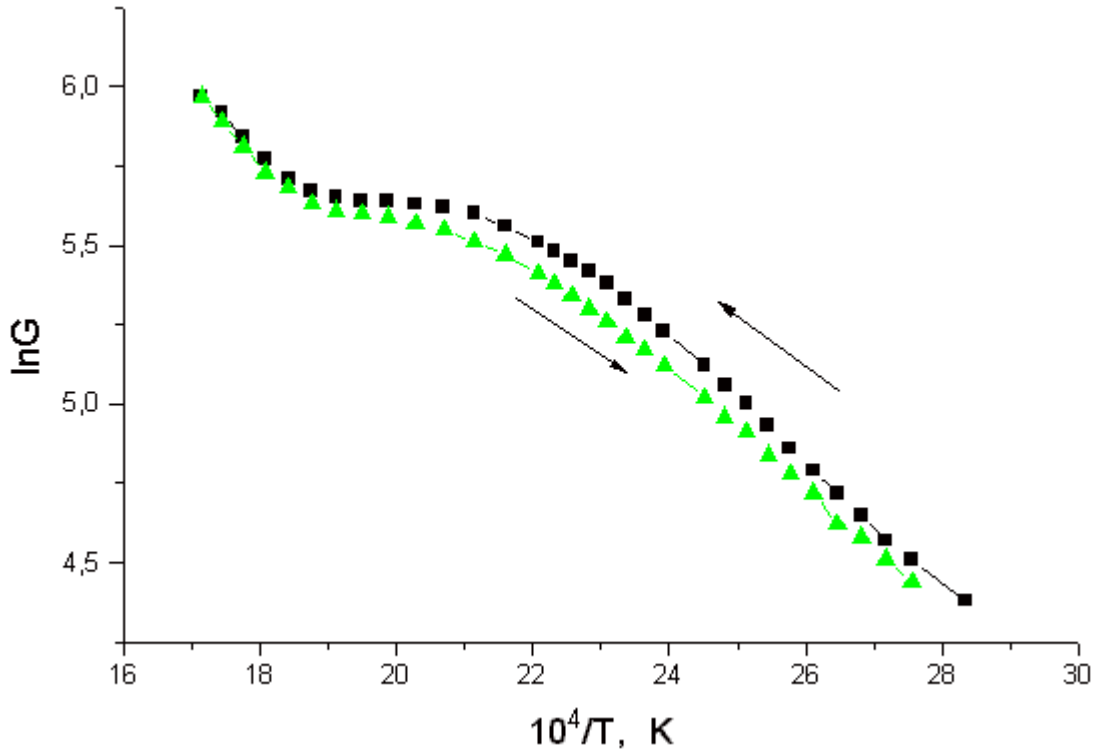


Рис. 79. Зависимость lnG (10^4/T) для монокристалла $CdTiO_3$ перовскитовой фазы [A30].

Явление некоторого гистерезиса в зависимости проводимости от температуры достаточно типично. Значения E_a различаются в различных областях температур: 0,751 эВ (в диапазоне температур 20-180°C); 0,079 эВ (180-250 °C); 0,776 эВ (250-320 °C). Вероятно, гистерезис связан с наличием в кристалле титаната кадмия дефектов разного рода, которые, как считается, во многом определяют, электрофизические свойства оксидов семейства перовскита [248].

В качестве проверки гипотезы о влиянии радиационных дефектов на структурное состояние перовскитовых кристаллов титаната кадмия, кристаллы были подвергнуты действию α- и γ-излучений с достаточно высокими энергиями как от радиоактивных источников, так и от ускорителей заряженных частиц. На поверхностное структурное состояние кристалла титаната кадмия перовскитовой фазы оказало влияние даже небольшая доза α-излучения от источника ^{239}Pu, 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 титаната кадмия после радиационного воздействия [A28].

Перовскитовые отражения			Сверхструктурные отражения		
HoKo	I_0	Ir*	HoKo	I_0	Ir
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. Io* и Ir - скорости счета до и после радиационного воздействия соответственно (s^{-1}).

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

(преимущественное атомов Cd, как наименее связанных в структуре $CdTiO_3$ [230]). Также можно отметить, что в результате облучения параметры перовскитовой ячейки увеличились: a_p=3,7774(3), b_p=3,8011(3) Å - до облучения, a_p=3,7809(3), b_p=3,8035(3) Å - после облучения.

Диэлектрические свойства претерпели некоторые изменения после гамма-облучение на бетатроне Б-25/30 (дозы и энергии: E_γ =23 МэВ, доза ~ 10 Гр), рис. 80. Радиационные воздействия различными дозами проводились с целью изучения влияния радиационных дефектов на перовскитовую фазу, 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 порядка 1 – 3 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 перовскитовой фазы титаната кадмия, которые обусловлены радиационным воздействием с дозой порядка 10 Гр излучений высокой энергии.

Заметно, что сильная дисперсия проницаемости проявляется в диапазоне частот 100 – 1000 Гц. Диэлектрическая проницаемость имеет высокие значения около $2 \cdot 10^4$ при температуре 300 °C, без максимумов. Слабо выраженные максимумы ε присутствуют при температуре 280 °C лишь в режиме нагрева кристалла. По-видимому, эти аномалии объясняются наличием в кристаллической структуре кристалла титаната кадмия дефектов (зарядовых ловушек), которые имеют значительные релаксационные времена. 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.

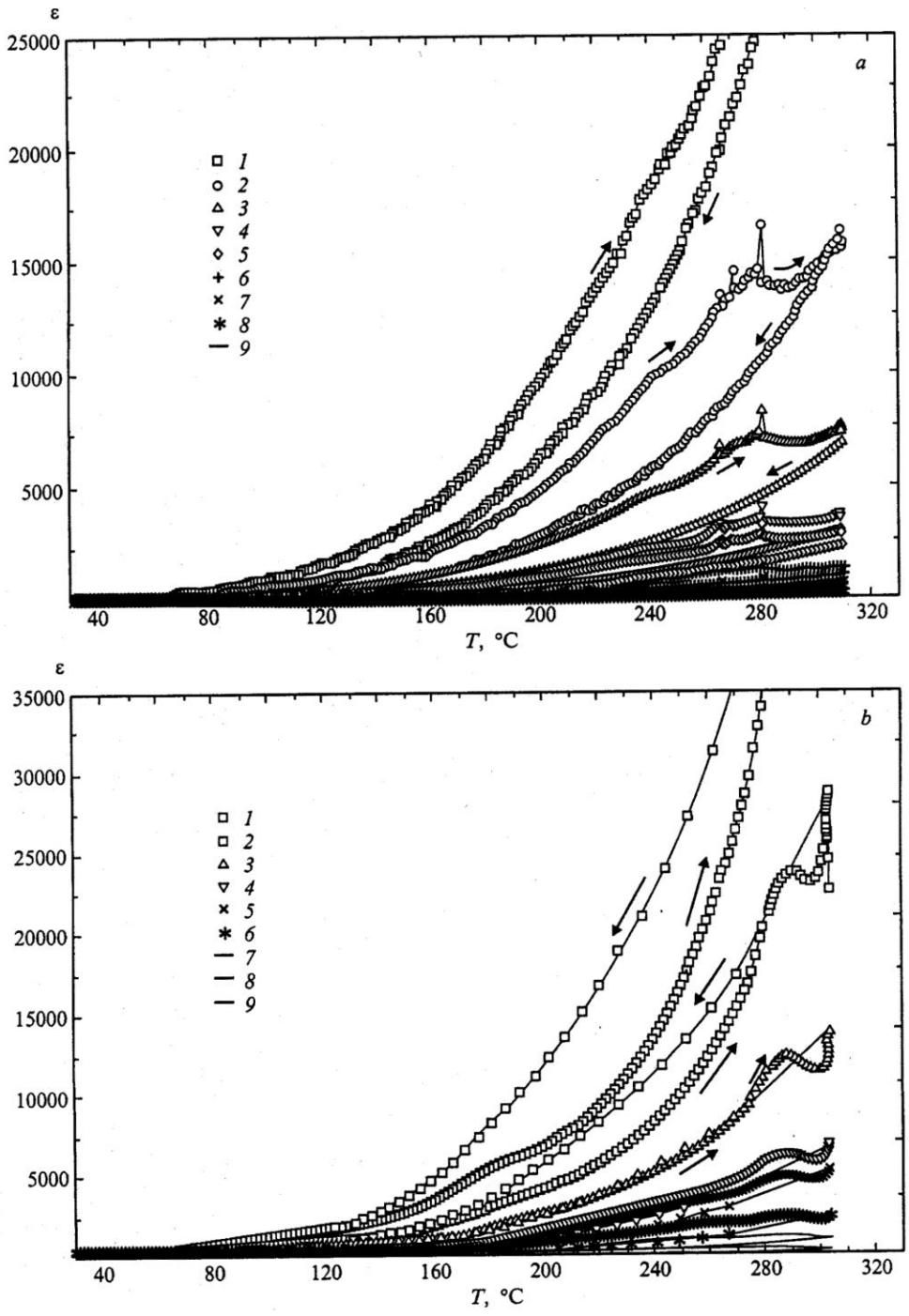


Рис. 80. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла $CdTiO_3$ перовскитовой фазы до (a) и после (b) γ-облучения (10 Гр) при различных частотах f (kHz): 1- 0,1; 2- 0,2; 3 - 0,4; 4- 0,8; 5 - 1; 6 - 2; 7 - 4; 8- 10; 9 –20 [A28].

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 и может определять отмеченные особенности зависимостей диэлектрической проницаемости от температуры.

6.3. Фазовый переход перовскит-ильменит в $CdTiO_3$.

Частичная обратимость, принципиальная энантиотропность реконструктивного фазового перехода перовскит-ильменит титаната кадмия, по-видимому, была впервые экспериментально показана в оригинальной работе Д. Либереца [249]. Однако в этой работе фазовый переход происходил лишь при 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 ин ситу фиксировался частичный переход в перовскитовую фазу и обратно. Для некоторых структур типа ильменита подобные исследования были проведены Е. Ито и Н. Росс и другими исследователями [250, 251]. Под воздействием сверхвысоких (20-40 ГПа) давлений и температур (1300 К) наблюдались фазовые переходы из ильменитовых фаз $MnGeO_3$, $MgSiO_3$, $MnTiO_3$ в перовскитовые, а снижение давлений и температур сопровождалось обратными переходами.

Нами были предприняты попытки перевода из перовскитовой фазы в ильменитовую фазу титаната кадмия с помощью воздействия достаточно большой дозы радиационного воздействия, имея в виду возможное разрыхление структуры [А33]. 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 ячеек: $a_p = c_p$ от 3.8015 Å до 3.8107 Å, b_p от 3.8212 Å до 3.8256 Å, 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 $T_{отж}$ порядка 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 массированно вносятся различного рода дефекты [252-254], как точечные, так и дислокационные.

Использование такого рода механоактивации находит применение для модифицирования и даже управления физическими свойствами керамических активных материалов [254]. При этом обработка, в зависимости от приложенного давления в процессе силового воздействия, например, индониобата свинца, $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ 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, как видно, являются сегнетоэлектриками при комнатной температуре. До и после дозированного интенсивного силового воздействия в сочетании с кручением было проведено рентгеноструктурное исследование этих соединений. Использован дифрактометр ДРОН-3М с медным анодом [А34-А36]. Для условной оценки воздействия мы использовали известный параметр сдвиговой деформации – ξ [252, 253]. Он связан с углом вращения и радиусом наковальни: $\xi = \ln(\nu r/d)$, где ν – 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 ξ_1 = 6,4 для двух оборотов пуансона, и ξ_2= 7,0 для четырех оборотов. Направление вращения одной из наковален периодически изменялось. Рентгеноструктурный анализ контрольных и обработанных образцов показал следующее. В обработанных образцах наблюдались признаки перехода в нанокристаллическое состояние: измельчение областей когерентного рассеяния, для двух оксидов – появление отражений кубической фазы, таблица 8.

Таблица 8**.** Воздействие интенсивного механической активации на $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $CdTiO_3$ [А35].

Образец	Число оборотов	Параметры перовскитовых ячеек		Объемы ячеек, Å^3	Полуширины дифракционных отражений	
		a, Å	c, Å		B_{002}, град	B_{200}, град
$BaTiO_3$	0	4.000(1)	4.034	64.54	0.37(5)	0.29
	2	4.006	4.020	64.50	∑= 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		B_{200}, град	B_{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.

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).

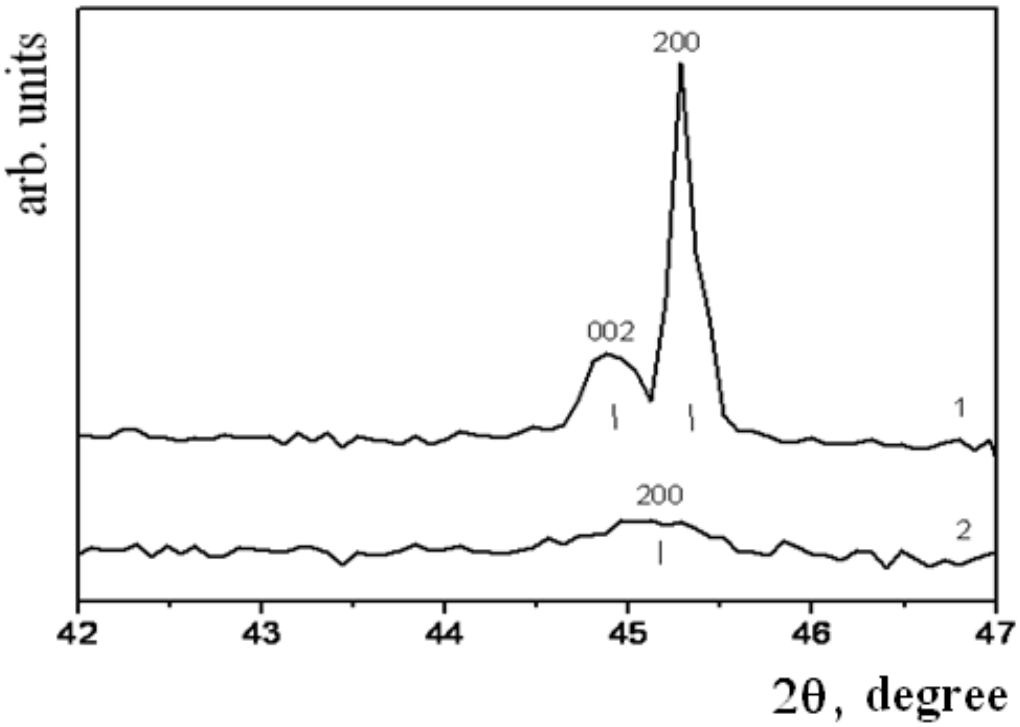


Рис. 81. Рентгеновская дифракция отражений 200 и 002 $BaTiO_3$, до интенсивного механического воздействия (1), и превращение их практически в одно отражение, 200, соответствующее кубической фазе [А35].

Аналогичные результаты наблюдались в этом сегнетоэлектрическом оксиде с использованием различных методов измельчения титаната бария уже давно, например, в работе [256]. Как видно, использованный нами способ воздействия оказал весьма существенное влияние на структурные свойства $BaTiO_3$.

Иная ситуация в структурном отношении с титанатом свинца после силового воздействия с кручением, по сравнению с титанатом бария. Предпринятое нами интенсивное силовое воздействие, типа пластической деформации, на порошковый образец $PbTiO_3$ оказалось недостаточным для его фазового перехода в кубическую фазу, (рис.82).

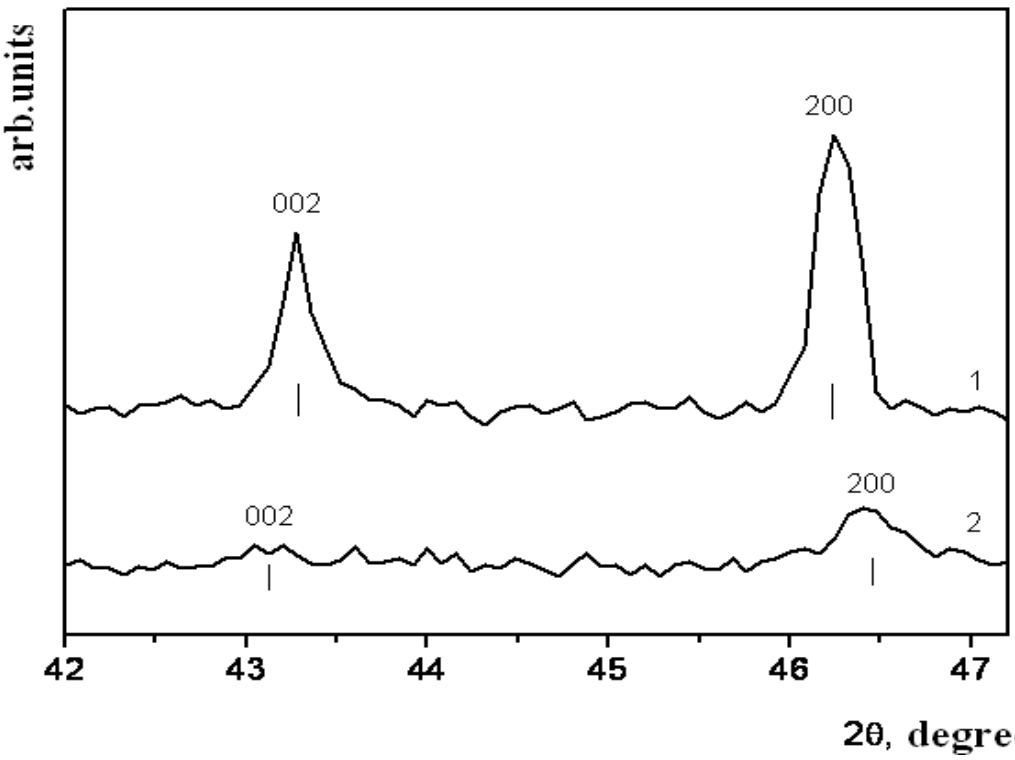


Рис. 82. Рентгеновская дифракция отражений 200 и 002 $PbTiO_3$, 1- до интенсивного механического воздействия, и 2 – после воздействия, [А35].

После воздействия объем перовскитовой ячейки титаната свинца увеличивается, при этом степень тетрагональности (c/a – 1) уменьшается. 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 парафазу из сегнетоэлектрической фазы для $PbTiO_3$ значительно выше, чем для $BaTiO_3$, (порядка 500 ºС и 120 ºС). Величина спонтанной поляризации $PbTiO_3$ также значительно больше, чем у $BaTiO_3$.

Результаты силового воздействия с кручением на поликристаллы титаната кадмия резко отличаются от результатов в случае титанатов бария и свинца. Для $CdTiO_3$ не наблюдается фазового перехода в кубическую фазу, нет увеличения объема перовскитовой ячейки или резкого изменения параметров перовскитовой ячейки. Напротив, объем ячейки уменьшен после воздействия, и

на дифракционной картине видны уширенные отражения, соответствующие ильменитовой фазе титаната кадмия, рис. 83.

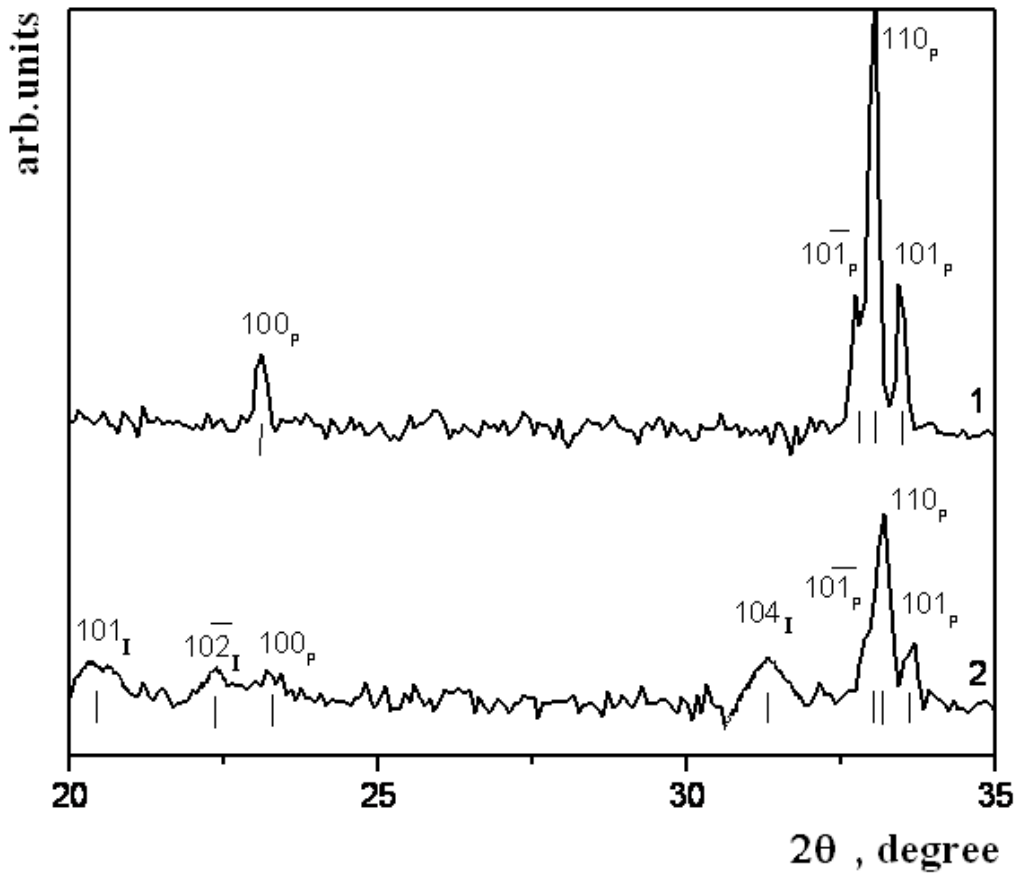


Рис. 83. Фрагменты рентгеновских дифракционных картин для титаната кадмия, 1 – контрольный образец, 2 – после максимального силового воздействия с кручением. Значки «I» и «P» соответствуют отражениям ильменитовой и перовскитовой фаз, [А35].

Вновь образовавшаяся ильменитовая фаза $CdTiO_3$ после интенсивного силового воздействия по типу ИПД, с кручением, имеет малые размеры областей совершенства, порядка 15 - 20 нм, и по-видимому, высокую степень дефектности. Массированное и достаточно энергичное внесение точечных и иных дефектов таким воздействием приводит к «разрыхлению» структуры перовскитового титаната кадмия, что сопровождается частичным фазовым переходом в ильменитовую фазу титаната кадмия. Следует отметить различие исходных состояний трех изученных оксидов – два из них ($BaTiO_3$ и $PbTiO_3$)

находились в сегнетоэлектрической фазе, а титанат кадмия в парафазе. С целью подтверждения существования ильменитовой фазы в обработанных образцах титаната кадмия, был проведен отжиг таких образцов при 1000 °С в течение 3-х часов, и это привело к исчезновению ильменитовой фазы и возврату образца титаната кадмия в исходную перовскитовую фазу.

Раздел 6.3. Последовательность фазовых переходов неупорядоченных твердых растворов $PbHfO_3$, $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ в области температур 293…573 K.

Отметим, что неугасающий интерес к антисегнетоэлектрикам (АСЭ) с академической точки зрения, обусловлен сложными фазовыми диаграммами [257, 258]. С точки зрения применения на практике, можно отметить, что прекрасные конденсаторные свойства для хранения и отдачи электрической энергии некоторых АСЭ, в частности, $PbHfO_3$ делают эти соединения перспективными и для технического применения [259]. Согласно литературным данным, гафнат свинца при температуре 300 K полностью изоструктурен цирконату свинца [260].

Цирконат свинца давно служит основой для многочисленных твердых растворов типа ЦТС - цирконат-титанат свинца, имеющий прекрасные конденсаторные и пьезоэлектрические свойства [152]. Можно отметить, что фазовые трансформации в $BaTiO_3$, $PbZrO_3$ [152], $PbTiO_3$, $KNbO_3$ описаны в научной литературе [261-266]. В $PbZrO_3$ с повышением температуры, орторомбическая (антисегнетоэлектрическая, АСЭ) фаза при 210 ˚С переходит сначала в ромбоэдрическую (сегнетоэлектрическую, СЭ), а затем при 230˚С - в кубическую параэлектрическую (ПЭ) фазу. Однако, фаза $PbHfO_3$ выше 163 ˚С и ниже 203˚С до сих пор однозначно не определена. В различных работах эта фаза интерпретируется как орторомбическая [266], ромбоэдрическая [267], тетрагональная [268, 269]. Поэтому мы также заострили 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 $4d^34s$. Конфигурации 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 (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 $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ и $Pb(In_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [270, 271]. С рассмотренной точки зрения низкотемпературные антисегнетоэлектрические фазы $PbHfO_3$ и $PbZrO_3$ (*Pbam*) являются результатом 180-градусного упорядочения локальных дипольных моментов с антиполярными смещениями ионов Pb по направлению типа [110] перовскитовых подъячеек. Согласно работам А. М. Глазера, 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 задача выяснения взаимосвязей между сегнетоэлектрическим (СЭ) и антисегнетоэлектрическим (АСЭ) состояниями, существующими в одном и том же материале при разных условиях. Так, особенности фазовых переходов, существующих в $PbHfO_3$ в области температур от комнатной до 230˚C, однозначно не определены. Анализ наиболее достоверных данных по структурным изменениям в антисегнетоэлектрике $PbHfO_3$ (табл. 9) показывает, что между антисегнетоэлектрической и параэлектрической (ПЭ) фазами существует переходная область.

