

Воронежский государственный технический университет

На правах рукописи

ГРАБИ

Зухаир Хуссейн Джавад

**МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