Таблица 9. Структура $PbHfO_3$ согласно ряду источников в диапазоне 167 ºС – 230 ºС [А38].

Литература	Вид объекта, метод исследования	Т, ˚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

Авторы работ [266-269] приводят противоречивые результаты исследования структуры $PbHfO_3$ в некоторой переходной области 163-203 ºС. Однако наличие сверхструктуры $PbHfO_3$ в этом диапазоне температур не отрицается всеми исследователями.

Нами изучен процесс фазовых трансформаций в гафнате свинца в широком интервале температур: 20 – 400 ˚С. Приведены также результаты измерения диэлектрических параметров, которые позволяют судить о характере сегнетоактивной фазы (СЭ или АСЭ).

Образцы $PbHfO_3$ синтезированы из исходных оксидов PbO (хч), HfO_2 (осч). Температура обжига 850 °С, длительность 3 ч. После перепрессовки

образцы отжигались при 1100 °C в течение 4 ч. 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 800 °C. Рентгеноструктурное изучение образцов проводилось на дифрактометре ДРОН-3М (Cu-Kα-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.

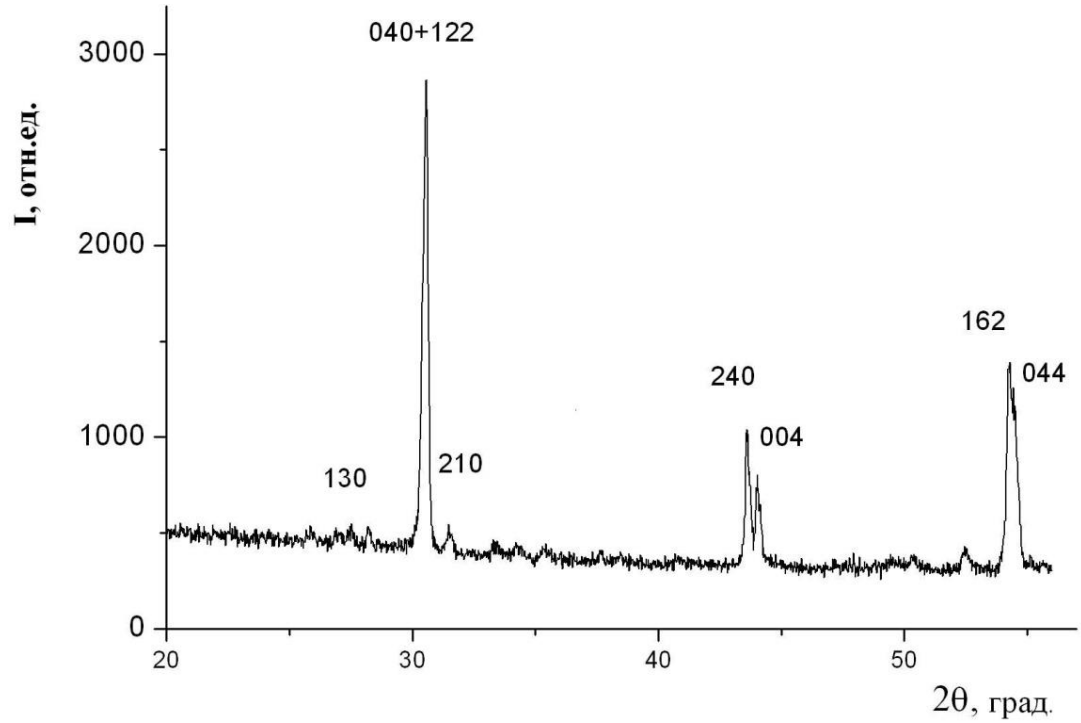


Рис. 84. Фрагмент рентгенограммы $PbHfO_3$ при комнатной температуре [А38].

Диэлектрические измерения были проведены на частотах от 25 Hz до 1 MHz с помощью E7-20. Температурные съемки структурных изменений $PbHfO_3$ проведены в специальной приставке к рентгеновскому дифрактометру со стабилизацией температуры при каждой записи рентгендифракционного профиля не хуже, чем ± 2 К. Наиболее подробно исследования проводились в интервале температур $150 \leq T \leq 250$ °C, в котором и происходят основные изменения между антисегнето- и параэлектрической фазами $PbHfO_3$.

Исследования проведены как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения образца.

Наблюдаемые дифракционные отражения соответствуют известной орторомбической ячейке с пр. гр. *Pbam* (O1).

В области температур 150 ˚C < T < 180 °C проведенный анализ показал, что структура $PbHfO_3$ является орторомбической *C2mm* (O2) с параметрами *a* = 5.856, *b* = 5.847, *c* =4.126 Å, подобной орторомбической фазе в $BaTiO_3$ ниже 5 °C. В процессе обработки также были использованы структурные модели различных пр. гр. симметрии: *Pbam*, *Pm3m*, *R3m* (и *R3c*), *P4mm*, *C4mm*.

Группа дифракционных рефлексов типа {111} $PbHfO_3$ в области температур 180 < *T* < 220 °C представляет собой одиночный максимум, как и в кубической фазе. В результате анализа и обработки рентгенограмм минимальное значение *R*-факторов (3-4%) получено для пр. гр. симметрии *P4mm*, фаза T. Представленные на рис. 85 зависимости параметров перовскитовой ячейки $PbHfO_3$, а также среднего параметра ячейки, то есть $\langle a \rangle = V_{яч}^{1/3}$ от температуры позволяют сделать следующие выводы.

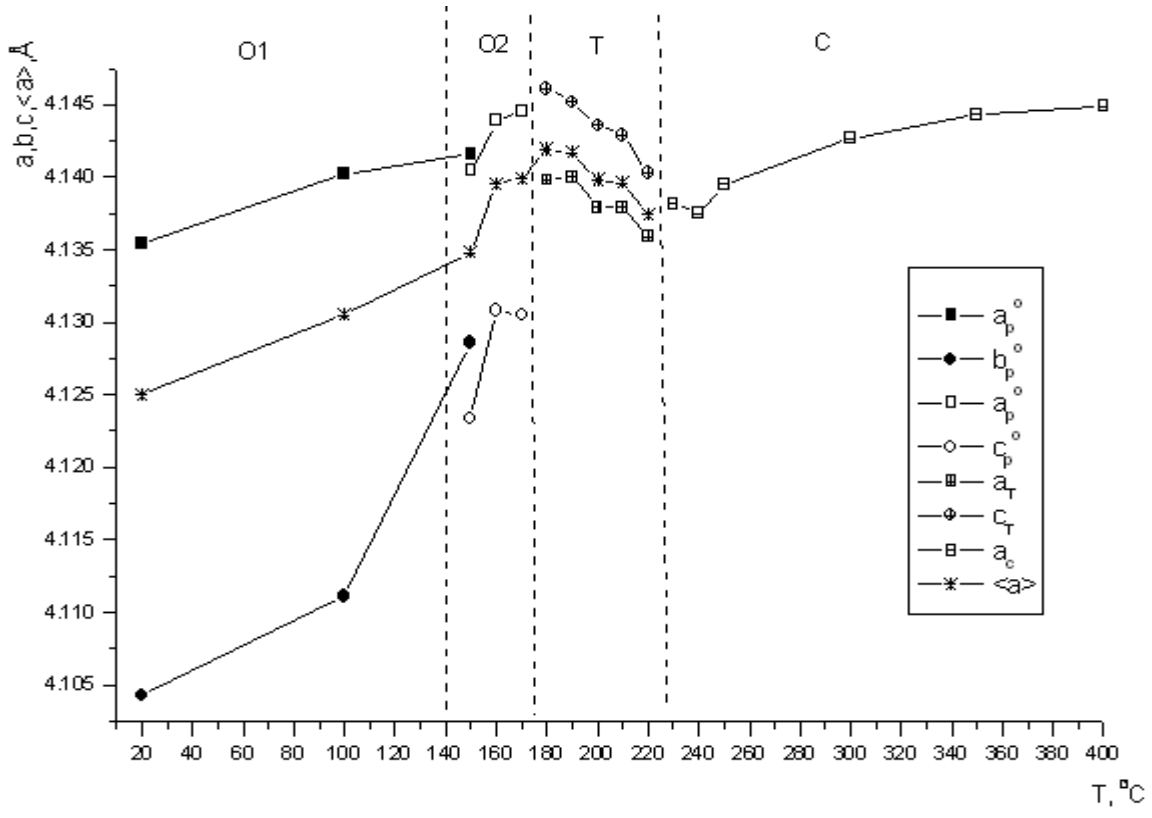


Рис. 85. Изменения параметров перовскитовой ячейки гафната свинца с температурой, где a_p^o – перовскитовая орторомбическая, аналогично b_p^o и c_p^o , пунктиром разделены различные фазы (Т – тетрагональная фаза, С – кубическая) [А39].

При переходе из кубической фазы в тетрагональную наблюдается увеличение <a>, что характерно для переходов в полярные сегнетоэлектрические фазы. При температурах Т < 180 °С наблюдается уменьшение <a>, что характерно для переходов P4mm→C2mm, (аналогично фазовым переходам в $BaTiO_3$ и $KNbO_3$), уменьшение среднего параметра при Т < 150 °С соответствует переходу из СЭ в АСЭ фазу. Измерения диэлектрических свойств (ε и tgδ) керамического образца $PbHfO_3$ проведены на измерителе иммитанса Е7-20 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 20≤Т≤350 °С. На рис. 86 приведены характерные температурные зависимости ε для нескольких частот.

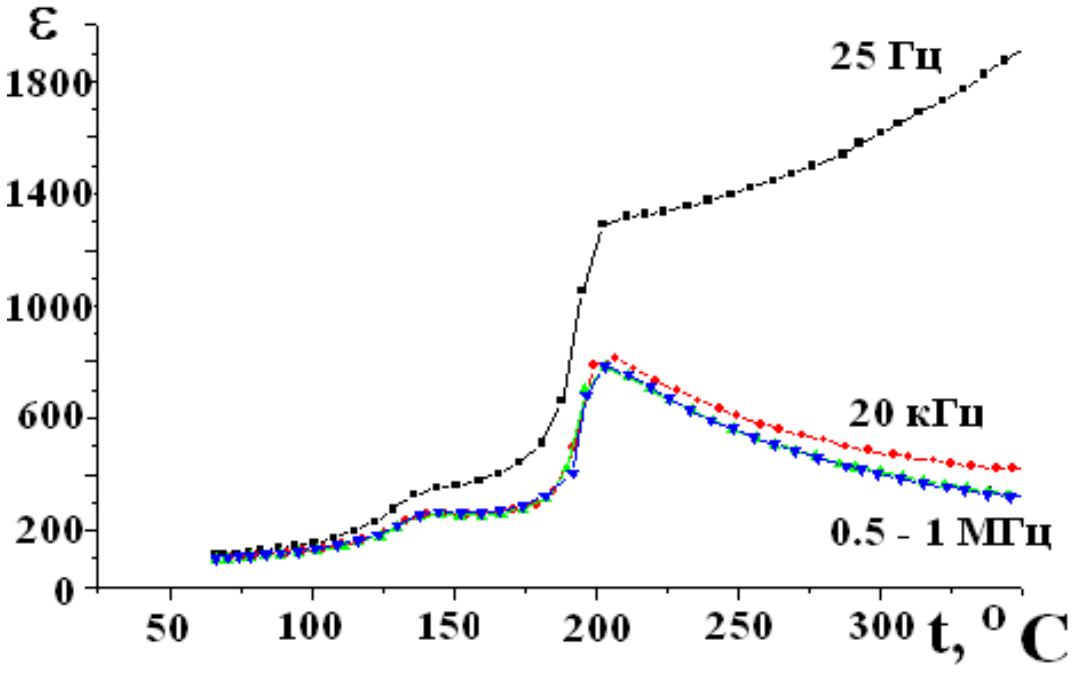


Рис. 86. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε(Т) $PbHfO_3$ для f= 25Hz, f=20kHz, f=500kHz, f=1MHz, режим нагрева образца [А39].

Обработка температурных зависимостей *ε(T)*, полученных на разных частотах показала, что в параэлектрической фазе $PbHfO_3$ при $T > 220$ °C (на 15 °C выше T_C) закон Кюри-Вейсса выполняется лишь для измерений на частотах $f \geq 200$Hz. Величины констант C_w и T_0 монотонно изменяются с изменением *f*: с увеличением частоты C_w уменьшается, приближаясь к определенному значению при 1MHz, а T_0 увеличивается (до f=1MHz).

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

Можно предположить, что при увеличении частоты измерительного поля 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, нами установлено, что промежуточное состояние $PbHfO_3$ между АСЭ и ПЭ фазами характеризуется следующей последовательностью структурных изменений. В точке Кюри (T=220 °C) при понижении температуры возникает полярная тетрагональная фаза *P4mm*, с направлением спонтанной поляризации P_s вдоль оси 4-го порядка, аналогично СЭ фазам $BaTiO_3$, $PbTiO_3$. При T=170 °C происходит переход в орторомбическую фазу *C2mm* с направлением спонтанной поляризации вдоль оси 2-го порядка, что связано со смещением атомов гафния по оси *X*. При температуре T=150 °C возникают дополнительные антиполярные смещения атомов Pb, что приводит к фазовому переходу в орторомбическую фазу *Pbam*.

Ранние исследования диэлектрических свойств керамики твердооксидного раствора $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$, (ЦГС), при x=0,3; 0,5; 0,7 показали снижение температуры перехода в парафазу с ростом концентрации гафния и выявили существование как АСЭ, так и СЭ 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 [274]. В составе с x=0,05 отмечено размытие фазовых переходов АСЭ-СЭ, СЭ-ПЭ [275].

Цель нашей работы – выявление с помощью метода рентгеновской дифракции температурных последовательностей фазовых переходов и определение областей существования АСЭ и СЭ фаз в составах $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$.

Образцы $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ с x= 0,3; 0,5; 0,7 синтезированы из исходных оксидов PbO (хч), HfO_2 (осч), ZrO_2 (осч). Температура обжига – 850 °C, длительность – 3 часа. После перепрессовки образцы отжигались при 1000 °C в течение 4 часов. Полученная керамика тестировалась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа методом внутреннего стандарта с целью проверки заданных концентраций Pb, Hf, Zr. Следует отметить полную изоструктурность оксидов циркония и гафния, что затрудняет использование рентгендифракционного анализа для однозначного определения оксида гафния. 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.

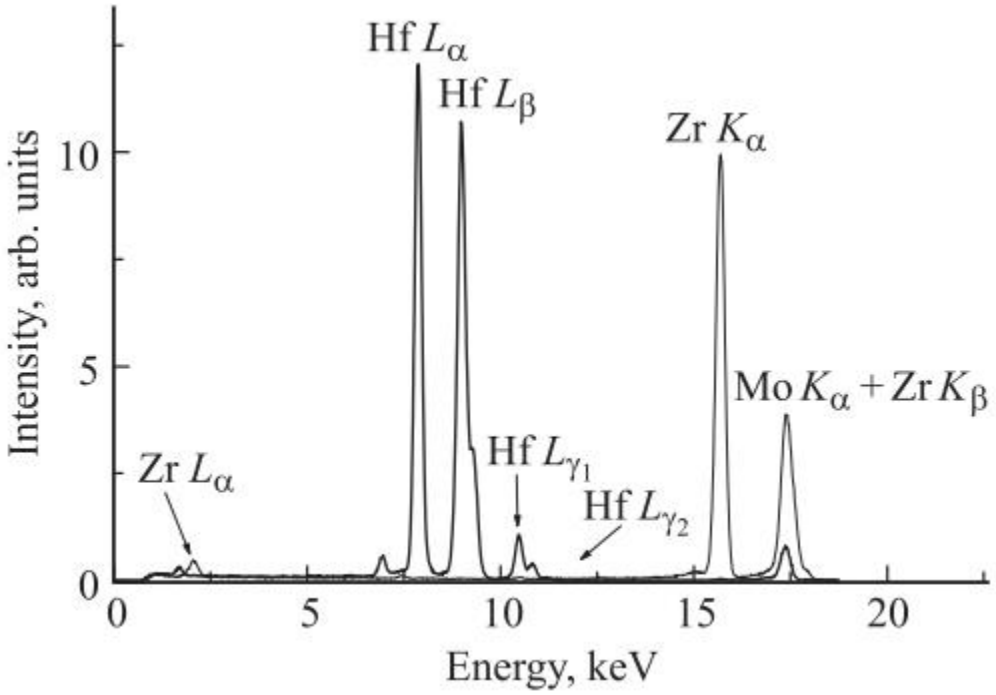


Рис.87. Рентгенофлуоресцентный спектр образца $PbZr_{0,3}Hf_{0,7}O_3$ [A39]

Рентгеновский флуоресцентный элементный анализ приготовленных образцов твердых растворов показал совпадение долей гафния и циркония со стехиометрией составов в пределах ошибки 5 % массовых.

Температурные зависимости среднего параметра ячейки <a> ($<a>=\sqrt[3]{V_{яч}}$) 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 $PbHfO_3$.

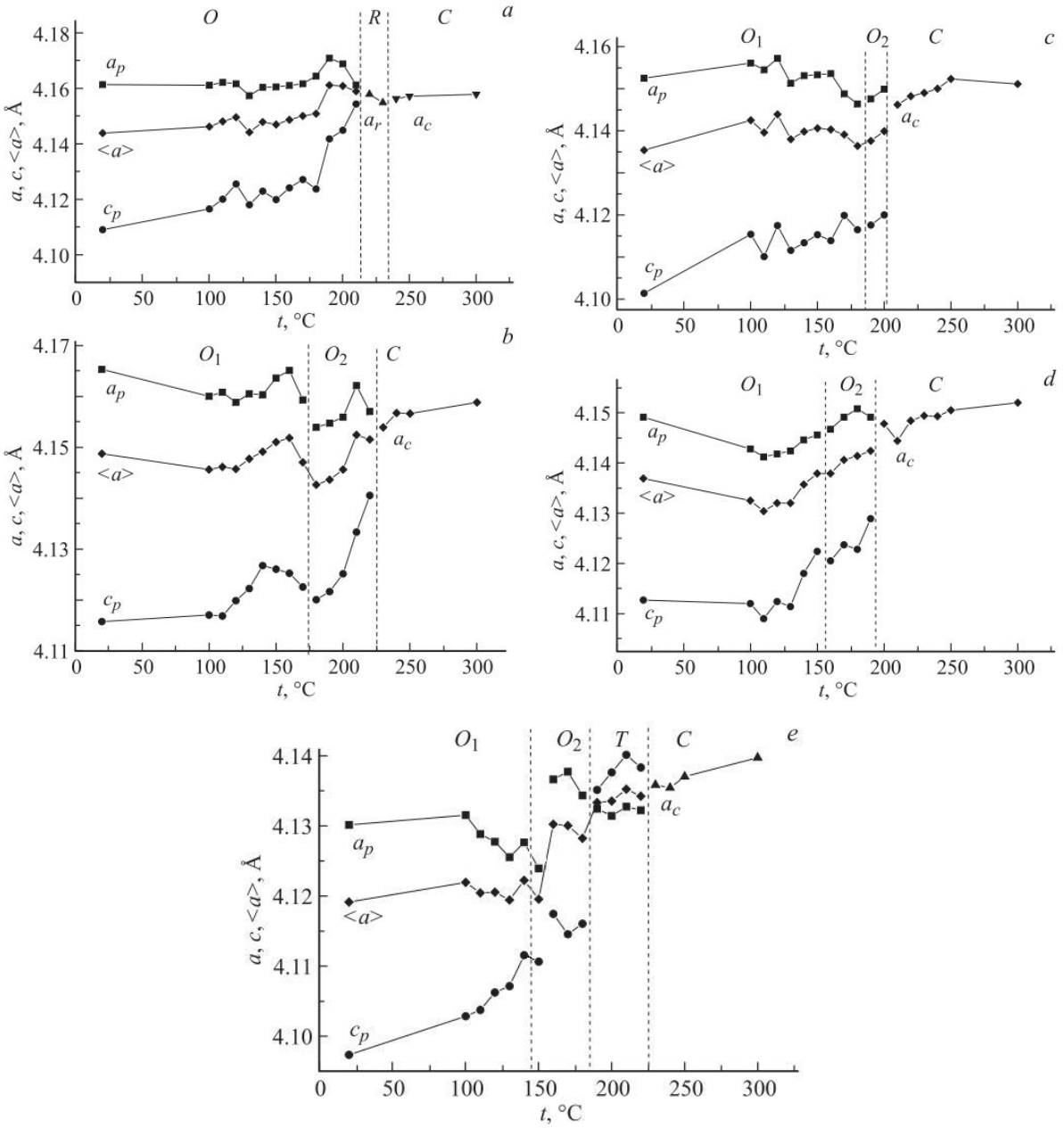


Рис. 88. Температурно-фазовые диаграммы твердых растворов $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ и цирконата (гафната) свинца, a) $PbZrO_3$, b) $PbZr_{0.7}Hf_{0.3}O_3$, c) $PbZr_{0.5}Hf_{0.5}O_3$, d) $PbZr_{0.3}Hf_{0.7}O_3$, e) $PbHfO_3$. Вертикальные штриховые линии показывают границы фаз. Фазы R, C и T – ромбоэдрическая, кубическая и тетрагональная соответственно [A39].

Рентгеноструктурные данные для различных температур и соотношений ионов циркония и гафния в синтезированных нами твердых растворов ЦГС показаны в таблице 10.

Таблица 10. Температурные области существования фаз исследуемых составов.

Состав	Фаза O_1, Pbam t, ^{0}C	Фаза O_2, A2mm, t, ^{0}C	Фаза P4mm t, ^{0}C	Фаза R3m t, ^{0}C	Фаза Pm3m t, ^{0}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 цирконата-гафната свинца можно видеть на рис. 89.

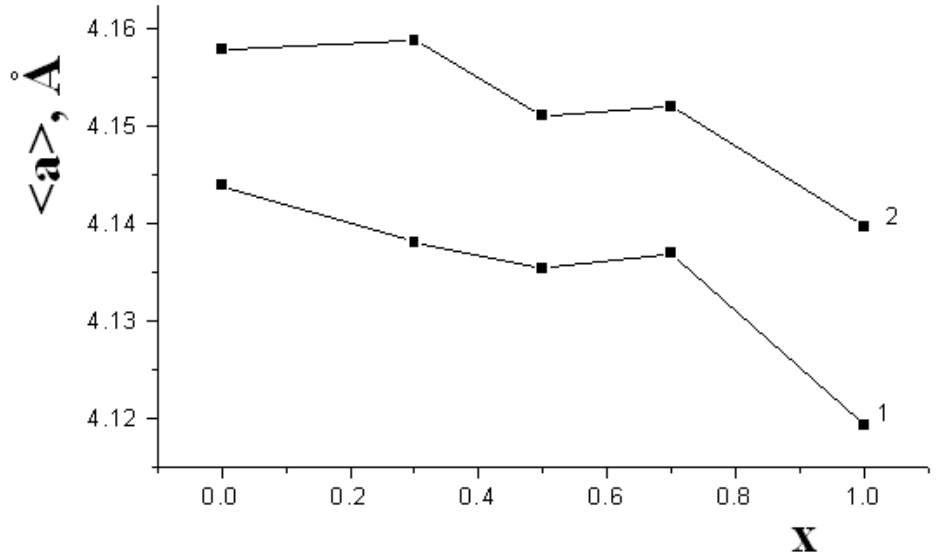


Рис. 89. Зависимость среднего параметра ячеек от содержания гафния (x) в цирконате-гафнате свинца при различных температурах, 1 – при комнатной, 2 – при 300 °C (в параэлектрической фазе) [А39].

Само по себе влияние атомного содержания гафния на объем, или средний параметр ячейки, доказывает успешный синтез сложных оксидов, твердых

растворов $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$, 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], (в позициях «А») приводят к тому, что средние параметры ячеек гафната и цирконата свинца также различаются, 4.142 Å (для $PbHfO_3$) и 4.158 Å (для $PbZrO_3$).

Для диэлектрических измерений на образцы были нанесены электроды вжиганием серебра при температуре 800 °С. На рис. 90 показана зависимость ε(T) $PbHfO_3$ на частоте 1 MHz в области температур 50-350 °С.

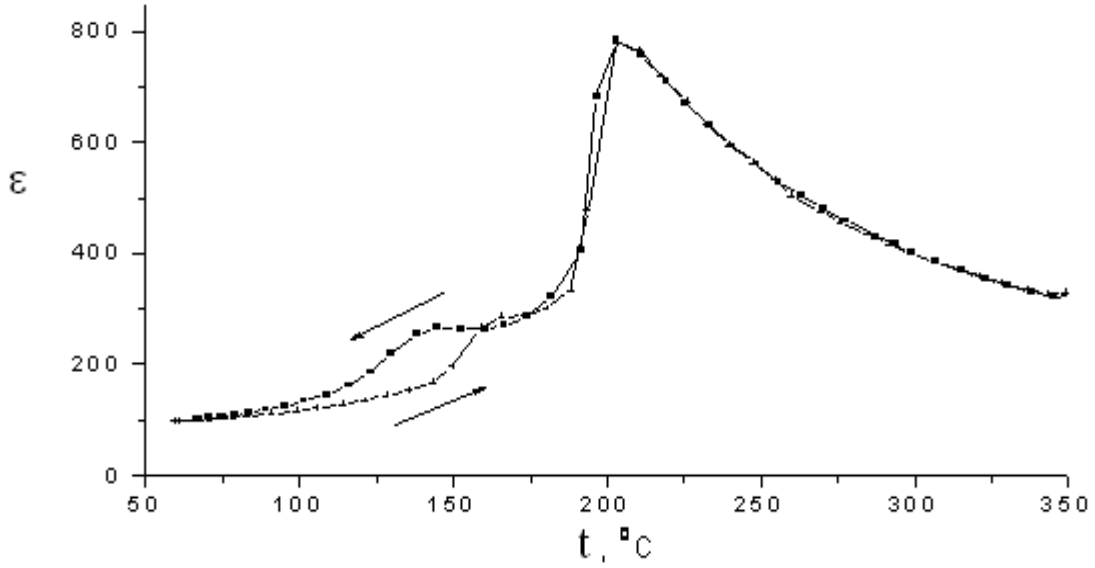


Рис. 90. Зависимость ε(t) диэлектрической проницаемости $PbHfO_3$. Стрелками отмечены режимы нагрева и охлаждения [А39].

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.

Можно видеть, что переход $O_1 \rightarrow O_2$ в зависимости ε(t) для гафната свинца проявляется в виде слабого максимума с большим температурным гистерезисом. В составах $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ (x=0,3; 0,5; 0,7) зависимости ε(t) подобны ранее полученным в [273]. Сравнение наших данных с результатами [273] показывает: что СЭ фаза R3m со стороны $PbZrO_3$, так и обнаруженная нами СЭ

фаза P4mm со стороны $PbHfO_3$, существуют в областях относительно малых концентраций вторых компонентов ($x < 0,3$ и $x > 0,7$). В диапазоне атомных долей $0,3 < x < 1$ существует сегнетоэлектрическая фаза A2mm, аналогично орторомбической фазе в титанате бария вблизи 273 K. Последовательность температурных фазовых в $PbHfO_3$ и его твердых растворах с $PbZrO_3$ согласуется с термодинамической теорией [276, 277].

6.4. Фазовые переходы кадмовольфрамата свинца (Pb_2CdWO_6).

Перовскитовое соединение Pb_2CdWO_6 (PCW) привлекло к себе внимание как потенциальный сегнето - или антисегнетоэлектрик, структурный аналог сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков Pb_2MgWO_6, Pb_2CoWO_6, было синтезировано в 1961 г. [278, 279]. Диэлектрические исследования керамики и кристаллов Pb_2CdWO_6 показали, что этот состав проявляют ряд необычных свойств в области температур 20…700 °C [278-284]. В работе Поплавко Ю.М. зафиксирован фазовый переход первого рода при температуре порядка 420 °C [284]. Однако в работах [281-283] отмечается наличие двух размытых максимумов в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры ε(T). Технология приготовления керамики PCW сильно влияет на зависимости ε(T), как выясняется по результатам работы [281]. Рентгеноструктурные исследования керамических составов кадмовольфрамата свинца показали, что при 420 °C он переходит в кубическую фазу, пространственная группа симметрии Fm3m, [278]. При комнатной температуре на рентгенограммах кадмофольфрамата свинца проявляются сверхструктурные, по отношению к перовскитовой ячейке, дифракционные максимумы. По-видимому, этот факт является следствием кислородно-октаэдрического упорядочения ионов Cd^{2+} и W^{6+}. Это и показало наличие сверхструктурной ячейки в кадмовольфрамате свинца.[278]. Авторы [278] обнаружили сильные флуктуации параметров ячейки и ее объема вблизи 420 ºC. Эти рентгеноструктурные данные коррелируют с результатами дилатометрии.

Авторы работы [282] наблюдали сверхструктурные дифракционные максимумы в кубической фазе кадмовольфрамата свинца, что скорее всего отражает упорядочение в октаэдрах атомов кадмия и вольфрама. На температурных диэлектрических спектрах частотных зависимостей проницаемости авторами [283] обнаружены две аномалии: на 105 °С и широкий пик в области температур 150 °С – 410 °С. Согласно этим авторам, зависимости такого рода характерны для антисегнетоэлектриков. Как структурными, так и диэлектрическими методами, в работах было продемонстрировано наличие типичных для антисегнетоэлектриков антипараллельных смещений атомов в области комнатных температур, однако пространственная группа не была определена. Поскольку группу симметрии и координаты атомов можно определять на монокристаллах, следует отметить попытки авторов [285] сделать это. Однако двойникование структуры кристаллов Pb_2CdWO_6 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 согласно литературным данным - O_h^5 (Fm3m) [229, 278-284].

Но исследования антисегнетоэлектрических материалов, как уже отмечалось, представляет интерес и для практики. Поэтому необходимо определить элементарную ячейку Pb_2CdWO_6, уточнить пространственную группу симметрии и структурные параметры, как в области комнатных температур, так и вблизи фазового перехода в кубическую фазу, при температурах 20…750 °С. Также следует выяснить роль деталей локальной атомной структуры в температурных зависимостях диэлектрической проницаемости.

В нашей работе были изучены керамические материалы Pb_2CdWO_6, синтезированные по методике работы [283], при температуре порядка 1000 °С и давлении 50 МПа. Для рентгеноструктурных исследований использована стандартная техника: ДРОН-3М и камера со стабилизацией температуры.

Диапазон температур: 15°С 800 °С. Шаг по температуре от 10 °С до 50 °С. Все рентгенограммы обработаны полнопрофильным методом Ритвелда. Электроды на керамические образцы наносились методом вжигания серебряной пасты.

Анализ экспериментальных результатов и картины рентгеновской дифракции можно видеть на рис. 91 и 92, а также в таблицах 11-13. Представлены также расчетные картины по предложенным моделям атомной структуры кадмофольфрамата свинца.

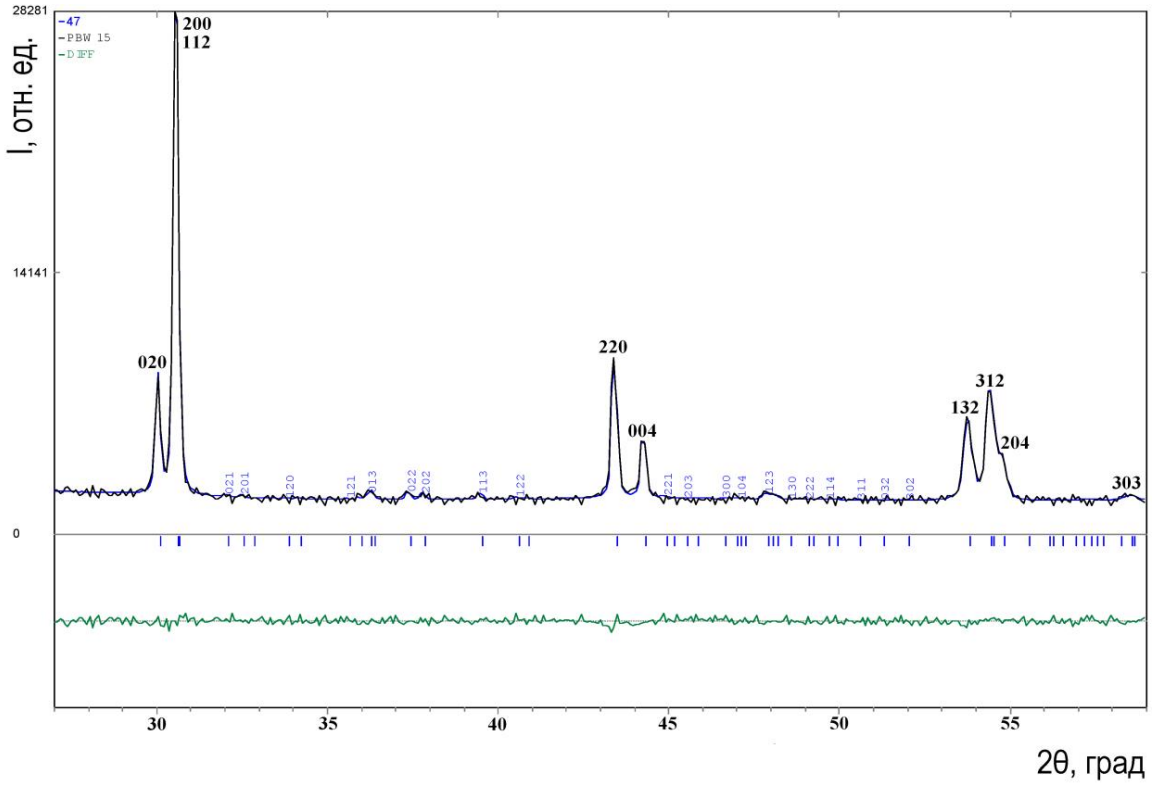


Рис. 91. Экспериментальный и теоретический дифракционные профили Pb_2CdWO_6 (O) и значение профильного фактора ошибки (R_p = 4.7 %). Отмечены наиболее интенсивные рефлексы [A40].

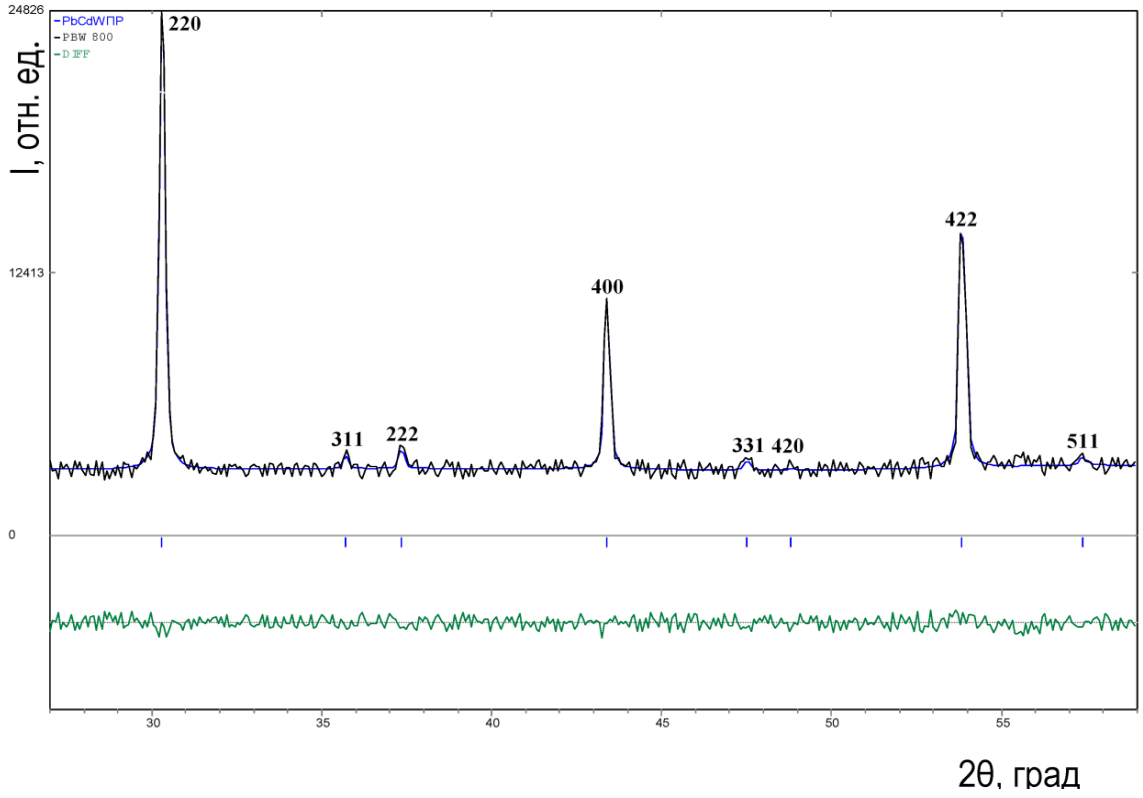


Рис. 92. Экспериментальный и теоретический дифракционные профили Pb_2CdWO_6 (C) и значения профильного фактора ошибки (R_p = 5.4 %) [A40].

Проведя анализ присутствия сверхструктурных отражений на рентгенограммах орторомбической и кубической фаз, можно заключить следующее. Как в орторомбической, так и в кубической фазах имеет место упорядочение ионов кадмия и вольфрама, как это отмечалось в литературе и ранее. Причем в кубической фазе такие отражения имеют повышенную интенсивность. Дифракционные отражения, возникающие из-за антипараллельных смещений ионов типа «В» имеют место только в орторомбической фазе Pb_2CdWO_6. Обработка дифракционных профилей с помощью полнопрофильной программы позволила установить следующее. Вместе с перовскитовыми отражениями в диапазоне температур 15 °С - 380 °С имеют место сверхструктурные отражения двух типов.

Структурные характеристики кадмофольфрамата свинца при 15 °С представлены в таблице 11.

Таблица 11. Наблюдаемые дифракционные отражения и межплоскостные расстояния кадмовольфрамата свинца, t = 15 °С.

2θ, град	d, Å	$(HKL)_O$	$(hkl)_p$	$I/I_o \times 100\%$.
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

Дифракционные отражения, обусловленные упорядочением в октаэдрах ионов кадмия и вольфрама отмечены *, упорядоченным смещениям ионов свинца отмечены **.

В таблице 12 приведены уточненные структурные параметры O − фазы PCW при 15 °C и C – фазы при 770 °C.

Таблица 12. Структурные параметры орторомбической (O) и кубической (C) фаз Pb_2CdWO_6 [A40].

Pb_2CdWO_6 (O) t = 15 °C Пространственная группа Pmmm = D_{2h}^1(№ 47) Z = 2		Pb_2CdWO_6 (C) t = 770 °C Пространственная группа Fm3m = O_h^5(№ 225) Z = 4	
A_O = 5.8407(5) Å B_O = 5.9436 Å C_O = 8.1760 Å	$a_m = c_m$ = 4.1666 Å b_m = 4.0880 Å β_m = 91°	A = 8.3336 Å	a_c = 4.1668 Å α = 90°

Упорядочение ионов кадмия и вольфрама в кислородных октаэдрах обусловливает появление одного из двух типов сверхструктурных дифракционных отражений. Отражения второго типа связаны с антипараллельными смещениями атомов свинца. В области комнатных температур определена орторомбическая ячейка (O) с трансляциями $\mathbf{A_O=a_m-c_m}$, $\mathbf{B_O= a_m+c_m}$, $\mathbf{C_O=2b_m}$, 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 было проведено изучение зависимости величины профильного R_p-фактора от координат атомов.

Структурные данные для кубической фазы кадмофольфрамата представлены в таблице 13.

Таблица 13. Наблюдаемые дифракционные отражения и межплоскостные расстояния кадмовольфрамата свинца, t = 770 °C.

2θ, град	d, Å	$(HKL)_O$	$I/I_o \times 100\%$.
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

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 [A51]. Это позволяет утверждать, что сверхструктурные рефлексы второго типа объясняются антипараллельными смещениями атомов свинца, наблюдаемые в низкотемпературной орторомбической фазе кадмовольфрамата. В кубической фазе существует дальний порядок в чередовании атомов кадмия и вольфрама в октаэдрических позициях. Это косвенно подтверждается анализом R-фактора с помощью модели неупорядоченного расположения атомов кадмия и вольфрама, которая была рассмотрена нами с помощью полнопрофильной программы обработки рентгеновской дифракции [A51].

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

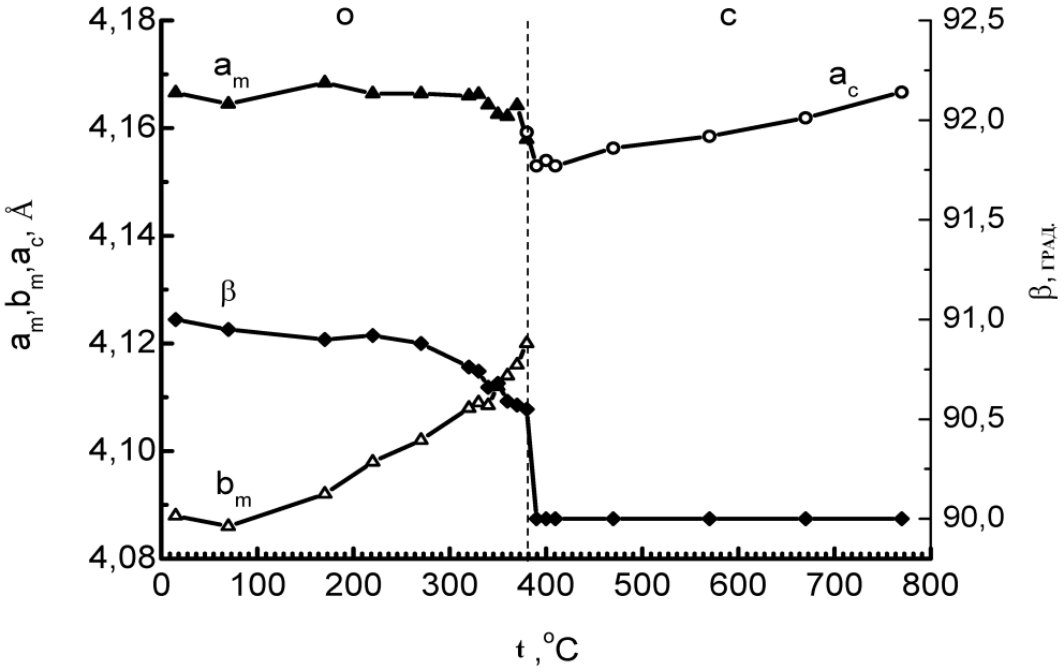


Рис. 93. Температурные зависимости параметров перовскитовых подъячеек Pb_2CdWO_6 [A40].

Следует отметить немонотонность поведения параметров a_m, b_m и a_c в окрестности фазового перехода. Можно рассмотреть эти особенности на зависимостях объемов перовскитовых подъячеек от температуры (рис. 94).

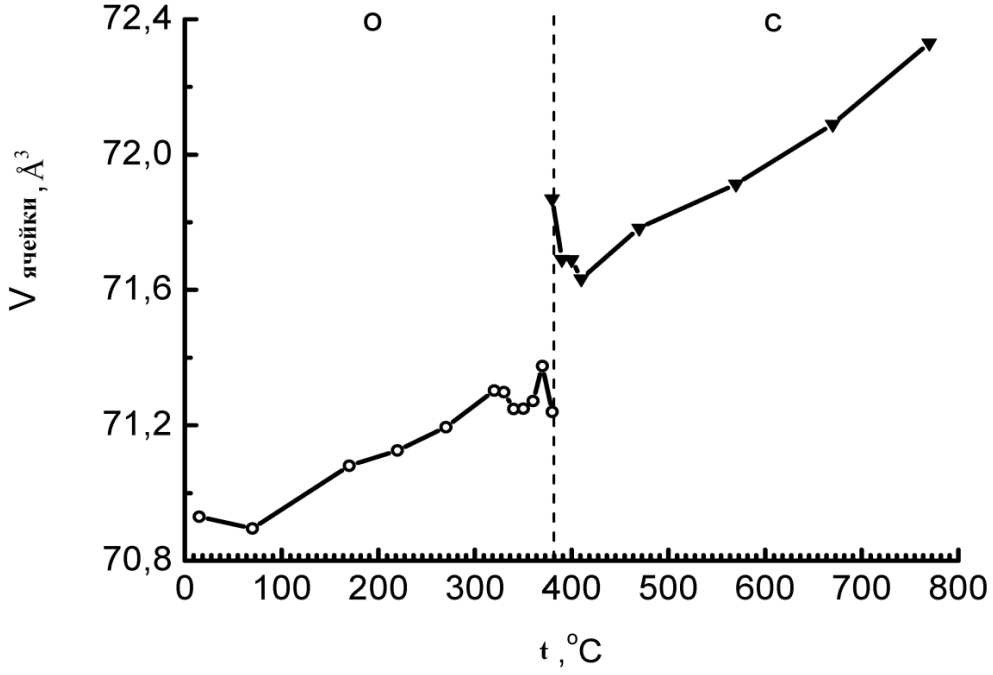


Рис. 94. Характер изменения объема ячейки Pb_2CdWO_6 с температурой [A40].

Можно отметить типичное для перехода антисегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик изменение, скачки объема перовскитовой ячейки, в диапазоне температур 380…410 °C, [278]. При этом с повышением температуры, в кубической фазе антипараллельные смещения ионов свинца исчезают.

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

Таблица 14. Основные структурные характеристики КВС в интервале 70 °C < t < 670 °C [A40].

t, °C	70	170	220	270	320	330
	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm
A_O, Å	5.8418	5.8470	5.8457	5.8472	5.8531	5.8539
B_O, Å	5.9395	5.9398	5.9383	5.9375	5.9311	5.9304
C_O, Å	8.1722	8.1842	8.1966	8.2040	8.2166	8.2162
$a_m = c_m$, Å	4.1655	4.1674	4.1664	4.1666	4.1664	4.1663
b_m, Å	4.0861	4.0921	4.0983	4.1020	4.1083	4.1081
β_m, град.	90.95	90.9	90.9	90.88	90.76	90.74
$V_{яч.}$, Å^3	70.87	71.09	71.13	71.19	71.30	71.29
t, °C	340	350	360	370	380	
	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Pmmm	Fm3m
A_O/A_C, Å	5.8552	5.8516	5.8552	5.8597	5.8520	8.3164
B_O, Å	5.9240	5.9215	5.9169	5.9183	5.9083	
C_O, 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, Å	4.1080	4.1121	4.1142	4.1160	4.1243	
β_m, град.	90.66	90.68	90.60	90.57	90.55	90
$V_{яч.}$, Å^3	71.24	71.24	71.27	71.36	71.24	71.89

Таблица 14. Продолжение.

t, °C	390	400	410	470	570	670
	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m

A_C, Å	8.3084	8.3086	8.3062	8.3134	8.3180	8.3244
B_O, Å						
C_O, Å						
a_c, Å	4.1542	4.1543	4.1532	4.1567	4.1590	4.1622
b_m, Å						
β_m, град.	90	90	90	90	90	90
$V_{яч.}$, Å^3	71.69	71.70	71.64	71.82	71.94	72.11

В температурной зависимости диэлектрической проницаемости кадмовольфрамата обнаруживаются два максимума: резкий – при температуре около 395 °С, и пологий – в области 340-360 °С, рис. 95.

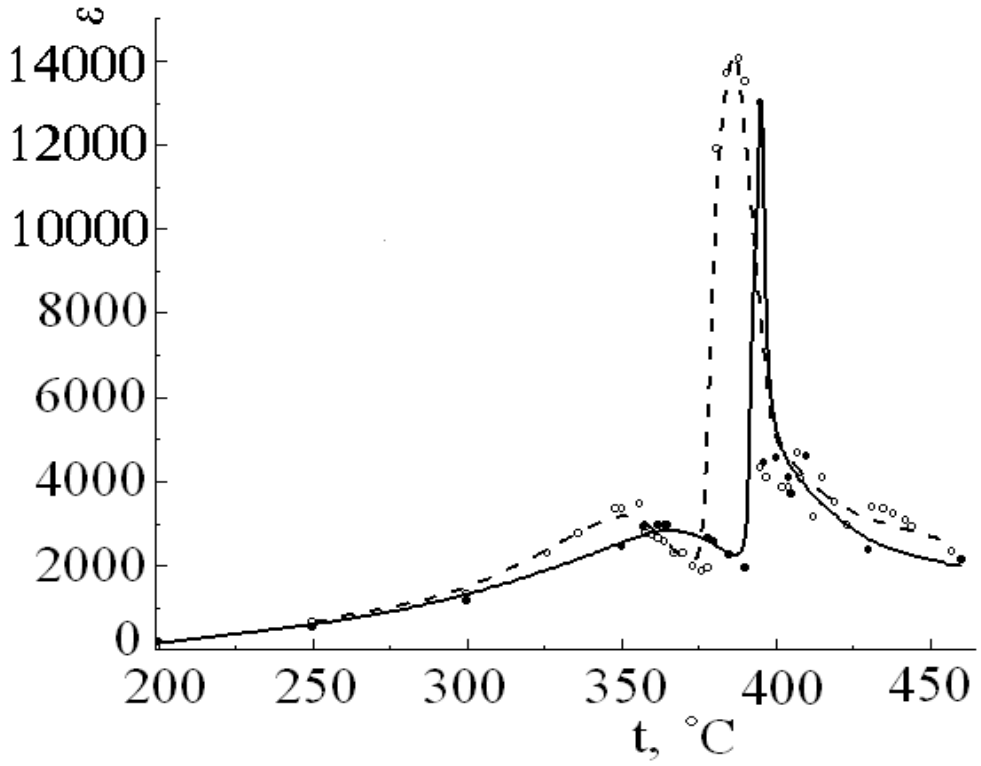


Рис. 95. Диэлектрическая проницаемость керамики кадмовольфрамата свинца на частоте 1 килогерц. Сплошной линией показан режим нагрева, прерывистой линией показана зависимость проницаемости в режиме охлаждения, [А40].

Можно отметить гистерезисный характер частотной зависимости диэлектрической проницаемости. Смещение максимума по температуре

достигает пяти градусов. В области температур 395 °C и выше наблюдается выполнение закона Кюри-Вейсса, значения T_C = 355 °C, C = $2.18 \cdot 10^5$ K. В исследуемом нами соединении Pb_2CdWO_6 ярко проявляется корреляция скачков объема перовскитовой ячейки и зависимостей диэлектрической проницаемости в этой узкой области температур. Эти корреляционные эффекты аналогичны наблюдаемым эффектам в цирконате и индониобате свинца. Это дает основания предполагать наличие сегнетоэлектрической фазы между кубической и антисегнетоэлектрической фазой [262, 286]. Температурный интервал существования такой фазы невелик, порядка 5-10 °C. Физическая причина пологого пика диэлектрической проницаемости вряд ли связана с дефектами, как уверяют авторы работы [287], а скорее всего здесь также проявляются структурные особенности строения кадмовольфрамата свинца. А именно – весьма вероятные статические смещения тяжелых атомов кадмия из своих позиций. Косвенно этот вывод может подтверждаться анализом R-фактора в зависимости от смещений ионов кадмия, приведенного ниже. Широкий пик диэлектрической проницаемости около 360 °C, вероятно, и связан с перестройкой локальной структуры при понижении температуры, с исчезновением статических неупорядоченных смещений атомов кадмия. Это находит свое отражение в некотором скачке объема (сначала возрастание, затем – уменьшение) ячейки вблизи 360 °C (рис. 94). Возможно, причиной этого явления являются заметно большие величины изотропного фактора Дебая-Валлера атомов кадмия, по сравнению с остальными атомами во всех исследованных фазах PCW, рис. 96. Тепловые параметры атомов свинца и вольфрама почти не зависят от температуры в исследуемой области.

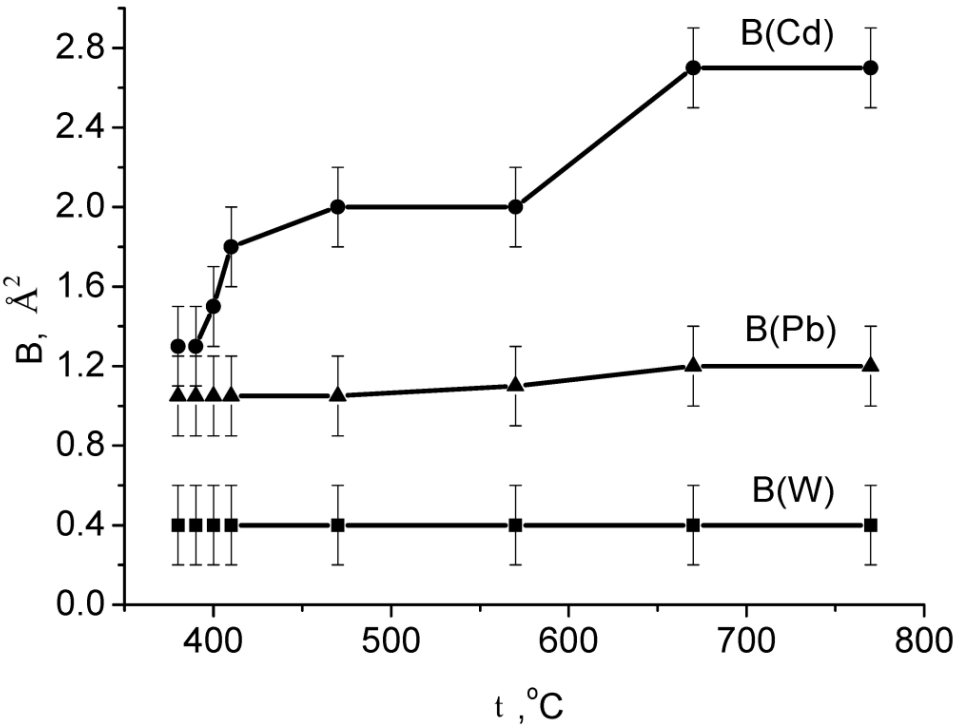


Рис. 96. Расчетные значения фактора Дебая-Валлера для атомов кадмия, свинца, вольфрама Pb_2CdWO_6, фаза - кубическая [A40].

Наиболее чувствительным к изменению температуры оказывается параметр Дебая-Валлера атомов кадмия. 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, был проведен анализ зависимости фактора Дебая-Валлера Cd от статических смещения Cd вдоль шести направлений типа [100] на 0.25 Å в кубической фазе PCW. При таких смещениях наблюдается уменьшение расчетного фактора Дебая-Валлера с 2.7 $Å^2$ до 1.7 $Å^2$ при 770 °C с сохранением прежнего качества уточнения. Этот факт свидетельствует о значительном локальном беспорядке в расположении атомов кадмия. Интересно отметить, что существует множество сложных оксидов с ионами свинца в А-позициях, которые вследствие искажения симметрии октаэдров имеют сегнето- или антисегнетоэлектрические свойства [229].

Выводы раздела.

Итак, в наших работах впервые исследован рентгеноструктурным методом «ин ситу» реконструктивный фазовый переход ильменит-перовскит для $CdTiO_3$, предложена кристаллохимическая модель этого перехода. С помощью интенсивного силового воздействия со сдвигом на перовскит $CdTiO_3$ в виде порошка при комнатной температуре показана возможность частичного фазового перехода перовскит – ильменит для $CdTiO_3$. Массированное внесение дефектов в кристаллическую структуру перовскита титаната кадмия приводит к частичному фазовому переходу $CdTiO_3$(P) в более рыхлую $CdTiO_3$(I).

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

Как один из результатов нашей работы, также представлено исследование атомной структуры и диэлектрических свойств Pb_2CdWO_6. Выявленная корреляция фазового перехода PCW из орторомбической Pmmm (D_{2h}^1) в кубическую фазу Fm3m (O_h^5) с резким скачком диэлектрической проницаемости, достигаемой в максимуме $1{,}4 \cdot 10^4$, позволяет считать PCW перспективным материалом для разработки новых сложных оксидных с высокими значениями диэлектрической проницаемости.

Раздел 7. Некоторые практические применения неупорядоченных материалов LSMO, $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}$, $SrFe_{12}O_{19}$.

В седьмом разделе приведены экспериментальные результаты исследования ряда неупорядоченных материалов, пригодных для практического приложения, - радиопоглощающих свойств композитов на основе LSMO, диэлектрических свойств синтезированного сложного оксида со структурой делафоссита $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ а также возможности применения

гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ в литий-ионных аккумуляторах в качестве катодного материала.

7.1. Композиты на основе LSMO как радиопоглощающие материалы.

Главной особенностью композитных материалов является их новые свойства, которые или не присущи компонентам или резко усилены в композите [59]. В связи с потребностями последних десятилетий активно синтезируются и исследуются композитные материалы, хорошо поглощающие электромагнитные в сверхвысокочастотном диапазоне (СВЧ), 1-20 ГГц [289-299]. Необходимость в радиопоглощающих материалах (РПМ) существует не только для технологий «стелс», но и в медицинских целях: при этом СВЧ-энергия преобразуется в тепло для локального гипертермического воздействия на онкоклетки [292, 293].

Следует отметить, что измерение электромагнитных характеристик СВЧ - поглощающих материалов (ε′, ε′′, μ′, μ′′) относится к косвенным, а не прямым, методам измерений [289]. Выходные параметры являются сложными функциями целого ряда величин: частоты, комплексного сопротивления, показателей преломления и других. 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, вводят ε′ и ε′′, а также μ′ и μ′′: $\varepsilon = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$, аналогично: $\mu = \mu' - i\,\mu''$, 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, а также на диэлектрическую переполяризацию в веществах с высокими значениями мнимой части диэлектрической проницаемости (ε″) диэлектриков, сегнетоэлектриков, на магнитные потери 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 самые различные проводящие и полупроводящие компоненты и матрицы, частицы

благородных металлов, графит, углеродные нанотрубки, эпоксидные смолы и многое другое [289]. Особое внимание привлекают такие многофазные композиты, соотношение компонентов которых находится на пороге протекания, или вблизи перколяции. Такие составы являются перспективным классом РПМ – гранулированных материалов, в которых проводящие гранулы расположены в диэлектрической матрице. Основная идея таких составов – поглощение СВЧ излучения в цепочках проводящих кластеров, особенно вблизи порога протекания [289, 291]. Учитывая, что перколяционные композитные составы могут проявлять экстремальные значения некоторых физических свойств такие как магниторезистивность, колоссальная диэлектрическая проницаемость, они представляют большой интерес для исследования поглощения СВЧ излучения в них. Изучение процессов поглощения в перколяционных композитах на основе магнитных полупроводниковых твердых растворов манганитов, в частности, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, может представлять интерес в силу наличия в таких составах одновременно нескольких механизмов поглощения СВЧ. Таким образом, в качестве проводящих компонентов, в виде дисперсных частиц могут быть использованы кристаллиты $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO), обладающие биосовместимостью и хорошо поглощающие СВЧ-энергию, успешно используемые 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 на уровне 25 дБ, однако наилучшие результаты (среди составов с x=0,4 – 0,7 для атомов стронция) в области 8-12 ГГц показал манганит $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$. Здесь большие потери энергии авторами связываются с потерями на перемагничивание кластеров. В работе [295] при использовании наночастиц $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ в композитном составе с воском наблюдалось поглощение 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 от 4 до 12 ГГц поглощение СВЧ-энергии не превышает 15 дБ. А в работе [296] авторам удалось увеличить общие потери энергии в области СВЧ, добавляя к магнитным диэлектрические потери на углеродных нанотрубках, входящих в синтезированные составы LSMO/Нанотрубки/Эпоксидная смола. Однако поглощение энергии на уровне 23 дБ достигается лишь на частоте 9 ГГц. В диапазоне от 1 до 14 ГГц поглощение энергии идет на уровне 5-10 дБ. 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 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, значительно возрастающее в присутствии постоянного магнитного поля порядка 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 (9,9 и 11,9 ГГц) авторы работы [298] отмечают значительное влияние постоянного магнитного поля до 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 2…18 ГГц. Максимум поглощения наблюдается авторами в области частот 10,5 ГГЦ при ширине 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 области частот 10,5 ГГц на уровне 23 дБ. Следует отметить отрицательные значения магнитной восприимчивости для всех образцов, содержащих LSMO почти во всем исследуемом диапазоне частот. Этот факт объяснен авторами наличием размытого ферромагнитного резонанса. В работе [302] авторами показано наличие высоких значений поглощения СВЧ-излучения в области частот 3…12 ГГц в монокристаллах и керамике сегнетоэлектриков-перовскитов. Поглощение энергии имеет резонансный характер и достигает значений порядка 30-40 дБ. Физический механизм такого явления связан со взаимодействием СВЧ-излучения и подвижных зарядов у границ доменов, точнее «a-c» доменов в монокристаллах $BaTiO_3$, керамике PZT-10, PZT-19, PZT-53, $Ba_6Nb_{2/3}Co_{1/3}O_{30}$, возникающих вследствие существования в этих соединениях спонтанной поляризации.

Цель нашей работы – синтез и изучение спектров поглощения СВЧ энергии композитными материалами, как в магнитном поле, так и в его отсутствии. Композиты приготовлены по соотношению концентраций компонентов LSMO и GeO_2 вблизи порога перколяции одношаговым методом [A1-A7, A41, A42].

Нами проведен синтез композитных составов на основе манганита $xLSMO/yGeO_2/(1-x-y)NaF$, где x, y - массовое содержание компонентов композита, x =70-95%, y=5-20%. Такие композиты не подвержены сильной деградации в нормальных условиях в силу того, что они состоят из химически стабильных оксидных материалов. Отметим, что состав $75\%LSMO/10\%GeO_2/15\%NaF$ показал наилучшие значения поглощения СВЧ-излучения. Приготовленная керамика тестировалась на дифрактометре Bruker D2 Phaser с помощью излучения Cu Kα 1.5406 Å. Микроструктура поверхности керамики изучена 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 содержаниями фаз проводилось 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 3,2 – 12 ГГц, индикатора коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) и ослабления и широкополосной несимметричной микрополосковой линии [302]. МПЛ использовалась как измерительная ячейка. В качестве внешнего проводника в МПЛ использована латунная пластина, а диэлектрической подложкой, в которой распространялась электромагнитная волна, служит поликоровая пластина с полированной поверхностью из корундовой керамики размером 12х30 мм. На частоте 10 ГГц подложка имеет диэлектрическую проницаемость порядка (ε = 9,7) и малые диэлектрические потери ($tg\ \delta=10^{-4}$). Ширина центрального проводника ленточного типа МПЛ равна 1 мм, а толщина 20 мкм.

Образцы без электродов, выполненные в основном в форме цилиндра диаметром 10-12 мм и высотою 1-1,5 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 установка перестраивалась и работала в режиме отражения волны.

Для сравнения полученных результатов часть исследуемых образцов с различными содержаниями фаз повторно измерялась 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 300 Э. Рентгеноструктурные исследования показали наличие основной фазы композитов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ при малом содержании примесей - следов кристаллической и аморфной формы оксида германия, менее 3 %. На рис. 97 показана рентгенограмма одного из синтезированных образцов состава 75%LSMO/10%GeO_2/15%NaF [A42].

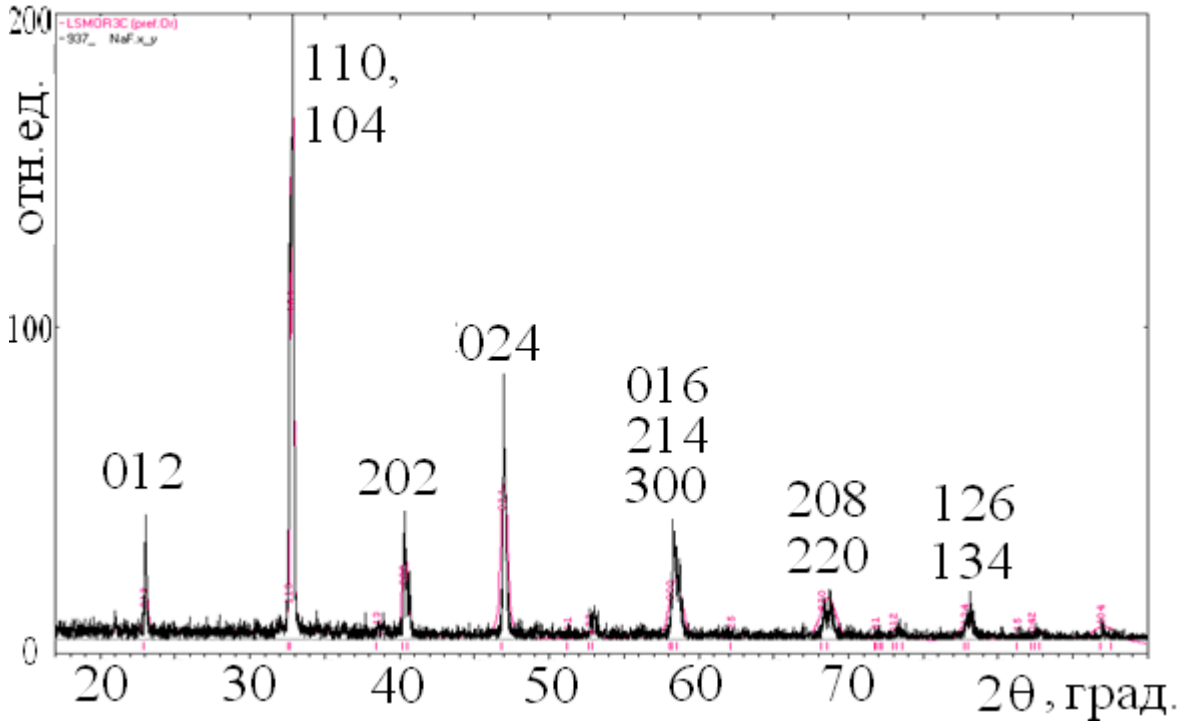


Рис. 97. Дифракционная картина состава 75%LSMO/10%GeO_2/15%NaF со структурной моделью LSMO [A42].

Основной компонент композитов - это твердый раствор $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, пространственная группа R-3c, № 167. На рентгенограммах видны слабые отражения примеси (менее 3 %) фтористого натрия на углах 2θ = 37°, 54° и 68°.Следует отметить некоторое уменьшение объемов перовскитовой ячейки LSMO с увеличением доли NaF в композите, с 347,1 $Å^3$ в чистом LSMO, до 344,5 $Å^3$ при содержании 20 % массовых NaF. Этот факт, вероятно, связан с замещением позиций типа «A» (La, Sr) атомами натрия, R_i=1,39 Å, что меньше ионного радиуса атома стронция, R_i=1,44 Å, и с искажением октаэдрической координации иона типа «B» из-за частичной замены атомами фтора (R_i=1,33 Å) атомов кислорода (R_i=1,40 Å) [232]. Наши данные согласуются с результатами

работ [303, 304], где также отмечается уменьшение объемов ячеек с увеличением концентрации допирующих одновалентных атомов лития, натрия, калия в LSMO.

Оценка размеров областей совершенства манганита в композите 75%LSMO/10%GeO_2/15%NaF согласно соотношению Шеррера дает значения около 120 нм. Электронно-микроскопические снимки сколов некоторых образцов приведены на рис. 98, 99.

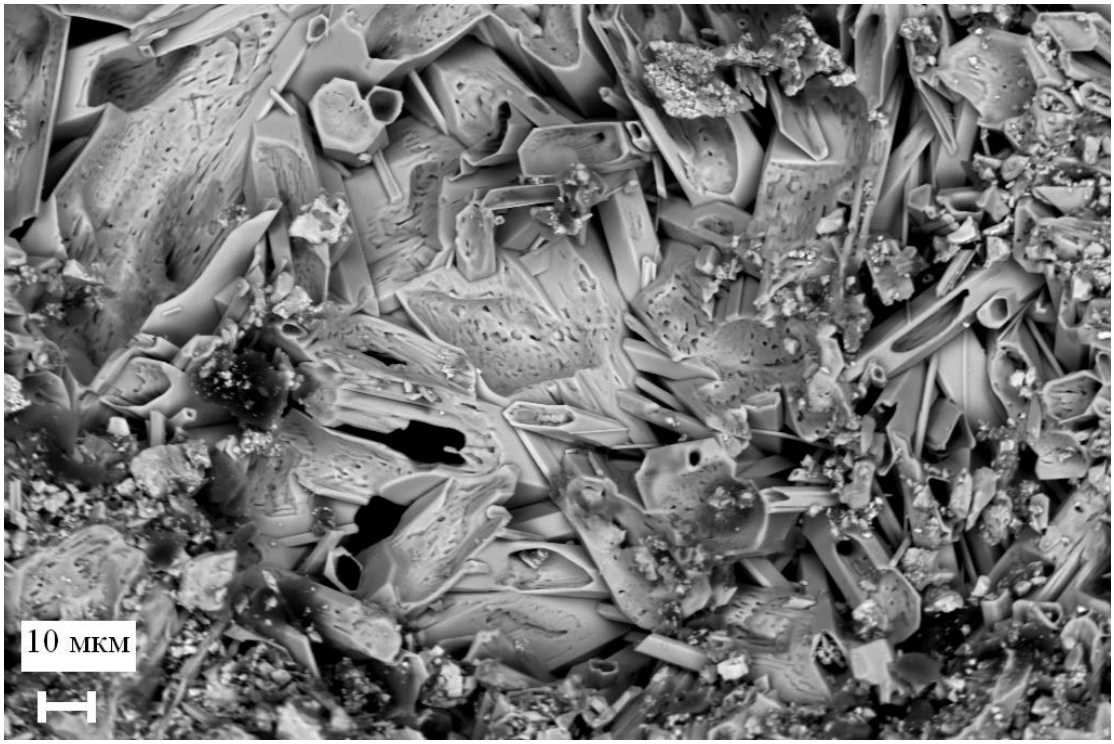


Рис. 98. Микроструктура композита 75%LSMO/10%GeO_2/15%NaF [A42].

Микроструктура фторированных образцов 75%LSMO/10%GeO_2/15%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.

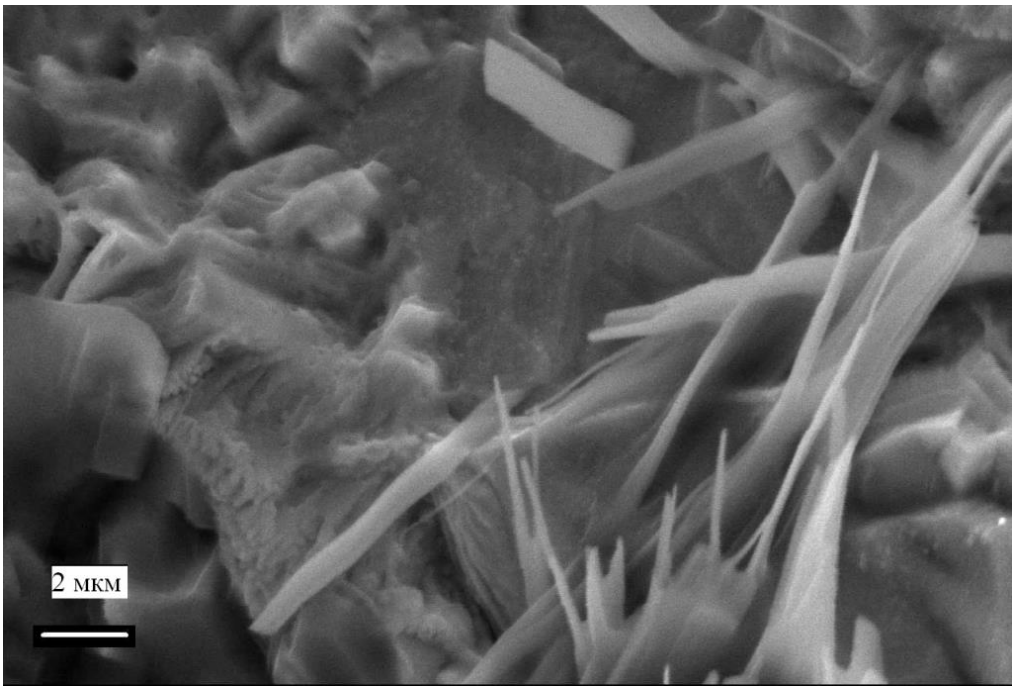


Рис. 99. Микроструктура композита 70%LSMO/20%GeO_2/10%NaF [A42].

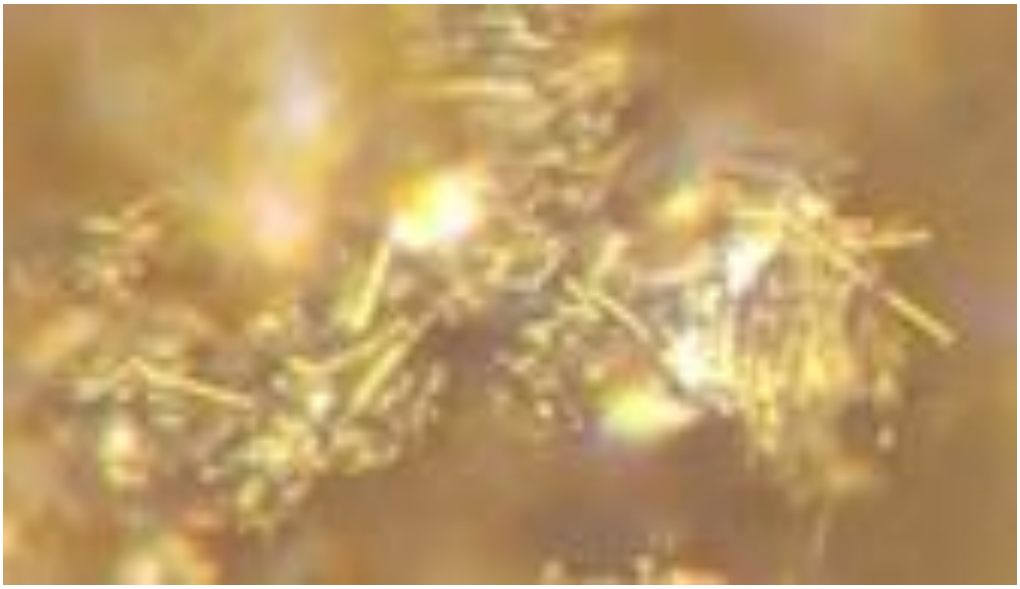


Рис. 100. Снимок поверхности образца 75%LSMO/10%GeO_2/15%NaF в оптический микроскоп, увеличение 800. Видны игольчатые формы композита.

Вероятно, обилие экзотических форм кристаллитов вызвано особенностями кристаллизации LSMO при синтезе композитов, который проходил в нашем случае по одношаговой технологии в расплаве оксида германия, а также в присутствии фторида натрия. По-видимому, в отличие от синтеза двухфазных композитов LSMO/GeO_2, (при отсутствии NaF) [A2], в

наших условиях формируется дефектная кристаллическая структура LSMO. При этом рост больших гранул затруднен из-за кристаллизации LSMO в расплаве фторида (1200 K). Всего было синтезировано и исследовано более пятидесяти керамических композитов следующих составов: xLSMO/yGeO_2/(1-x-y)NaF, где x, y - массовое содержание компонентов композита, x =70-95% , y=5-20%. Анализ полученных спектров позволил выделить три группы композитов, различающихся по степени поглощения (L) энергии рис. 100. Для композитов с малыми концентрациями (y=5%) и/или с большой добавкой фтористого натрия (выше 15%) характерно малое (L=0-3 дБ) практически одинаковое во всем диапазоне частот поглощение СВЧ энергии (Рис. 101,1-2).

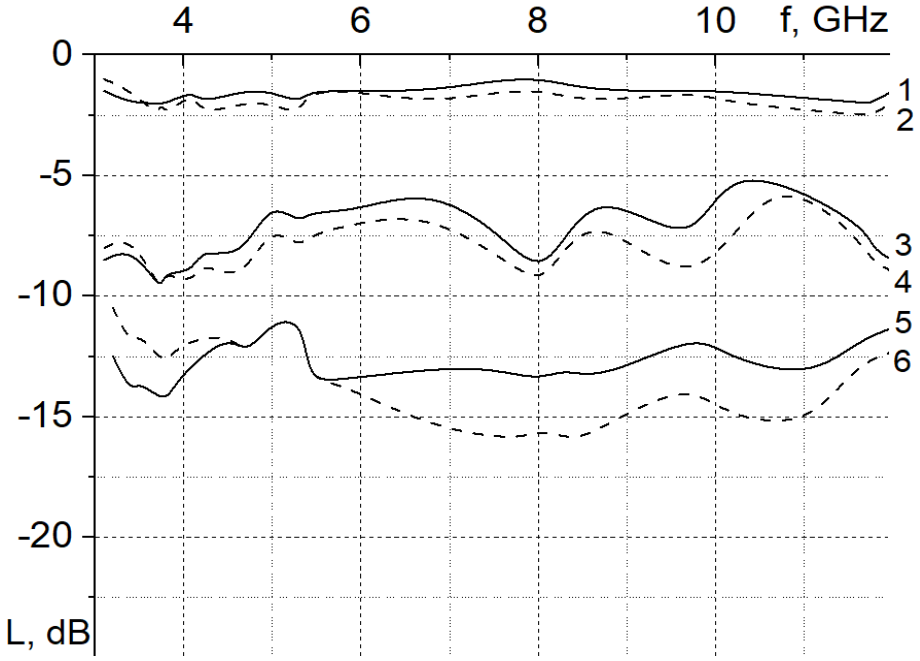


Рис. 101. Спектры поглощения СВЧ энергии (1, 3, 5) в отсутствие магнитного поля и (2, 4, 6) при его воздействии (H=300 Э) композитных материалов: 1,2- 90%LSMO/5%GeO_2/(5%)NaF, 3,4 - 85%LSMO/10%GeO_2/(5%)NaF, и 5,6 – 75%LSMO/10%GeO_2/(15%)NaF[A42] .

Композиты с массовым содержанием оксида германия 10-15% и добавкой 5% массовых процентов фтористого натрия (Рис. 101, 3-4) поглощают энергию в большей степени (L=5-10 дБ). Максимальным поглощением (до 15 дБ) обладает третья группа композитов в области концентраций GeO_2 равной 10%,

и добавками фтористого натрия 15% (Рис. 101, 5-6). Во всех образцах прослеживается влияние постоянного магнитного поля, приводящее к увеличению величины поглощения энергии примерно на 20 % в области частот 6…11 ГГц.

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 СВЧ энергии. Первый из них вызван высокой электропроводностью композитных материалов. Электрические токи в композитах вызывают рассеяние электронов проводимости при их столкновениях с локальными неподвижными центрами. В качестве неподвижных центров 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 имели значения от 2 до 4 Ом, для второй группы – 10-15 Ом, а сопротивления образцов третьей группы равны (1-1.5) кОм. Эти результаты свидетельствуют о тои, 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. Измеренные нами зависимости их проводимости от температуры имеют полупроводниковый характер.

Высокие значения ε''=10 и тангенса угла диэлектрических потерь tg δ≈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 потерь связана с увеличением концентрации дипольных центров вблизи кристаллографических дефектов, вызванных влиянием фторированных добавок в процессе синтеза композитов. Вид спектров поглощения свидетельствует о поглощении энергии СВЧ-поля скорее релаксационными, чем резонансными механизмами. При резонансном поглощении, типичном, например, для кристаллов-ферроиков со структурой перовскита [302], в спектрах поглощения наблюдаются огромные (до 40 дБ и более) узкополосные пики. Основу доменной структуры этих кристаллов составляют механические двойники, пограничные стенки которых могут совершать упругие колебания за счет энергии электромагнитного поля. В наших экспериментах спектры поглощения СВЧ-энергии всех композитов изменялись при воздействии на них магнитного поля (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, находящихся в электромагнитном поле, возникают упругие колебания доменных границ. При совпадении собственных частот доменных границ с частотою поля происходит резонансное поглощение энергии 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, что максимальное излучение для наших образцов характерно для композитов третьей группы.

Таким образом, синтезированные новые композитные составы на основе манганита LSMO способны поглощать энергию электромагнитного поля. 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, GeO_2, NaF вблизи порога перколяции цилиндрические образцы 75LSMO/10GeO_2/(15)NaF, размещенные на поверхности МПЛ могут поглощать СВЧ энергию до 15 дБ. Следует отметить возможность создания гибких поглощающих материалов на основе исследованных составов и полиэтилена с использованием результатов наших работ [А19].

7.2. Диэлектрические свойства сложного оксида со структурой делафоссита $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$.

Материалы, имеющие гигантские значения диэлектрической проницаемости в широком интервале частот внешнего электрического поля представляют несомненный интерес, как с научной, так и с практической точки зрения. Наиболее известными из них являются $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ и твердые растворы на их основе [173-185, 306]. Эти материалы относятся к классу перовскитоподобных слоистых соединений. Их объединяет то, что они не являются сегнетоэлектриками, в то же время содержат ионы переходных металлов, находящихся в разной степени окисления. Природа гигантской диэлектрической проницаемости в этих материалах до сих пор остается

загадкой. Тем не менее, было достоверно установлено, что это свойство является следствием поляризации Максвелла-Вагнера на барьерах Шоттки в низкочастотном диапазоне диэлектрического спектра, а в высокочастотной области основной вклад в электронную поляризацию вносят дипольные комплексы, возникающие на ионах переходных металлов.

Мы обратили внимание на другой класс оксидов, широко известных по применению в качестве катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, со структурой делафоссита ($CuFeO_2$), изоструктурного известному $LiCoO_2$, (ABO_2) [307-309]. С целью исключения токсичного кобальта мы заменили его на Mn, Cr и Fe в равных пропорциях в позиции B по 1/3. Это, возможно, увеличивает концентрацию переходных металлов, находящихся в разной степени окисления. Вследствие этого, может возрасти концентрация дипольных моментов, увеличатся возможности для электронной поляризации, возрастет и диэлектрическая проницаемость в широком интервале частот.

Кобальтит лития ($LiCoO_2$) относится к соединениям структурного типа делафоссита [310] с общей формулой ABO_2 («A» = Li, Na; «B» = V, Cr, Co, Fe и Ni), со слоистой структурой, в которой ионы Li^+ и B^{3+} занимают чередующиеся плоскости (111) структуры каменной соли. При этом вдоль оси «c» имеется последовательность атомов –O–Li–O–«B»–O–. Целью исследования является синтез и исследование диэлектрических характеристик твёрдого раствора $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$, изоструктурного $LiCoO_2$, но не содержащего кобальта. Также следует отметить, что октаэдрические радиусы Co^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и Mn^{3+} в слабом поле лигандов отличаются не более чем на 5-7%, что обеспечивает их взаимное замещение без искажения структуры. Ионные радиусы в шестикратной координации для Co^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и Mn^{3+} равны соответственно: 0,55 Å, 0, 55 Å, 0,62 Å и 0,58 Å [232].

Для синтеза твёрдого раствора $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ нами был использован метод водорастворимых соединений, описанный в работе [309]. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ полученных образцов проведен с помощью дифрактометра ARL-X’TRA методом Брегга-Брентано (θ - 2θ) [A43].

Атомная структура и микроструктура синтезированного образца $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ были исследованы стандартными рентгеноструктурными и электронно-микроскопическими методами. Серебряные электроды на поверхности образцов для диэлектрических исследований нанесены методом восстановления нитрата серебра. Результаты рентгеновской дифракции обработаны пакетом FullProf 2013. Фрагмент рентгенограммы синтезированного $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ с симметрией *R*-3*m*, № 166, показан на рис. 102.

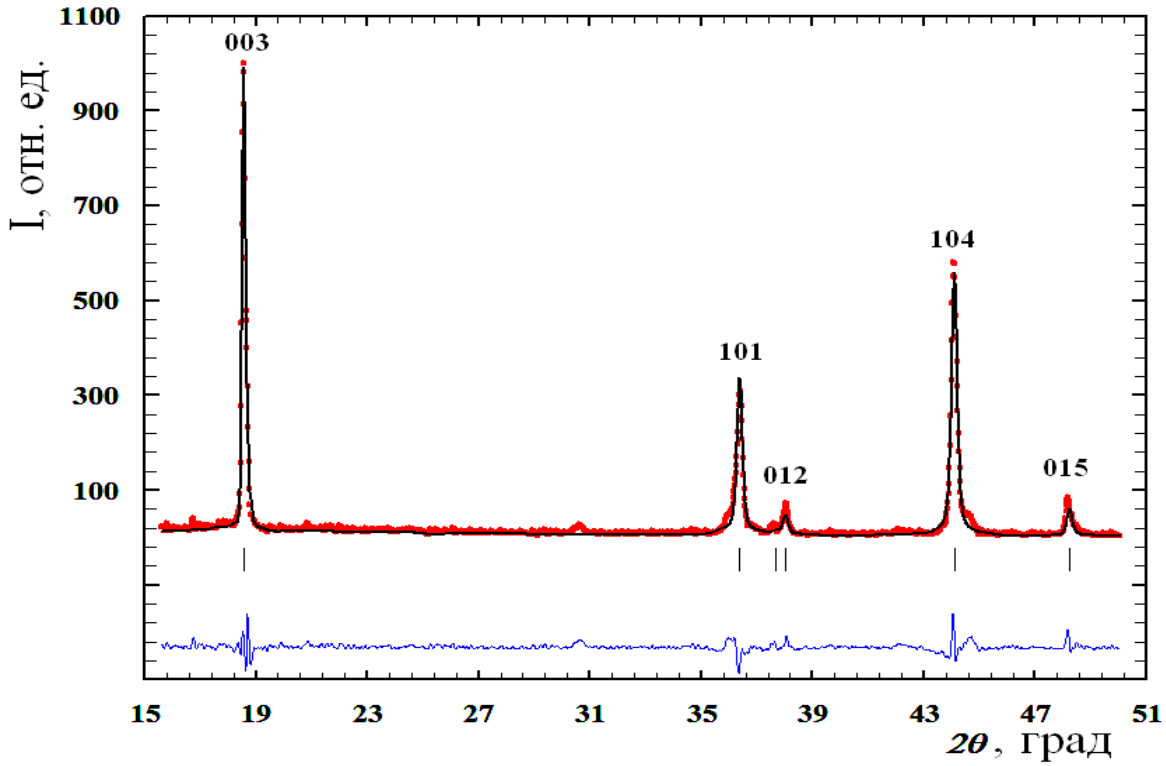


Рис. 102. Рентгенограмма синтезированного состава $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ [A43].

Значения параметров после уточнения приведены в таблице 15 в сравнении с кобальтитом лития [308], значения профильного R_p-фактора составило 14 %. Как видно из данных таблицы 14, полная замена ионов кобальта в позициях «B» приводит к увеличению объема ячейки на 6,8%, что показывает образование твердого раствора, когда ионы размещаются в структуре синтезируемого состава, таблица 14. Радиусы ионов кобальта, хрома и марганца в структуре делафоссита: R_{Co3+} = 0.55 Å, R_{Cr3+} = 0.62 Å, R_{Mn3+} = 0.58 Å [232].

Таблица 15. Структура синтезированного твердого раствора $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ и $LiCoO_2$ [A45].

	$LiMn_{1/3}Cr_{1/3}O_2$	$LiCoO_2$
Пространственная группа	*R*-3*m*, № 166	*R*-3*m*, № 166
a=*b*, Å	2,892	2,817
c, Å	14,313	14,052
V, Å^3	103,668	96,57
c/*a*	4,949	4,988
Число формульных единиц	3	3

Отметим, что ионы железа, хрома и марганца распределены в позиции «B» неупорядоченно, так как дополнительные сверхструктурные дифракционные отражения на дифрактограмме не обнаруживаются, а их факторы заселённости соответствуют индексам данного катиона в соответствующей молекулярной формуле.

Исследования с помощью растровой электронной микроскопии поверхности керамического образца $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ показали наличие интересной пластинчатой текстуры (рис. 103). Характерный размер наблюдаемых частиц приблизительно 0,5 мкм.

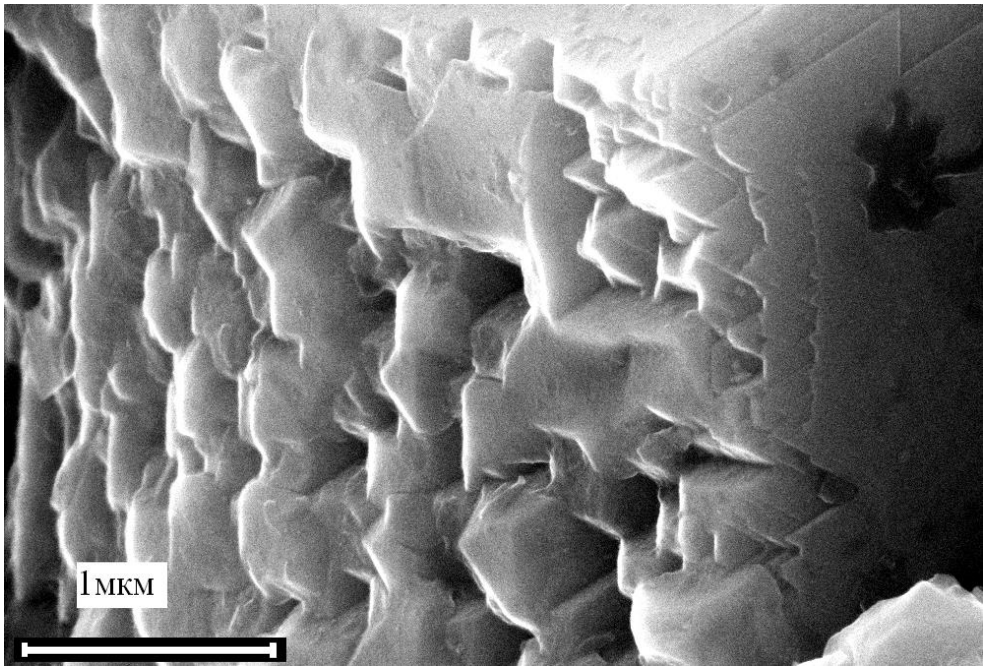


Рис. 103. Микрофотография поверхности керамики образца $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ [A43].

На рисунке 104 представлен диэлектрический спектр одного из образцов керамики $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ в диапазоне частот от 10^{-3} до 10^6 Гц.

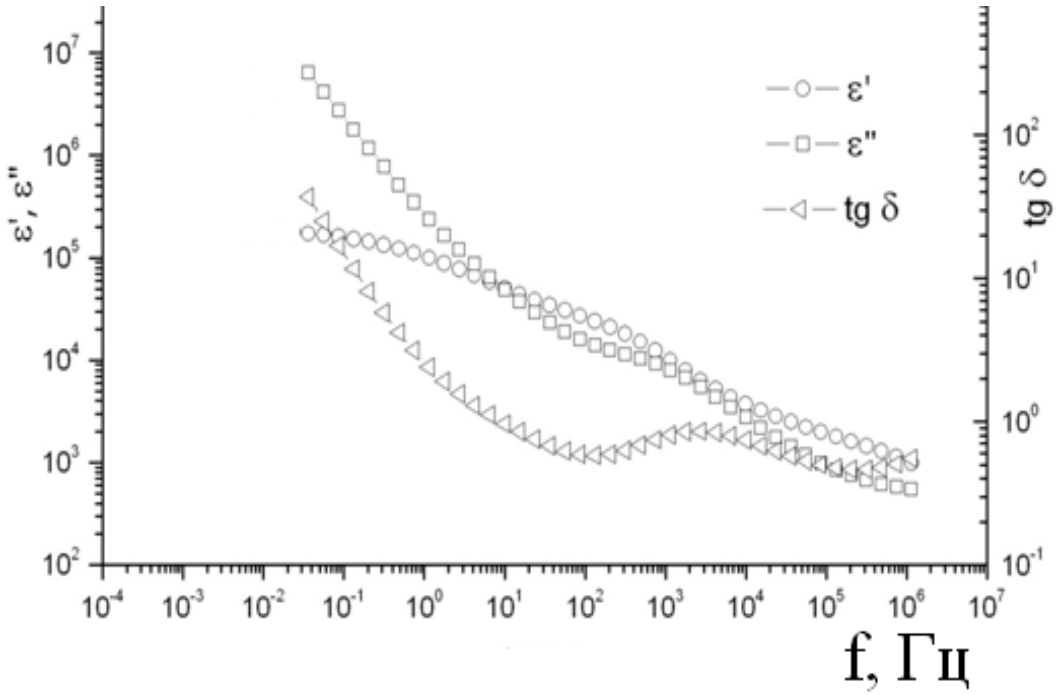


Рис. 104. Диэлектрический спектр керамики $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ [A43].

В низкочастотной части спектра (10^2 – 10^{-3} Гц) можно отметить монотонный рост фактора потерь ε′′ при снижении частоты, при этом действительная часть диэлектрической проницаемости ε′ также возрастает, затем в интервале частот от 1 до 10^{-2} Гц она слабо зависит от частоты, достигая гигантских значений ($\varepsilon' > 10^5$). При частоте $3 \cdot 10^{-3}$ Гц наблюдается резкий спад ε′. В интервале частот 10^5 – 10^2 Гц отмечаются признаки размытого релаксационного спектра дебаевского типа, с частотой дисперсии порядка 3 кГц, что можно определить по максимуму tgδ. В высокочастотной области спектра (10^6 – 10^3 Гц) несмотря на монотонный спад ε′ по мере возрастания частоты, ее значения достаточно велики ($\varepsilon' > 2 \cdot 10^3$), а $tg\delta < 1$, что указывает на весьма умеренные диэлектрические потери при гигантских значениях ε′.

Таким образом, синтезированные керамические образцы $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ имеют высокие значения диэлектрической проницаемости (≈ 10^4) в практически значимой области частот 10^3 – 10^6 Гц при достаточно низких значениях потерь, $tg\delta < 1$. Это соединение может служить прототипом для

создания новых несегнетоэлектрических материалов с колоссальным значением диэлектрической проницаемости.

7.3. М-феррит $SrFe_{12}O_{19}$ как катодный материал литий-ионных аккумуляторов.

Вторичные (перезаряжаемые) электрохимические источники электрической энергии прочно вошли в современную жизнь. Прежде всего – это литий-ионные аккумуляторы [307, 308]. Распространенности их способствовали многие факторы, такие как относительная простота конструкции, достаточная мощность, долговечность. Однако нет преимуществ без недостатков, к которым относятся такие факторы, как зависимость характеристик от температуры, относительно длительное время зарядки, малая распространенность лития в природе, опасность воспламенения при перегреве. Литий-ионные аккумуляторы представляют собой два электрода, содержащие литий и находящиеся в жидком органическом электролите, в котором могут перемещаться ионы лития. Электрические характеристики таких устройств во многом зависят от характеристик анодного и катодного материалов. Анодный материал чаще всего представляет собой металлический литий или LiC_6, в некотором роде – источник ионов лития, имеющий непостоянный состав, неупорядоченный материал. Катодный материал, который при разряде принимает ионы лития, в большинстве случаев представляет собой кобальтит лития, $LiCoO_2$, имеющий структуру делафоссита также с переменной концентрацией ионов лития. Можно отметить его токсичность, а также невозможность использования его возможности полностью, практически имеет емкость в половину теоретической, не выше 130 мАч/г. Этот факт связан с нестабильностью структуры кобальтита лития при деинтеркаляции ионов лития [307, 308].

Критерии поиска новых катодных материалов известны [307]. Прежде всего, это возможность интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития в атомную структуру переменного состава, в процессах зарядки и разрядки, желательно при структурной стабильности катодного материала. Для этого необходимы

некие поры в структуре катодного материала и возможности перемены степени окисления атомов типа «B», которая обычно свойственна переходным металлам. Желательно также иметь для такого устройства рабочее напряжение более трех вольт. Немаловажным фактором является дешевизна и распространенность переходного металла в катодном материале. Достаточно успешным примером такого материала является фосфат железа-лития - $LiFePO_4$, имеющий, правда, невысокую электронную и ионную проводимость, но отличающийся большей экологичностью в сравнении с кобальтитом лития [311, 312]. Нас привлекло еще одно соединение, ранее не исследованное в качестве положительного материала в литий-ионных аккумуляторах, это гексаферрит стронция [A44-A47]. Гексаферрит стронция, или M-феррит стронция, имеющий значительные величины коэрцитивных полей, давно используется для создания постоянных магнитов [220-222, 315, 316]. Структура $SrFe_{12}O_{19}$, показанная на рисунках 64 в полиэдрах и 105 в сечении ячейки, имеющая в своем составе разнородные блоки с различной симметрией, позволяет сделать предположение о возможности размещения столь малых ионов, какими являются ионы лития (с ионным радиусом 0.59 Å). Этому предположению способствует то, что в структуре SFO имеется также большое число ионов железа, с переменной степенью окисления.

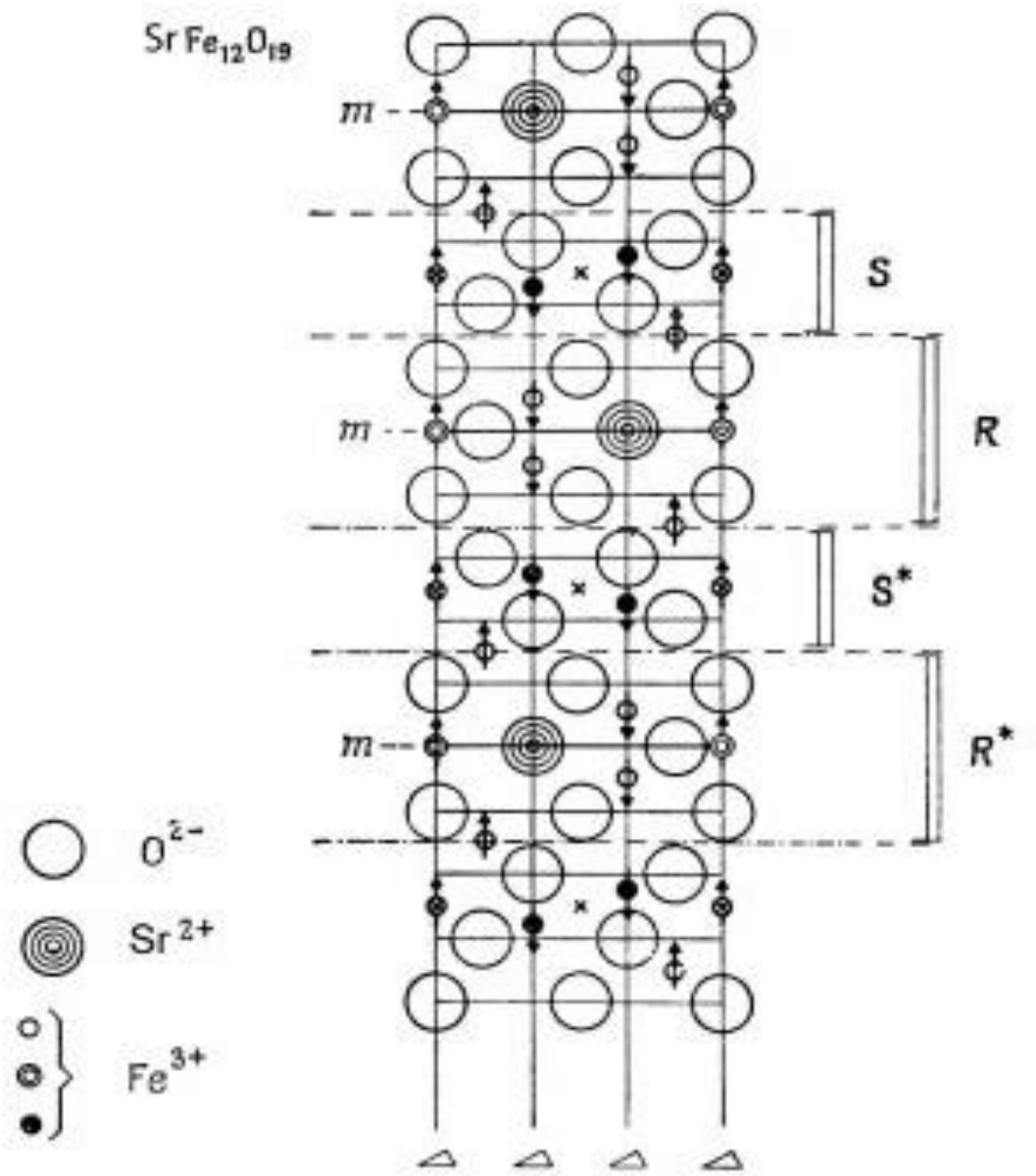


Рис. 105. Сечение структуры SFO, ось {001} направлена вертикально [313, 314].

Вертикальные линии соответствуют осям симметрии третьего порядка. Малыми светлыми, двойными и сплошными кружочками обозначены соответственно ионы железа в октаэдрическом, тригональном бипирамидальном и тетраэдрическом окружении. Крестиками обозначены центры симметрии. S - шпинельные блоки кубической сингонии, R - гексагональные блоки. R* S* получаются из R и S с помощью зеркальной плоскости, расположенной перпендикулярно оси {001}.

Схожесть гексагональной структуры $SrFe_{12}O_{19}$ со строением так называемого β – глинозема, который является смесью ряда гексагональных фаз, [220-222, 313, 314], и хорошим ионным проводником, приводит к вопросу о возможности внедрения в структуру SFO ионов лития. С помощью разбиения Вороного-Дирихле были оценены радиусы каналов в структуре SFO для возможного движения ионов лития. Средние размеры выпуклых многоугольников имеют величины порядка от 0,872 Å до 1.421 Å. Учитывая вероятные ионные радиусы лития в зависимости от его координации: 0.59 Å и 0.92 Å, можно считать существующие каналы в SFO вполне доступными для некоторого продвижения ионов лития [232, A45]. Тем более, что все эффекты интеркаляции и деинтеркаляции ионов разворачиваются в основном в поверхностном слое.

Отметим, что обычно исследователи используют для приготовления SFO твердофазный метод высокотемпературного синтеза при 1300 °C с длительностью несколько часов. Для этого применяются окись железа Fe_2O_3 и карбонат стронция $SrCO_3$ [315, 316]. В нашей работе мы использовали метод водорастворимых прекурсоров для синтеза SFO [309, A55]. Синтезируемые смеси прекурсоров «ин ситу» были изучены методом синхронного термического анализа, ДТА, и термогравиметрии, прибор фирмы NETZSCH STA 449C [317]. Было установлено, что SFO формируется в интервале температур от 820 ˚C до 900 ˚C с некоторым тепловым эффектом, связанным с плавлением нитрата стронция, одного из компонентов смеси, что видно на термограммах, пример которой приведен на рис. 106.

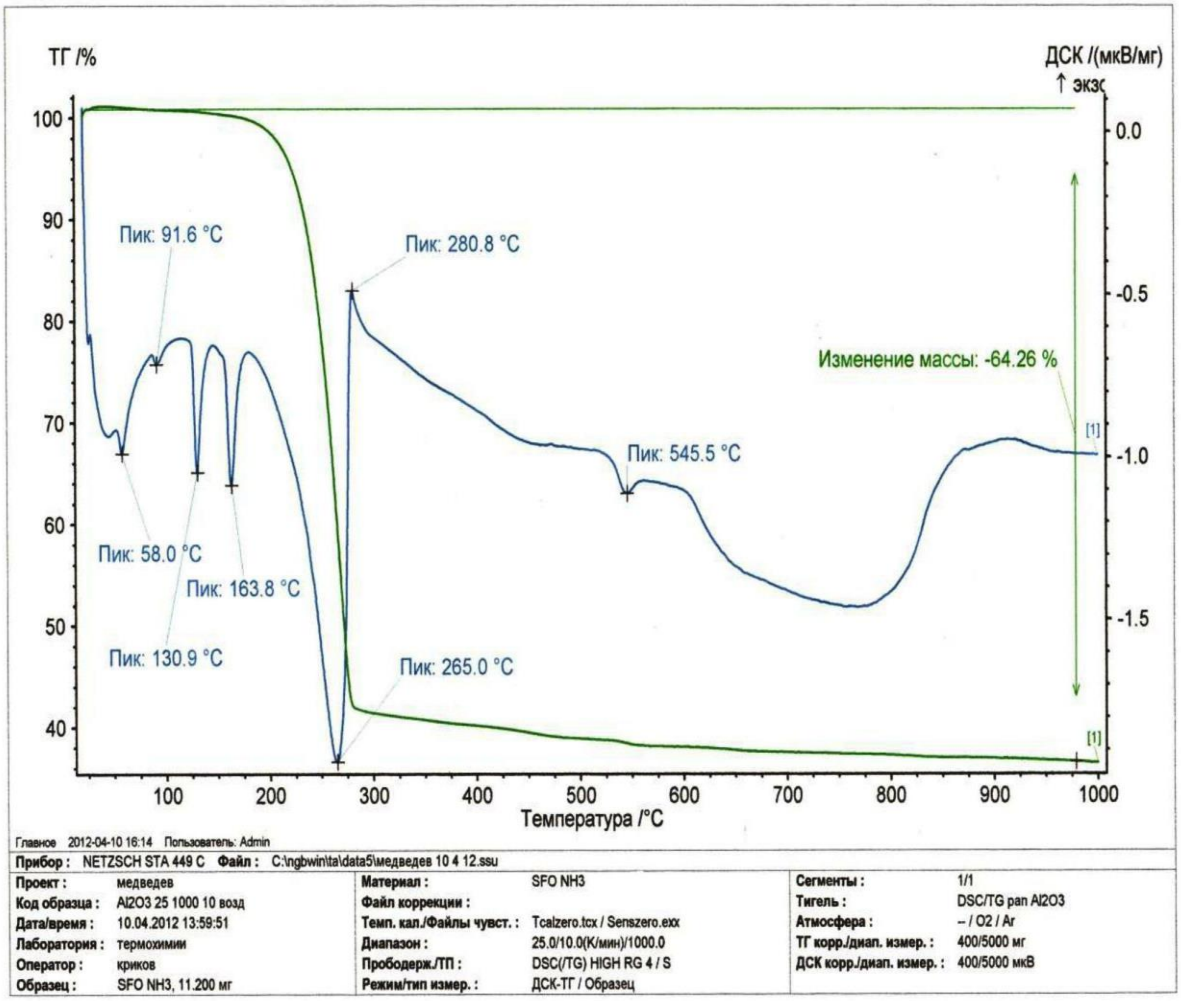


Рис. 106. Зависимость ДТА-сигнала от температуры смеси [А45].

Исходя из результатов ДТА, мы выполнили приготовление SFO длительностью один час с температурой 1000 °C. Рентгенограммы синтезированных образцов свидетельствуют, что приготовленные составы являются гексаферритом стронция $SrFe_{12}O_{19}$. Микроструктура SFO, полученного указанным способом, показана на рис. 107. Отметим, что были синтезированы как порошкообразные, так и керамические образцы SFO. Средние размеры частиц гексаферрита SFO, синтезированного таким способом, составляют 1 мкм.

Приготовленные материалы $SrFe_{12}O_{19}$ прошли электрохимические исследования в хронопотенциостатическом режиме в трехэлектродной ячейке, которая собиралась в боксе, наполненном аргоном (99,95%), осушенном P_2O_5 или молекулярными ситами, или в сухом воздухе, при влажности менее 30%.

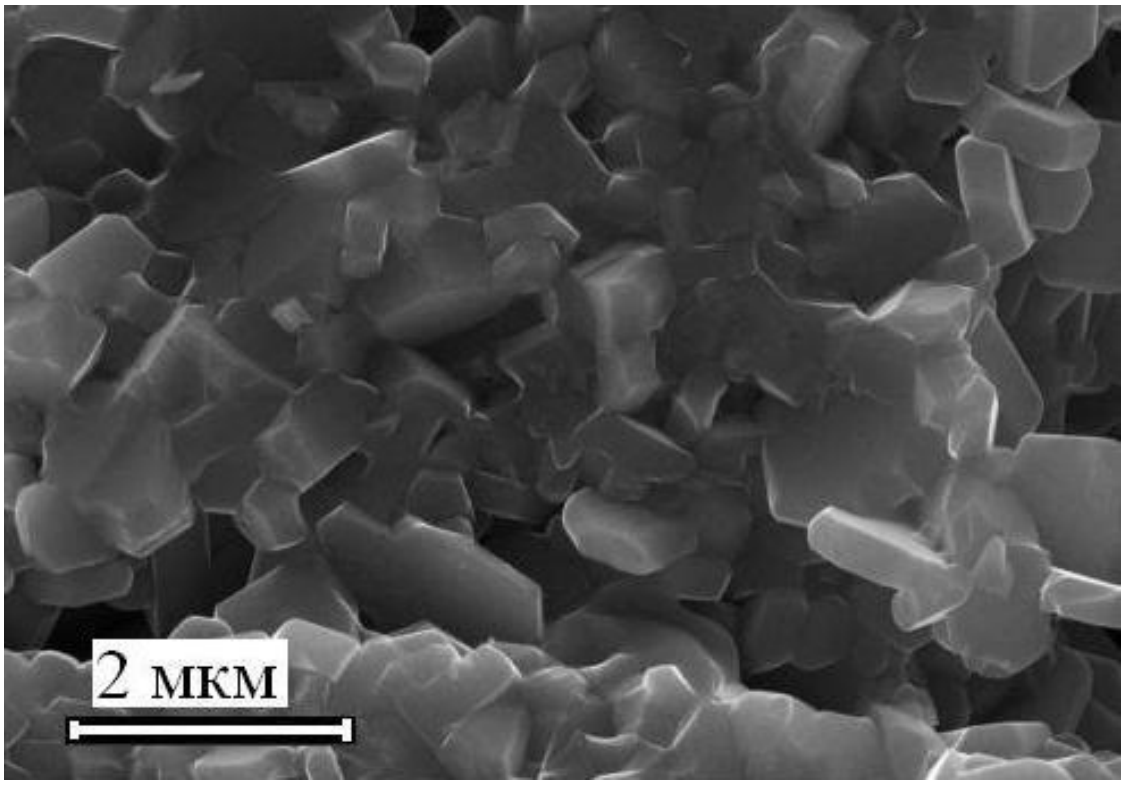


Рис. 107. SEM-снимок поверхности синтезированного гексаферрита стронция [A45].

Противоэлектродом и электродом сравнения был металлический литий. В качестве электролита использовался молярный раствор (1M) $LiClO_4$ в смеси эфиров пропиленкарбоната и этиленкарбоната в соотношении 1:1. Эта смесь представляет собой апротонный растворитель, в котором хлорат лития диссоциирует на ионы лития и хлора. Также этот раствор достаточно устойчив к воздействию воды и водяных паров, в отличие от электролитов, содержащих $LiPF_6$ и $LiBF_4$, которые даже от малых количеств воды разлагается. Наличие в системе этиленкарбоната, подавляющего побочные реакции пропиленкарбоната с графитом [318], позволяет применять электролит с графитовыми электродами. Положительный электрод собирали по стандартной общепринятой методике [309, 319]. Согласно этой методике, навеска исследуемого материала (SFO) тщательно перетиралась в ступке с добавлением токопроводящего агента (графита) для повышения электронной проводимости. Обычно в таком случае проводимость возрастает на 2-3 порядка. Кроме этого, электронную

проводимость также увеличивали за счет создания структур типа кора-ядро по следующей схеме. Сухую смесь гексаферрита стронция и навеску сахара, необходимую для образования 10% по массе углерода, гомогенизировали механическим путем, а затем подвергали термообработке при 300 ˚С в течение 30 мин. В качестве связки использовали несколько процентов поливинилидендифторида, растворенного в 1-метил-2-пирролидоне, или раствор фторопласта Ф32Л в смеси ацетона, этанола, этилацетата и 1-метил-2-пирролидона, также применяли раствор полиалкилметакрилата, в частности, полиметилметакрилата, в смеси ацетона и 1-метил-2-пирролидона.

После перемешивания сметанообразную массу наносили на предварительно обезжиренную, зачищенную и протравленную щелочью алюминиевую пластинку или никелевую сетку. После этого полученные электроды сушили при 70-130°С в течение суток.

Измерение потенциала между электродами рабочим и сравнения в процессах заряда-разряда проводили в автоматическом режиме. Испытания в хронопотенциостатическом режиме показали возможность циклирования композитов на основе $SrFe_{12}O_{19}$ в диапазоне рабочих напряжений в пределах 2,8…3,4 В (рис. 108). При этом ток при заряде (разряде) для материалов, не содержащих токопроводящего агента, составлял С/10 (мА), а с добавлением его рабочий ток достигает 1С (мА), где С - теоретическая емкость аккумулятора (мАч).

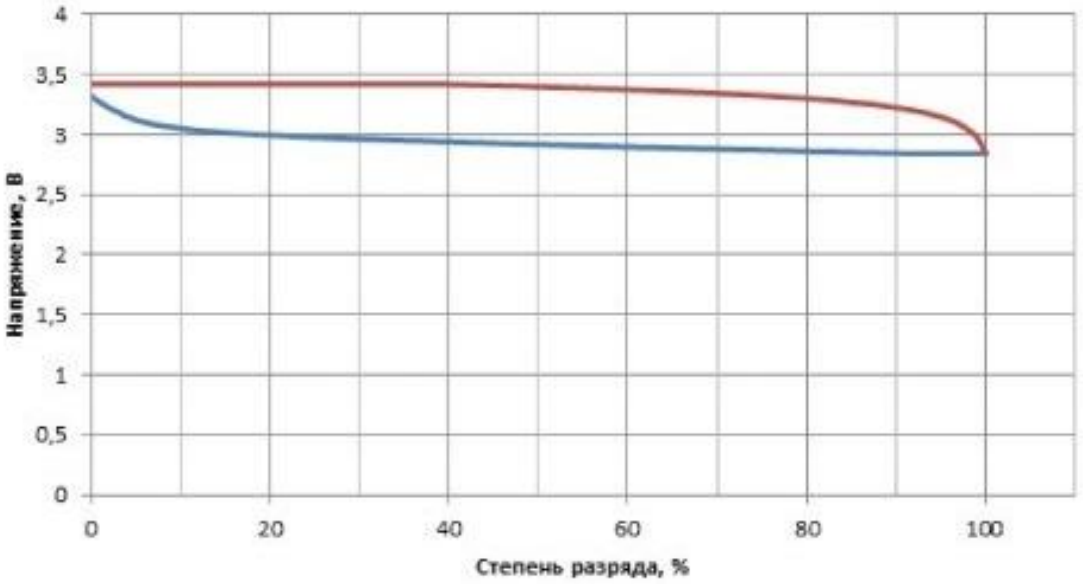


Рис. 108. Цикл разряда-заряда гексаферрита стронция [А46].

В процессе разряда наблюдается постепенное уменьшение напряжения с 3,2 В до 2, 8 В, нижняя кривая. Следует отметить, что на начальных этапах разряда или заряда наблюдается значительное изменение напряжения, что является характерным для ионисторов [320]. Однако затем наблюдается переход к эспоненциальной зависимости напряжения, подобно химическим источникам тока. Вероятно, эти явления связаны с высокими поляризационными свойствами: в первый момент времени порошок гексаферрита стронция работает как суперконденсатор вследствие высокой дисперсности и высокой диэлектрической проницаемости, которая свойственна ферритам [321].

Процесс разряда-заряда гексаферрита стронция происходит по схеме:

$SrFe^{3+}{}_{12}O_{19} + x\ Li^{+} + x\ \bar{e} \rightarrow Li_xSrFe^{2+}{}_xFe^{3+}{}_{12-x}O_{19}$: процесс разряда,

$Li_{12}SrFe^{2+}{}_{12}O_{19} - x\ \bar{e} \rightarrow Li_{12-x}Fe^{3+}{}_xFe^{2+}{}_{12-x}O_{19} + x\ Li^{+}$: процесс заряда.

Во время разряда на 100%, т.е. при последовательной интеркаляции 12 ионов лития в структуру гексаферрита стронция, не наблюдается скачков потенциала, это указывает на то, что все позиции Li^{+} в условной $Li_{12}SrFe_{12}O_{19}$ являются равнозначными.

Изучение структурной стабильности гексаферрита стронция в процессе разряда выявило следующее. Рентгеноструктурный анализ показал, что при интеркаляции лития происходит увеличение объема элементарной ячейки SFO без изменения структуры, табл.16.

Таблица 16. Изменение параметров элементарной ячейки $SrFe_{12}O_{19}$ и после разряда на 50% $Li_6SrFe_{12}O_{19}$ [A47].

	$SrFe_{12}O_{19}$	$Li_6SrFe_{12}O_{19}$
a, Å	5,6961	5,9289
b, Å	22,1719	23,2448
V, $Å^3$	622,982	707,535

Экспериментальное исследование уменьшения емкости в зависимости от количества циклов разряда-заряда показало неплохие результаты, рис. 109.

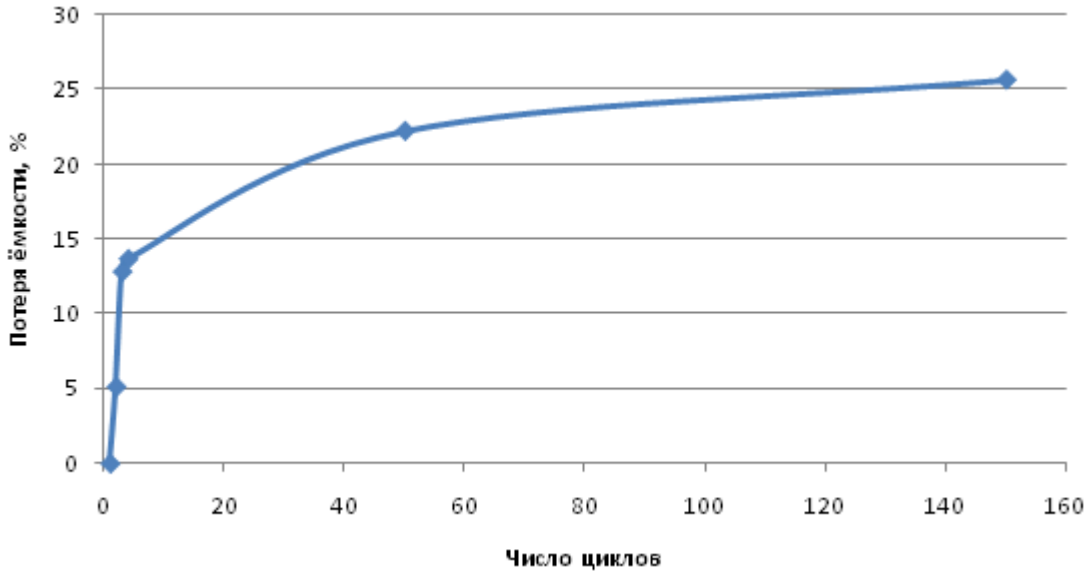


Рис. 109. Зависимость потери ёмкости от числа циклов разряда-заряда [A46].

Из анализа потери ёмкости от числа циклов, можно видеть, что потеря ёмкости после 150 циклов составляет около 25%, что является вполне приемлемым, т. к. аккумулятор обычно считается негодным при потере ёмкости более 30 – 40%. На рис. 110 показана зависимость ёмкости SFO от величины разрядно-зарядного тока.

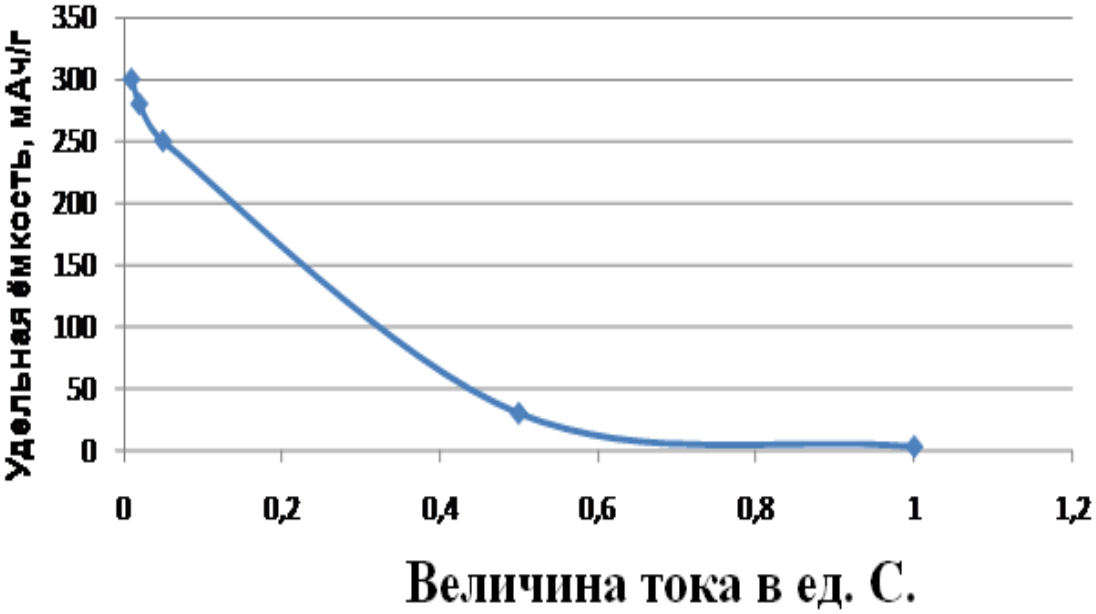


Рис. 110. Зависимость ёмкости SFO от величины разрядно-зарядного тока [46].

Итак, гексаферрит стронция может явиться эффективным материалом положительного электрода аккумулятора, имеющего значительную удельную емкость порядка 200 мАч/г, правда, при малых токах эксплуатации, 0,1 С, что сравнимо с характеристиками применяемых в настоящее время $LiCoO_2$, $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$. Однако в отличие от используемых катодных материалов, токи заряда-разряда при эксплуатации SFO невелики. Отметим, что нами был создан прототип аккумулятора с катодным материалом SFO, который сохранял свою работоспособность на протяжении 5 лет.

Выводы раздела.

Синтезированы и исследованы в качестве радиопоглощающих материалов композитные образцы по соотношению компонентов LSMO, GeO_2, NaF вблизи порога перколяции $75LSMO/10GeO_2/(15)NaF$. Величина поглощения СВЧ энергии для таких образцов в диапазоне от 3 ГГц до 12 ГГц достигает 15 дБ.

Для состава со слоистой структурой делафоссита $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ впервые в наших работах показано существование высоких значений

диэлектрической проницаемости порядка 10^4 в практически значимой области частот 10^3 – 10^6 Гц при достаточно низких значениях потерь, tgδ< 1.

Экспериментально показана возможность использования гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

6.8 Заключение

В результате выполнения поставленных задач в диссертационной работе впервые:

1. С помощью одношагового метода синтеза синтезированы и исследованы композиты на основе манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, обладающие изотропной отрицательной или положительной магниторезистивностью в зависимости от матрицы. Матрицей являются стеклоподобные вещества - Sb_2O_3, GeO_2, $Li_4P_2O_7$ или синтетический графит. При использовании крупнокристаллического графита наблюдается положительная магниторезистивность до 15 % в магнитных полях напряженностью до 15 кЭ.

2. Предложен новый класс твердотельных материалов, композитов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/(GeO_2/$Li_4P_2O_7$), имеющих отрицательный диэлектрический отклик на частотах ниже плазменной, диэлектрическая проницаемость которых зависит от напряженности внешнего постоянного магнитного поля. Магнитодиэлектрический коэффициент достигает 28 % в поле 15 кЭ на частоте 10 кГц.

3. Синтезированы полимерные композиты, изменяющие свое электрическое сопротивление, как под действием одноосного давления, так и во внешних постоянных магнитных полях. Образцы с 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 8.40 мОм/Па. Максимальные значения отрицательной изотропной туннельной магниторезистивности композитов 88%LSMO/(12%LDPE) имеют величины порядка 2 % в магнитном поле 15 кЭ.

4. В керамике $CaCu_3Ti_4O_{12}$ в низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости (порядка $10^{-2}…10^{-3}$ Гц) обнаружен эффект перехода от импеданса емкостного типа к импедансу индуктивного типа. Такое поведение импеданса проявляется в эффекте отрицательной емкости.

5. В синтезированном композите $(SrFe_{12}O_{19})_{0.05}(CaCu_3Ti_4O_{12})_{0.95}$ ферримагнитные включения $SrFe_{12}O_{19}$ поляризует спины ионов меди на границе раздела феррит/ССТО, формируя однодоменную частицу, которая в спектре магнитного резонанса проявляет суперпарамагнитные свойства в температурном интервале от 200 до 300 K.

6. С помощью интенсивного силового воздействия со сдвигом на перовскит $CdTiO_3$ в виде порошка при комнатной температуре показана возможность частичного фазового перехода перовскит-ильменит для $CdTiO_3$. Массированное внесение дефектов в кристаллическую структуру перовскита титаната кадмия приводит к частичному фазовому переходу $CdTiO_3$(P) в более рыхлую $CdTiO_3$(I).

7. С помощью рентгеноструктурных и диэлектрических методов исследования показано, что в керамических твердых растворах $PbZr_{1-x}Hf_xO_3$ (x = 0,3; 0,5; 0,7), промежуточная фаза между АСЭ (Pbam) и высокотемпературной ПЭ (Pm3m) является сегнетоэлектрической (с пр. гр. A2mm), подобной сегнетоэлектрическим фазам $BaTiO_3$ и $KNbO_3$.

8. В качестве демонстрации практических возможностей неупорядоченных материалов в области создания новых радиопоглощающих материалов были синтезированы и исследованы керамические образцы $75LSMO/10GeO_2/(15)NaF$. Величина поглощения СВЧ энергии для таких образцов в диапазоне от 3 ГГц до 12 ГГц достигает 15 дБ. Состав со слоистой структурой делафоссита $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ показал высокие значения диэлектрической проницаемости, порядка 10^4, в практически значимой области частот 10^3 – 10^6 Гц при достаточно низких значениях потерь, $tg\delta < 1$. Экспериментально показана возможность использования гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baibich, M.N. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattice / M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas // 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. Griinberg, F. Saurenbach, and W. Zinn // 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, C. Leroy, E. Ferain, and R. Legras, K. Ounadjela, A. Fert // Appl. Phys. Lett.-199.-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.-1975.-V. 54A.- № 3.-P. 225-226.

9. Modera, J. C. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions / J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, and R. Meservey // Phys. Rev. Lett.-1995.-V. 74.-№ 16.-P. 3273-3276.

10. Miyazaki, T. Giant magnetic tunneling effect in $Fe/Al_2O_3/Fe$ junction / T. Miyazaki, N. Tezuka // J. Magn. Magn. Mater.-1995.-V. 139.-L 231-L 234.

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, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M.

Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno // Appl. Phys. Lett.-2008.-V. 93.-P. 082508-082508-3.

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)MnO_3. 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, and Y. Kozono // Appl. Phys. Lett.-1993.-V. 63.-№ 14.-P. 1990-1992.

19. Von Helmolt, R. Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ Ferromagnetic Films / R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Shultz, and K. Samwer // Phys. Rev. Lett.-1993.-V. 71.-№ 14.-P. 2331-2333.

20. Jin, S. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-0 Films // 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 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ / A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura // 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 / Ю. М. 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, Н. И. Солин, Н. А. Виглин, И. Б. Смоляк, Н. Г. Бебенин, Ю. П. Сухоруков, С. В. Наумов, Н. В. Костромитина, А. М. Балбашев // 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. Скрябин // 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, С. А. Мигачев, М. Ф. Садыков // 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 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ / 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 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ metallic ferromagnet / Michael C. Martin and G. Shirane, Y. Endoh and K. Hirota, Y. Moritomo and Y. Tokura // Phys. Rev. B.-1996.-V. 53.-№ 21.-P. 14285-14290.

41. Zhang, J. Magnons in ferromagnetic metallic manganites / J. Zhang, F. Ye, H. Sha1, P. Dai, J. A. Fernandez-Baca // J. Phys.: Condens. Matter.-2007.-V. 19.-P. 1-28.

42. Hwang, H. Y. Spin-polarized Intergrain Tunneling in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ / H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg // Phys. Rev. Lett.-1996.-V. 77.-№ 10.-P. 2041-2044.

43. Ji, Y. Measurement of spin polarization of single crystals of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ / Y. Ji, C. L. Chien, Y. Tomioka, and Y. Tokura // Phys. Rev.-2002.-V. 66.-P. 012410-1- 012410-4.

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, T. Ambrose, P. Broussard, J. Byers C. T. Tanaka, J. Nowack, and J. S. Moodera G. Laprade A. Barry and M. D. Coey // J. Appl. Phys.-1999.-V. 85.- № 8.- P. 4589-4591.

45. Park, J. H. Magnetic Properties at Surface Boundary of a Half-Metallic Ferromagnet $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan // 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 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ from tunneling experiments / M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J.- P. Contour, A. Anane, Y. Lemaıtre, and A. Fert // 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, M. Marezio, and B. Batlogg // 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, Boris I. Shraiman, W. D. Ratcliff II, and S-W. Cheong // 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, and X. Obradors // 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, and X. Obradors // J. Phys.: Condens. Matter.-1998.-V.10.-P. 1883-1890.

52. De Teresa, J.-M. Inverse Tunnel Magnetoresistance in $Co/SrTiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$: New Ideas on Spin-Polarized Tunneling / J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaurès // Phys. Rev. Lett.-1999.-V. 82.-№ 21.-P. 4288-4291.

53. Garcia, V. Temperature dependence of the interfacial spin polarization of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ / V. Garcia, M. Bibes, A. Barthelemy, M. Bowen, E. Jacquet, J.-P. Contour, and A. Fert // Phys. Rev. B.-2004.-V. 69.-P. 052403-1- 052403-4.

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 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ /CeO_2 composites / Ll. Balcells, A. E. Carrillo, B. Martinez, and J. Fontcuberta // 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 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$-glass composites / S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra, P. Raychaudhuri, and R. Pinto // 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.-C.28–37.

60. Topolov, V. Yu. Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics / V.Yu. Topolov, C.R. Bowen.-London: «Springer».-2009.-202p.

61. Newnham, R. E. Connectivity and piezoelectric pyroelectric composites. R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E.-1978.- Mat. Res. Bull.-V. 13.-P. 525–536.

62. Huang, Y.-H. Chemical synthesis of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/silica homogeneous nanocomposites // Y.-H. Huang, C.-H. Yan, S. Wang, F. Luo, Z.-M. Wang, C.-S. Liao and G.-X. Xu // J. Mater. Chem.-2001.-V. 11.-P.3296-3299.

63. Shlyakhtin, O.A. Enhancement of low field magnetoresistance by chemical interactionin bulk composites $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / $SrMeO_3$ (Me=Ti, Zr) / O. A. Shlyakhtin, K. H. Shin, and Young-Jei Oh // J. Appl. Phys.-2002.-V. 91.- № 10.-P. 7403-7405.

64. Kushnir, S.E. Synthesis of Magnetoresistive Glass–Ceramic Composites in the $SrO-MnO_x-SiO_2-La_2O_3$ System / S. E. Kushnir, A.V. Vasil`ev, D.D. Zaitsev, P.E.

Kazin, and Yu.D. Tret`yakov // 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 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/TiO_2$ composite / A. Gaur, Varma G. D. and Singh H.K. // 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 $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ composite / P. Kameli, H. Salamati, M. Eshraghi, M. R. Mohammadizadeh // J. Appl. Phys.-2005.-V. 98.- № 10.-P. 043908-1-043908-4.

67. Yang, X.S. Low-field magnetoresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Ta_2O_5$ composites / X. S. Yang, Y. Yang, W. He, C. H. Cheng and Y. Zhao // J. Phys. D: Appl. Phys.-2008.-V. 41.-P. 115009-1-115009-5.

68. Nasri, M. Electrical transport and magnetoresistance properties of $(1-x)La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3/x(Sb_2O_3)$ composites / M. Nasri, M. Triki, E. Drahri, E.K. Hlil, P. Lachkar // 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, and J. Nowak // Appl.Phys.Lett.-1997.-V. 70.-P. 3050-3068.

70. Sankar, S. Spin-dependent transport of $Co-SiO_2$ 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.В. Золотухин, А.В. Слюсарев // 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, M. A. Gonzalez, J. Sort, M. Estrader, S. Surinach, M. D. Baro, and J. Nogues // Phys. Rev. Lett. – 2009.-V. 102.-P. 247201-1-247201-4.

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 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 – La_2O_3$ composites / H.-J. Kim, S.-I. Yoo // J. of Alloys and Comp.-2012.-V. 521.-P. 30 – 34.

75. Zi, Zh. Enhanced low-field magnetoresistance in LSMO/SFO composite system / Xh. Zi, Y. Fu, Q. Liu, J. Dai, Y. Sun Y. // J. Magn. Magn. Mater.-2012.-V. 324.-P. 1117-1121.

76. Gaur, A., Varma G.D. Magnetoresistance behaviour of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/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 $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$/0.33(CuO, ZnO, Al_2O_3) composites / Zh.-Yu. Zhou, X.-Sh. Wu, G.-Sh. Luo, F.-Y. Jiang // Trans. nonferrous met. Soc. China.-2008.-V. 18.-P. 890-896.

78. Seo, Y.J. Magnetic and electrical transport properties on $(La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3)1-x/(CuFe_2O_4)x$ composites / Y.J. Seo, G.W. Kim, C.H. Sung, C.G. Lee and B.H. Koo // J. Phys.: Conference Series.-2011.-V. 266.-P. 1-6.

79. Seo, Y.J. Electrical transport properties and magnetoresistance of $(1-x)La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/xZnFe_2O_4$ Composites / Y.J. Seo, G.W. Kim, C.H. Sung, C.G. Lee and B.H. Koo // Kor. J. Mater. Res.-2010.-V. 20.-№ 3.-P. 137-141.

80. Yan, Ch.-H. A large low field colossal magnetoresistance in the $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ and $CoFe_2O_4$ combined system / C.-H. Yan, Z.-G. Xu, T. Zhu, Z.-M. Wang, F.-X. Cheng, Y.-H. Huang, and C.-S. Liao // 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, M. Latino, M. Quintero, L. Granja, J. Sacanell, G. Polla, P. Levy // Physica B.-2009.-V. 404.-P. 2760-2762.

82. Gupta, K. Synthesis of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ and polyaniline nanocomposite wits its electrical and magneto-transport properties / K. Gupta, P.C. Jana, A.K. Meikar and T.K. Nath // J. Appl. Phys.-2010.-V.107.-P. 073704-1-073704-7.

83. Zhou, Yu. Effects of copper doping on the structure, electrical and low-field magnetoresistance properties of (1–x)$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$/xCu (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 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$/Zn composites / L. Q. Yang, X. S. Yang, L. Lv and Y. Zhao // International Journal of Modern Physics B.-2013.-V. 27.-№ 15.-P. 1362012-1-1362012-4.

85. Прилипко, С.Ю. Коэрцитивная сила нанокристаллических манганитов / С.Ю. Прилипко, Г.Я. Акимов, Ю.Ф. Ревенко, В.Н. Варюхин, А.А. Новохацкая // 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, L. Alff, A. Marx, B. Buchner and R. Gross // 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, L. Alff, B. Buchner and R. Gross // 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 // Progress in Materials Science.-2015.-V. 71.-P.1-92.

91. Xun, S. $Li_4P_2O_7$ modified high performance $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode material / S. Xun, J. Chong, X. Song, G. Liu and V.S. Battaglia // 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.-172с.

94. Chrobozcek, J.A. Magnetoresistance of n-Typ 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.-477с.

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 Ni_x-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 Co_x-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 Fe_x-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 nano-crystalline 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.-256с.

104. Селвуд, П. Магнетохимия / П. Селвуд.-М.: «Изд. иностранной литературы».-1958.-458с.

105. Lee, M. Band-Gap Tuning and Linear Magnetoresistance in the Silver Chalcogenides / M. Lee, T.F. Rosenbaum, M.L. Saboungi, H.S. Schnyders // Phys. Rev. Lett.-2002.-V. 88.-P. 066602 -1-066602 -4.

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.-1032с.

109. Дорфман, Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества / Я.Г. Дорфман.-М.-1955.-377с.

110. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров.-1983.-М.: «Советская энциклопедия».-428с.

111. Ghosh, K. Positive giant magnetoresistance in a $Fe_3O_4/SrTiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ heterostructure / K. Ghosh, S. B. Ogale, S. P. Pai, M. Robson, E. Li, I. Jin, Z.-W. Dong, R. L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan // Appl. Phys. Lett.-1998.-V. 73.-№ 5.-P. 689-691.

112. Lin, Y.B. Giant positive magnetoresistance in heterostructure ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) coated with $YBa_2Cu_3O_7$ composites // Y.B. Lin, Z.G. Huang, Y.M. Yang, S.Wang, S.D. Li, F.M. Zhang, Y.W. Du // 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, G. Semenov and O. Sokolov // 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, А.С. Юров, М.Ю. Чиненков // Изв. Вузов «Электроника».-2015.-Т. 20.-№ 2.-С. 113-119.

117. Болтаев, А.П. Особенности магнитосопротивления многослойных систем магнитных нанооствровков 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, J. Li, and D. Viehland // Appl. Phys. Lett.-2006.-V. 88.-P. 062510-1-062510-3.

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».-224с.

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, A. P. Ramirez, and Y. Tokura // Phys. Rev. Lett.-2004.-V. 92.-№ 25.-P. 257201-1-257201-4.

124. Kimura, T. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura // 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 // Integr. Ferroelectrics.-2009.-V. 109.-P.70-75.

127. Gridnev, S.A. Magnetodielectric Effect in Relaxor Ceramic $Pb(In_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ / 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. 102902-1-102902-3.

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. Mondal, P. R. Enhanced magnetocapacitance and dielectric property of $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$–$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ magnetodielectric composites / P.R. Mandal, T.K. Nath // J. Alloys and Compounds.-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. 023201-1-023201-86.

132. Bonaedy, T. Resistive magnetodielectric property of polycrystalline γ-Fe_2O_3 / T. Bonaedy, Y. S. Koo, K. D. Sung, and J. H. Jung // Appl. Phys. Lett.-2007.-V. 91.-P.-132901-1-132901-3.

133. Rai, H.M. Room temperature magnetodielectric studies on Mn-doped $LaGaO_3$ / H.M. Rai, R. Late, S.K. Saxena, V. Mishra, R. Kumar, P.R. Sadgeo and A. Sadgeo // Mat. Res. Express.-2015.-V. 2.-P. 096105-1-096195-8.

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, E. Yu. Kramarenko and A. R. Khokhlov // 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, D. Viehland and G. Srinivasan // J. Appl. Phys.-2008.-V. 103.-P.031101-1-031101-35.

137. Chavan, S.D. Dielectric and magnetodielectric properties of LSMO-BCZT composites / S. D. Chavan, S. G. Chavan, S. S. Mane, P. B. Joshi, D. J. Salunkhe // J. Mater. Sci.-2016.-V. 27.-P. 1254-1260.

138. Hou, Y. Large Magnetodielectric Effect in (1-x)La_2NiMnO_6-(x) $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ Composites / Y. Hou, Q. X. Yu, Y. P. Yao, X. H. Huang, S. N. Dong, Y. Chen, and X. G. Li // 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 $NaNbO_3$–$NiFe_2O_4$ particulate composite / Y. Han, L. Li, D. Guo, X. Ren, W. Xia // 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, S.B. Kulkarni, P.B. Joshi // 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-на-Дону: «Феникс».-2013.-255с.

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.-400с.

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 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ at high-frequency / K.-L. Yan, R.-H. Fan, Z.-C. Shi, M. Chen, L. Qian, Y.-L. Wei, K. Sun and J. Li // 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, and K. Hatakeyama // Appl. Phys. Lett.-2013.-V. 102.-P. 181904-1-181904-4.

148. Sun, K. The tunable negative permittivity and negative permeability of percolative Fe/Al_2O_3 composites in radio frequency range // K. Sun, R. H. Fan, Z. D. Zhang, K. L. Yan, X. H. Zhang, P. T. Xie, M. X. Yu, and S. B. Pan. Appl. Phys. Lett.-2015.-V. 106.-P. 172902-1-172902-4.

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, L. Qian, M. Gao, M. Zhang, L.-T. Zheng, X.-H. Zhang, and L.-W. Yin // 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, X.-S. Yi // 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, K. Yao, R. Tao, T. Yu, and J. Han // 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. Gehrmann, and K. Schulte // Phys. Rev. B.-2009.-V. 80.-P. 245437-1-245437-8.

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 and G. Metta // 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 and C. F. Pirri // 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. 111901-1-111901-4.

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, G. J. Monkman, A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko // 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 // Journal of Industrial and Engineering Chemistry.-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. Matacotta, C. Taliani, S. Barbanera // Solid State Commun.-2002.-V. 122.-P. 181-184.

166. Huang, Y.-H. Enhanced magnetoresistance in granular $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$/ polymer composites / Y.-H. Huang, X. Chen, Z.-M. Wang, C.-S. Liao, and C.-H. Yan, H.-W. Zhao and B.-G. Shen // 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, M. Latino, M. Quintero, L. Granja, J. Sacanell, G. Polla, P. Levy // Phys. B.-V. 404.-P. 2760-2762.

168. Yang, L. Structure and electrical properties in polymer bonded $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ composites / L. Yang, X. Yang, C. Cheng, L. Lv, Y. Zhao // 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, G. Sliwinski, H. Huhtinen, J. Dahl, M. Tuominen, P. Laukkanen, and H. S. Majumdar // Appl. Mater. Interfaces.-2015.-V. 7.-22228-22237.

170. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер.-М.: «Научный мир».-2007.-576с.

171. Kim, K. H. Frequency Shifts of the Internal Phonon Modes in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ / K. H. Kim, J. Y. Gu, H. S. Choi, G. W. Park, and T. W. Noh // 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 $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ Phases / M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight // J. Solid State Chem.-2000.-V. 151.-P. 323-325.

174. Bochu, B. Synthese et caracterisation d′une serie de titanates perovskites isotypes de $[CaCu_3]Mn_4O_{12}$ / B. Bochu, M.N. Deschizeaux, et J.C. Joubert, et A. Collomb, J. Chenavat, et M. Marezio // J. Solid State Chem.-1979.-V. 29.-P. 291-298.

175. Sinclair, D.C. $CaCu_3Ti_4O_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor / D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West // Appl. Phys. Lett.-2002.-V. 80.-№ 12.-P. 2153-2155.

176. Homes, C. C. Charge transfer in the high dielectric constant materials $CaCu_3Ti_4O_{12}$ and $CdCu_3Ti_4O_{12}$ / C. C. Homes, T. Vogt, and S. M. Shapiro, S. Wakimoto, M. A. Subramanian, A. P. Ramirez // Phys. Rev. B.-2003.-V. 67.-P. 092106-1-092106-4.

177. Lin, Y. Epitaxial growth of dielectric $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films on (001) $LaAlO_3$ by pulsed laser deposition / Y. Lin, Y. B. Chen, T. Garret, S. W. Liu, and C. L. Chen, L. Chen, R. P. Bontchev, and A. Jacobson, J. C. Jiang and E. I. Meletis, J. Horwitz and H.-D. Wu // Appl. Phys. Lett.-2002.-V. 81.-№ 4.-P. 631-633.

178. Zhang. L. Electrode and grain-boundary effects on the conductivity of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ / L. Zhang // Appl. Phys. Lett.-2005.-V. 87.-P. 022907-1-022907-3.

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 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics / V. Brize, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, F. Gervais // Mater. Sci. Ing. B.-2006.-V. 129.-P. 135-138.

181. Ni, L. Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics / Appl. Phys. Lett.-2007.-V. 91.-P. 122905-1-122905-3.

182. Romero, J.J. Evolution of the intergranular phase during sintering of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics / J.J. Romero, P. Leret, F. Rubio-Marcos, A. Quesada, J.F. Fernández // J. Eur. Ceram. Soc.-2010.-V. 30.-P. 737-742.

183. Wang, C.C. Surface-layer effects on $CaCu_3Ti_4O_{12}$ / C. C. Wang and L. W. Zhang // Appl. Phys. Lett.-2006.-V. 88.-P. 042906-1-042906-3.

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. Физическая.-2007.-Т. 71.-№ 2.-С. 238-239.

185. Deng, G. On origin and intrinsic electrical properties of the colossal dielectric constant state in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ / 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 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) ceramics / R. Schmidt, M. C. Stennett, N. C. Hyatt, J. Pokorny, J. Prado-Gonjal, M. Li, D. C. Sinclair // J. Eur. Ceram. Soc.-2012.-V. 32.-P. 3313-3321.

187. Zhu, Y. Nanoscale Disorder in $CaCu_3Ti_4O_{12}$: A New Route to the Enhanced Dielectric Response / Y. Zhu, J. C. Zheng, L. Wu, A. I. Frenkel, J. Hanson, P. Northrup, and W. Ku // Phys. Rev. Lett.-2007.-V. 99.-P. 037602-1-037602-4.

188. Li, M. Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics at high temperatures: A cautionary tale / M. Li, D. C. Sinclair, and A. R. West // J. Appl. Phys.-2011.-V. 109.-P. 084106-1-084106-9.

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. Thecnol.-1987.-V. 2.-P. 587-596.

192. Shulman, J. General mechanism for negative capacitance phenomena / J. Shulman, Y. Y. Xue, S. Tsui, F. Chen, and C. W. Chu // Phys. Rev. B.-2009.-V. 80.-P. 134202-1-134202-6.

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, Z. R. Wasilewski, and A. K. Jonscher // IEEE Trans. Electron. Devices.-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, I.A. Malyshkina // 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 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ family functional ceramic materials / A.V. Turik, A.S. Bogatin // Functional Mater. Lett.-2014.-V. 8.-No 4.-P. 1550035-1-1550035-4.

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.-208с.

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, E. Mayo and D. Lederman, W. L. O'Brien, Tao Lin and G. R. Harp // 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 and G. R. Harpy // 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, M. A. Gonzalez, J. Sort, M. Estrader, S. Surinach, M. D. Baro, and J. Nogues // Phys. Rev. Lett.-2009.-V. 102.-P. 247201-1-247201-4.

208. Magnys, F. Long-range magnetic interactions and proximity effects in an amorphous exchange-spring magnet / F. Magnus, M.E. Brooks-Bartlett, R. Moubah, R.A. Procter, G. Andersson, T.P.A. Hase, S.T. Banks, & B. Hjorvarsson // 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, B. Hjorvarsson, and F. Magnus // Phys. Rev. Mater.-2019.-V. 3.-054409-1-054409-7.

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, J. Minar, S. Polesya, H. Ebert, U. Wurstbauer, M. Hochstrasser, G. Rossi, G. Woltersdorf, W. Wegscheider, and C. H. Back // Phys. Rev. Lett.-2008.-V. 101.-P. 267201-1-267201-4.

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, V. Skumryev, J. Sort, D. Givord, and J. Nogues // Phys. Rev. Lett.-2015.-V. 115.-057201-1-057201-6.

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. 237201-1-237201-237201-4.

215. Gavrilova, T. P. Magnetic properties of $(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3)_x(CaCu_3Ti_4O_{12})_{1-x}$ nanostructured composites / T.P. Gavrilova, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, I.F. Gilmutdinov, A.G. Kiiamov, N.M. Lyadov, Yu.V. Kabirov // 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, C. Michioka and K. Yoshimura // J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy.-2014.-V. 61.-No. S1.-P. S64-S66.

217. Park, J. Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite ($SrFe_{12}O_{19}$) magnet / J. Park, Y.-K. Hong, S.-G. Kim, S. Kim, L. S.I. Liyanage, J. Lee, W. Lee, G. S. Abo, K.-H. Hur, S.-Y. An // J. Magn. Magn.Mater.-2014.-V. 355.-P. 1-6.

218. Mozzati, M.K. Electron paramagnetic resonance investigation of polycrystalline $CaCu_3Ti_4O_{12}$ / M.K. Mozzati, K.B. Azzoni, D. Kapsoni, M. Bini and V. Massorotti // 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 $CaCu_3Ti_4O_{12}$: An electron-spin resonance study / M. A. Pires, C. Israel, W. Iwamoto, R. R. Urbano, O. Agüero, I. Torriani, C. Rettori, and P. G. Pagliuso, L. Walmsley, Z. Le and J. L. Cohn, S. B. Oseroff // Phys. Rev. B.-2006.-V. 73.-P. 224404-1-224404-7.

220. Fang, C.M. Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite $SrFe_{12}O_{19}$ from first-principles calculations / C. M. Fang, F. Kools, R. Metselaar, G. de With and R. A. de Groot // 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 and M. Usakova // 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, R. Grossinger, and M.W. Pieper // Eur. Phys. J. B.-2005.-V. 43.-P. 509-515.

223. Eremina, R.M. Phase separation in paramagnetic $Eu_{0.6}La_{0.4-x}Sr_xMnO_3$ / R. M. Eremina, I. I. Fazlizhanov, I. V. Yatsyk, and K. R. Sharipov A. V. Pyataev H.-A. K. von Nidda, N. Pascher, and A. Loidl K. V. Glazyrin and Ya. M. Mukovskii // Phys. Rev. B.-2011.-V. 84.-P. 064410-1-064410-7.

224. Goodenough, J.B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)] 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. Teor. 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, E. Pomjakushina, G. Deng, D. Sheptyakov, L. Keller, J. Rodriguez-Carvajal, N. A. Spaldin, M. Kenzelmann, K. Conder, and M. Medarde // Phys. Rev. B.-2015.-V. 91.-P. 064408-1-064408-14.

228. Barth, T. F. W. The Crystal Structure of Ilmenite / T.F.W. Barth and E. Posnjak // Zeitschr. f. Krystallogr.-1934.-V. 88.-P. 265-270.

229. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г. Фесенко.- М.: «Атомиздат».-1972.-248с.

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, V.P. Martinov, V.D. Ryzhikov, V.I. Manko, H.H. Gutbrod, G. Tamulaitis // 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, Н.В. Белов // 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, and M. S. Mykhaylyk // Phys. Stat. Sol. (b).-2005.-V. 242.-No. 2.-P. R17-R19.

236. Jona, F. Dielectric, x-ray, and optical study of ferroelectric $Cd_2Nb_2O_7$ and related compounds / F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky // Phys. Rev.-1955.-V. 98.-№ 4.-P. 903-909.

237. Mandrus, D. Continuons metal-insulator transition in the pyrochlore $Cd_2Os_2O_7$ / D. Mandrus, J. R. Thompson, R. Gaal, L. Forro, J. C. Bryan, B. C. Chakoumakos, L. M. Woods, B. C. Sales, R. S. Fishman, and V. Keppens // Phys. Rev. B.-2001.-V. 63.-P. 195104-1-195104-12.

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, W.A. Shulze // Acta Cryst.-1987.-V. C43.-P. 1668-1674.

240. Торгашев, В.И. Спектры комбинационного рассеяния титаната кадмия / В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.Б. Широков, В.В. Леманов, И.Е. Спектор // 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.-256с.

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.-1200p.

244. Burke, J. The kinetics of phase transformation in metals / J. Burke. «Pergamon Press Ltd.».-1965.-226p.

245. Брэгг, У. Кристаллическая структура минералов / У. Брэгг, Г. Кларингбулл.- М.: «Мир».-1967.-391с.

246. Ормонт, Б.Ф. Структуры неорганических веществ / Б.Ф. Ормонт.-М.: «Гос. Изд. Технико-теоретической лит.».-1950.-968с.

247. Фесенко, Е.Н. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов / Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев.-Ростов-на-Дону: «Изд. Ростовского ун-та».-1990.-186с.

248. Прокопало, О.И. Электрические свойства оксидов перовскита. / О.И. Прокопало, И.П. Раевский.-Ростов-на-Дону: «Изд. Ростовского ун-та».-1985.-103с.

249. Liebertz, J. Die Ilmenit/Perowskit-Phasenumwandlung von $CdTiO_3$ under hohem Druck / J. Liebertz und C.J.M. Rooymans // Zeitschrift 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 MnTiO3:LiNbO3 – 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, Э.Н. Ошаева, Б.К. Абдулвахидов // Журнал технической физики.-2007.-Т. 77.-В. 11.-С. 69-73.

255. Sirota, M.A. Mechanical activation and physical properties of $Pb(Zr_{0.56}Ti_{0.44})O_3$ / M.A. Sirota, K. G. Abdulvakhidov, A. P. Budnyk, A. V. Soldatov, A. L. Bugaev, T. A. Lastovina, Yu. V. Kabirov, M. I. Mazuritskiy, P. S. Plyaka, S. N. Kallaev, Z. M. Omarov, S. A. Sadykov, B. K. Abdulvakhidov, I. V. Mardasova & M. A. Vitchenko // 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, Ю.А. Бронвальд, P. Parisiades, A. Majchrowski, K. Roleder, А.В. Филимонов, Р.Г. Бурковский // Физика твердого тела.-2019.-Т. 61.-В. 10.-С. 1806-1812.

259. Wei, J. Excellent Energy Storage and Charge-discharge Performances in PbHfO3 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, R.W. Whatmore, J. Dec, K. Roleder // 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, Sawaguchi // Phys. Rev.-1951.-V. 81.-P. 458-459.

265. Megaw, E. Origin of Ferroelectricity in Barium Titanate and Other Perovskite-Type Crystals / E/ Megaw // Acta. Cryat.-1952.-V. 5.-P. 739-749.

266. Леонтьев, К.Г. Пространственная группа высокотемпературной ромбической фазы гафната свинца / К.Г. Леонтьев, Р.В. Колесова, В.В. Еремкин, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотраков // 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 $PbNb_{0.5}B_{0.5}O_3$ (B-Sc, In) / M.F. Kupriyanov, A.V. Turik, S.M. Zaitsev and E.G. Fesenko // Phase Trans.-1983.-V. 4.-P. 65-72.

271. Kolesova, R. A Study of Disorder in the Arrangement of Pb Atoms of the $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ Single Crystals Above the Curie Point / R. Kolesova, V. Kolesov, M. Kupriyanov, R. Skulsky // Phase Trans.-1999.-V. 68.-P. 621-629.

272. Bidault, O. Space-charge relaxation in perovskites / O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi, and M. Maglione // 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. 10951097.

274. Фесенко, О.Е. Фазовые переходы в сверхсильных полях / О.Е. Фесенко.-Ростов-на-Дону.: «Издательство Ростовского университета».-1984.-142с.

275. Ujma, Z. The structure and dielectric properties of $Pb(Zr_{1-x}, Hf_x)O_3$ ($x \leq 0.05$) solid solutions / Z. Ujma, J. Handerek, D. Dmytrow, M. Pawelczyk // Ferroelectrics.-1989.-V. 89.-P. 201-210.

276. Гуфан, Ю.М. Структурные фазовые переходы / Ю.М. Гуфан.-М.: «Наука».-1982.-302с.

277. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, И.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур.-Ленинград.: «Наука».-1971.-476с.

278. Беляев, Н.Н. Получение и структура некоторых вольфраматов типа M_3WO_6 / Н.Н. Беляев, В.С. Филипьев, 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. Филипьев, В.С. Исследование фазового перехода в Pb_2CdWO_6 / В.С. Филипьев, 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 $PbCd_{0.5}W_{0.5}O_6$ / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, А.Н.Клевцов, Т.В. Рогач // Физика твердого тела.-1969.-Т. 11. -В. 11.-С. 3362-3364.

284. Поплавко, Ю.М. О природе фазовых переходов в $PbCd_{0.5}W_{0.5}O_6$ / Ю.М. Поплавко, В.Г. Цыкалов, В. Н. Молчанов, В.А. Исупов // Физика твердого тела.-1968.-Т. 10.-В. 5.-С. 1542-1544.

285. Гагарина, Е.С. Двойникование и пространственная группа симметрии антисегнетоэлектрика PbCd0.5W0.5O6 / Е.С. Гагарина, Г.А. Киоссе, М.Ф. Куприянов, Е.С. Цихоцкий, Т.И. Малиновский / Доклады АН СССР.-1983.-Т. 273.-№ 4.-С. 874-876.

286. Куприянов, М.Ф. Структурные фазовые переходы в индониобате свинца $PbIn_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ / М.Ф. Куприянов, А.В. Турик, В.А. Коган, С.М. Зайцев, В.Ф. Жестков // 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, Е.Г. Фесенко, М.Ф. Куприянов // Неорганические материалы.-1979.-Т. 15.-№ 9.-С. 1612-1614.

288. Comes, R. Desordre lineare dans les cristaux (cas du silicium, du quartz et de perovskites ferroelectricues) / R. Comes, M. Lambert, A. Guinier // Acta Cryst.-1970.-V. 26(A).-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 biomedicaluse of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles: microwave absorption and cytotoxicity study / S.N. Kale, S. Arora, K.R. Bhayani, K.M. Paknikar, M. Jani, U.V. Wagh, S.D. Kulkarni, S. B. Ogale // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine.-2006.-V. 2.-P. 217-221.

293. Haghniaz, R. hyperthermia mediated by dextran-coated $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 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 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ manganite powders / G. Li, G.-G. Hu, H.-D. Zhu, X.-J. Fan, X.-G. Li // Mater. Chem. Physics.-2002.-V. 75.-P. 101-104.

295. Cheng, Y. L. Enhanced Microwave Absorption Properties of Intrinsically Core/shell Structured $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ Nanoparticles / Y.L. Cheng, J.M. Dai, X.B. Zhu, D.J. Wu, Z.R. Yang, Y.P. Sun // Nanoscale Res. Lett.-2009.-V. 4.-P.1153–1158.

296. Tsay, C. Y. Investigation on electromagnetic and microwave absorbing properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$/carbon nanotube composites / C.Y. Tsay, R.B. Yang, D.S. Hung, Y.H. Hung, Y.D. Yao, and C.K. Lin // J. Appl. Phys.-2010.-V.107.-P. 09A502-1-09A502-3.

297. Owens, F.J. Giant magneto radio frequency absorption in magneto-resistive materials $La_{0.7}(Sr,Ca)_{0.3}MnO_3$ / 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 $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ -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 La0.7Sr0.3MnO3 composites with negative magnetic susceptibility / R.B. Yang, C.Y. Tsay, W.F. Liang, and C.K. Lin // J. Appl. Phys.-2010.-V. 107.-P. 09A523-1-09A523-3.

300. Никольский, В.В. Электродинамика и распространение радиоволн / В.В. Никольский.-М.: «Наука».-1978.-544с.

301. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ / И.В. Лебедев.-М.: «Высшая школа».-1970.-Т.1.-440с.

302. Sidorenko, E.N. Dielectric Losses in Ferroelectrics at Ultrahigh Frequencies / E.N. Sidorenko, A.V. Turik, I.I. Natkhin , and I.S. Andreev // Ferroelectrics.-2003.-V. 286.-P. 131-140.

303. Lakshmi, K.Y. Magnetic and electrical behavior of $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Li, Na, K and Rb) manganites / K.Y. Lakshmi, G. Venkataiah, M. Vithal, P.V. Reddy // Physica B.-2008.-V. 403.-P. 3059-3066.

304. Jurado, J.F. Synthesis, structure and properties of the $La_{0.7}K_{0.3}MnO_3$ / J.F. Jurado, J.E. Sanchez, C. Vargas-Hernandez // Physica B.-2008.-V. 403.-P. 3612-3614.

305. Mongia, R.K. Theoretical and Experimental Investigations on Rectangular Dielectric Resonator Antennas / R.K. Mongia, A. Ittipiboon // IEEE Trans. Antennas Propagat.-1997.-V. 45.-№ 9.-P. 1348-1356.

306. Krohns, S. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature / S. Krohns, P. Lunkenheimer, Ch. Kant, A. V. Pronin, H. B. Brom, A. A. Nugroho, M. Diantoro, A. Loidl //Appl. Phys. Lett.-2009.-V. 94.-P. 122903-1-122903-3.

307. Whittingham, M.S. Lithium Batteries and Cathode Materials / M.S. Wittingeham // Chem. Rev.-2004.-V. 104.-№ 10.-P. 4271-4301.

308. Koksbang, R. Cathode materials for lithium rocking chair batteries / R. Koksbang, J. Barker, H. Shi, M.Y. Saidi // Solid State Ionics.-1996.-V. 84.-№ 1.-P. 1-21.

309. Кленушкин, А.А. Синтез и электрохимические свойства твёрдого раствора $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ со структурой α-NaFeO2 / А.А. Клёнушкин, Б.С. Медведев, Ю.В. Кабиров, Е.В. Чебанова // Инженерный вестник Дона.-2014.-№1. С. 2267-2275.- URL: http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2267.

310. Безносиков, Б.В. Кристаллы семейства делафоссита / Б.В. Безносиков, К.С. Александров // Препринт № 843Ф.-2007.-Красноярск: Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН.-32 с.

311. Piana, M. Characterization of Phospho-olivines as Materials for Li-ion Cell Cathodes / M. Piana, M. Arrabito, S. Bodoardo, A. D'Epifanio, D. Satolli, F. Cross and B. Srosati // Ionics.-2002.-V. 8.-P. 17-26.

312. Yamada, A. Lithium Iron Borates as High-Capacity Battery Electrodes / A. Yamada, N. Iwan, Y. Harada, S.-I. Nishimura, Y. Koyama, and I. Tanaka // Adv. Mater.-2010.-V. 22.-P. 3583-3587.

313. Вест, А. Химия твердого тела / А. Вест.-М.: «Мир».-1988.-Т. 2.-336с.

314. Уэллс А. Структурная неорганическая химия / Уэллс А.-М.: «Мир».-1987.-Т. 2.-696с.

315. Крупичка, С. Физика ферритов / С. Крупичка.-М.: «Мир».-1976.-Т. 1.-353с.

316. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев.-Л.: «Химия».-1970.-192с.

317. Уэндланд, У. Термические методы анализа / У. Уэндланд.-М.: «Мир».-1978.-527с.

318. Liu, W. Study of Stannic Oxide as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries / W. Liu, X. Huang, Z. Wang, H. Li, L. Chen // J. Electrochem. Soc.-1998.-№ 145.-P. 59-62.

319. Patoux, S. High voltage nickel manganese spinel oxides for Li-ion batteries / S. Patoux, L. Samier, H. Lignier, Y. Reynier, C. Bourbon, S. Jouanneau, F. Le Gras, S. Martinet // J. Electrochimica Acta.-2008.-№16-P. 4137-4145.

320. Bagotsky, V.S. Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors / V.S. Bagotsky, A.M. Skundin, Y.M. Volfkovich.-New Jersey, USA.: «John Wiley & Sons Inc».-2015.-372p.

321. Ситидзе, Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато.-М.: «Мир».-1964.-408с.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

А1. **Кабиров, Ю.В.** Магниторезистивность стеклокомпозитов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Sb_2O_3$ при комнатной температуре / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Т.И Чупахина, Т.В. Гавриляченко // Физика твердого тела.-2015.-Т. 57.-В.1.-С. 16-18.

А2. **Кабиров, Ю.В**. Отрицательная магниторезистивность композитной керамики $(1-x)La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/x(GeO_2, Li_4P_2O_7)$ / 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.-В.6.-С.1-5.

А3. **Кабиров, Ю.В**. Стеклокомпозиты на основе магнитного полупроводника $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ как функциональные материалы / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Т.И. Чупахина, Е.Б. Русакова, Е.В. Чебанова // Инженерный вестник Дона.-2014.-№4.-С.2605-2613.-URL: http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2605

А4. **Кабиров, Ю.В**. Туннельная магниторезистивность композитов $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/Sb_2O_3$ при комнатной температуре / Материалы 17-го междунар. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», Туапсе, 2014. 5-10 сентября.-С. 133-137.

А5. **Кабиров, Ю.В.** Одношаговый синтез магниторезистивных композитных материалов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/GeO_2$ / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, Н.В. Пруцакова, А.А. Гуда, Ю.В. Попов, Е.В. Чебанова // Фундаментальные исследования.-2016.-№ 9.-С.26-30.

А6. Кабиров, Ю.В. Композитная керамика $(1-x)La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/xGeO_2$ с отрицательной магниторезистивностью. А.А. Кленушкин, Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов, Б.С. Медведев. Заявка на изобретение 2016113538, приоритет 09.04.2016.

А7. **Кабиров, Ю.В.** Влияние барьерных веществ на магниторезистивные свойства композитов на основе манганитов лантана стронция / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Е.В. Чебанова, Н.В. Пруцакова, Е.Б. Русакова // Инженерный вестник Дона.-2017.-№2.-С. 4108-4118. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2017/4108.

А8. **Кабиров, Ю.В.** Электрические свойства композитов на основе манганитов / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, М.В. Белокобыльский, Е.В. Чебанова, Н.В. Пруцакова, Е.Б. Русакова, Т.В. Гавриляченко // Инженерный вестник Дона, №4 (2018), http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5244.

А9. Чебанова, Е.В. Магниточувствительные керамические композиты на основе $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / Е.В. Чебанова, Н.В. Пруцакова, М.В. Белокобыльский,

А.С. Богатин, С.П. Кубрин, Ю.В. Кабиров // Инженерный вестник Дона, №2 (2019), ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2019/5718.

А10. Гавриляченко В.Г. От колоссального отрицательного магнитосопротивления к колоссальному положительному / В.Г. Гавриляченко, **Ю.В. Кабиров**, Богатин А.С., Лянгузов Н.В., Абдулвахидов К.Г., Евдокимов М.И. // Материалы 5-го международного семинара «Среды со структурным и магнитным упорядочением», 15-19 сентября, 2015, Ростов-на-Дону-пос. Южный, с. 49-55.

А11. **Кабиров, Ю.В.** Положительное магнитосопротивление композитов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/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.-В.7.-С. 1263-1265.

А12. **Kabirov, Yu.V.** Positive magnetoresistance of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/C composites / Yu.V. Kabirov, V.G. Gavrilyatchenko, A.S. Bogatin // Functional Materials Letters.-2016.-V. 9.-№ 5.-P. 1650054-1 – 1650054-3.

А13. **Кабиров, Ю.В.** Композитные керамические материалы с отрицательной и положительной магниторезистивностью на основе $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Т.И. Чупахина, Е.Б. Русакова, Е.В. Чебанова // Инженерный вестник Дона.-2015.-№ 4.-С. 3345-3359.-URL: http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3345.

А14. **Kabirov, Yu.** Electric properties of magneto-resistive composites based on $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / Yu. Kabirov, V. Gavrilaychenko, A. Bogatin, M. Belokobylsky, E. Chebanova, and Natalya Proutsakova // Ferroelectrics.-2019.-V. 543.-P. 191-195.

А15. **Кабиров, Ю.В.** Влияние магнитного поля на свойства композита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/GeO_2$ с отрицательным характером диэлектрической проницаемости / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, К.Г. Абдулвахидов, В.К. Яценко, Н.В. Лянгузов, Е.И. Сигало // Материалы 19-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 2016, 5-10 сентября, Туапсе, с. 131-133.

A16. **Кабиров, Ю.В.** Влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость композита 80%$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/20%GeO_2 / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Е.И. Сигало, В.К. Яценко // Физика твердого тела.-2018.-Т.60.-В. 1.-С.61-64.

A17. **Кабиров, Ю.В.** Магнитодиэлектрические свойства керамики LSMO/GeO_2 / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, В.К. Яценко, Н.В. Пруцакова, Е.В. Чебанова // Материалы XIV международной конференции «Физика диэлектриков», Санкт-Петербург.-2017.-29 мая-2 июня. - С. 342-344.

A18. **Кабиров, Ю.В.** Новый класс магнитодиэлектрических материалов на основе манганитов / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, К.Г. Абдулвахидов, Е.В. Чебанова, Н.В. Пруцакова, Е.Б. Русакова // Инженерный вестник Дона.-2017.-№ 4.-С. 1-13.

A19. **Кабиров, Ю.В.** Пьезорезистивность и магниторезистивность полимерных композитов на основе манганита $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / Ю.В. Кабиров, А.С. Богатин, Е.Н. Сидоренко, М.В. Белокобыльский, А.С. Михейкин, А.О. Летовальцев, А.Л. Буланова, Н.В. Пруцакова // Письма о материалах.-2019.-В.9.-№2.-С.223-227.

A20. Гавриляченко, В.Г. Особенности диэлектрического спектра $CaCu_3Ti_4O_{12}$ в низкочастотном диапазоне / В.Г. Гавриляченко, **Ю.В. Кабиров**, Е.М. Панченко, Т.В. Гавриляченко, Е.В. Милов, Е.И. Сигало, Н.В. Лянгузов // Физика твердого тела.-2013.-Т. 55.-В.8.-С. 1540-1543.

A21. **Kabirov, Yu**. Dielectric Spectrum of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ – from the Giant Permittivity to its Negative Values / Yu. Kabirov, V. Gavrilyachenko, E. Panchenko, E. Milov, A. Klenushkin // Advanced Materials Research – 2013.- V.705.- P. 52-55.

A22. Гавриляченко, В.Г. Отрицательная емкость в диэлектрическом спектре $CaCu_3Ti_4O_{12}$ / В.Г. Гавриляченко, **Ю.В. Кабиров**, Е.М. Панченко, Е.В. Милов, Е.И. Сигало, Н.В. Лянгузов // Материалы 15-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 7-12 сентября, 2012, Лоо, с. 75-79.

А23. **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: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2500.

А24. **Кабиров, Ю.В.** Синтез и свойства метаматериалов со структурой оболочка-ядро / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, В.Е. Гутерман, В.Г. Залетов, Е.Н. Сидоренко, Н.В. Лянгузов // Конструкции из композиционных материалов.-2013.-№ 2.-С. 37-42.

А25. Кабиров, Ю.В. Композиционный эффект в керамике $(SrFe_{12}O_{19})x(CaCu_3Ti_4O_{12})(1-x)$, x=0.05, 0.1, 0.9 / Материалы 5-го международного семинара «Среды со структурным и магнитным упорядочением», 15-19 сентября, 2015, Ростов-на-Дону-пос. Южный, Россия, с. 41-48.

А26. Eremina, R.M. Magnetic properties of $(SrFe_{12}O_{19})_x(CaCu_3Ti_4O_{12})_{1-x}$ 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.- В. 1 (7).-С. 144–150.

А27. **Кабиров, Ю.В.** Структурированная керамика на основе гексаферрита стронция / Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, Е.М. Панченко, А.А. Кленушкин, Н.В. Лянгузов, Е.Н. Сидоренко // Материалы 1го международный симпозиум «Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы, 3-7 сентября, 2012 г, Лоо, Россия, с. 139-141.

А28. **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.-В. 7.-С. 1291-1295.

А29. **Кабиров, Ю.В.** Структурные фазовые переходы $CdTiO_3$ / Ю.В. Кабиров, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов // Физика твердого тела.-2001.-Т. 43.-В. 10.-С. 1890-1893.

А30. **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.

А31. Koulboujev, B. Reconstructive phase transitions in $CdTiO_3$ / B. Koulboujev, M. Kupriyanov, **Yu. Kabirov** // Ferroelectrics.- 2002.-V. 269.-P. 261-266.

А32. Куприянов, М.Ф. Структура сегнетоэлектрических перовскитов: состояние и перспективы исследований / М.Ф. Куприянов, **Ю.В. Кабиров**, Е.В. Чебанова, Ю.А. Куприна, Н.Б. Кофанова // Научная мысль Кавказа. Приложение. Спецвыпуск. – 2002. – С. 61–75.

А33. Шпилевая, Н.В. Структура титаната кадмия / Н.В. Пруцакова, **Ю.В. Кабиров**, М.Ф. Куприянов // ФТТ.- 2004. -Т. 46.- В. 9.-С. 1682-1685.

А34. Пруцакова, Н.В. Фазовые переходы в титанатах кадмия, бария и свинца, вызванные интенсивной пластической деформацией / Н.В. Пруцакова Н.В., Е.В. Чебанова, **Ю.В. Кабиров**, М.Ф. Куприянов // Сборник трудов 8-го Международного симпозиума «Порядок–беспорядок и свойства оксидов ODPO–2005. Ростов-на-Дону – Б. Сочи, 19–23 сент. 2005 г. – Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ, 2005. – Ч. 2. – С. 154–156.

А35. Пруцакова, Н.В. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру титанатов бария, свинца и кадмия / Н.В. Пруцакова, **Ю.В. Кабиров**, Е.В. Чебанова, Ю.А. Куприна, М.Ф. Куприянов // Письма в журнал технической физики.-2005.-Т.31.-В. 19.-С. 53-58.

А36. **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.

А37. Куприянов, М.Ф. Последовательности фазовых переходов в $PbHfO_3$ и $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ / М.Ф. Куприянов, Э.В. Петрович, Е.В. Дутова, **Ю.В. Кабиров** // Материалы 13-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 16-21 сентября, 2010, Лоо, Россия, т.1, с. 147-150.

А38. 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.

А39. **Кабиров, Ю.В.** Структура и фазовые переходы твердых растворов цирконата-гафната свинца / Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, Э.В. Петрович, Ш.И. Дуймакаев, В.О. Пономаренко // Физика твердого тела.-2011.-Т. 53. В.1.-С. 110-113.

А40. Пруцакова, Н.В. Особенности структурных состояний в Pb_2CdWO_6 в интервале температур 15< T<770 ºС / Н.В. Пруцакова, М.Ф. Куприянов, **Ю.В. Кабиров** // Физика твердого тела.-2006.-Т. 48.-В.1.-С. 106-109.

А41. **Кабиров, Ю.В.** Радиопоглощающие материалы на основе манганитов / Ю. В. Кабиров, В. Г. Гавриляченко, А. Б. Клещенков, А.С. Богатин, А. М. Лерер, М. В. Белокобыльский, Н. М. Лядов, К. Г. Абдулвахидов // Материалы 20-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 5-10 сентября, 2017, Туапсе, Россия, с. 110-113.

А42. Sidorenko, E. Radio-absorbing composite materials based on $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / E. Sidorenko, E. Privalov, A. Demchenko, **Yu. Kabirov**, E. Chebanova, I. Nathan // Materials International conference Radiation and Scattering of Electromagnetic Waves June 24-28, Divnomorskoe, Krasnodar Region, Russia, 2019, P. 464-467.

А43. Гавриляченко, В.Г. Делафоссит $LiMn_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3}O_2$ – материал с гигантскими значениями диэлектрической проницаемости / В.Г. Гавриляченко, **Ю.В. Кабиров**, А.А. Клёнушкин, А.С. Богатин, Е.И. Ситало, Т.В. Гавриляченко // Труды 17-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 5-10 сентября, 2014, Туапсе, Россия, с. 64-67.

А44. Кленушкин, А.А. Гексаферрит стронция как катодный материал для литиевого аккумулятора / А.А. Кленушкин, **Ю.В. Кабиров**, Б.С. Медведев, М.И. Евдокимов // Патент Российской федерации на изобретение № 251550, заявка № 2012133534, приоритет 6 августа 2012.

А45. Кленушкин, А.А. Новые железосодержащие оксидные материалы для литий-ионных аккумуляторов / А.А. Кленушкин, Б.С. Медведев, М.И. Евдокимов, Ю.В. Кабиров // Материалы 15-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 7-12 сентября, 2012, Лоо, с. 146-150.

А46. Klenushkin, A. Iron oxide materials for positive electrodes of lithium and lithium-ion batteries / Klenushkin A., Medvedev B., **Kabirov Yu**., Evdokimov M. // Advanced Materials Research.-2013.- V. 705.-P. 46-51.

А47. Klenushkin, A. Iron-containing composite cathode materials // Klenushkin A., Medvedev B., **Kabirov Yu**. // Abstr. 3th Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, June 17-19, 2013, Ostrava, Czech Republic, p.99-100.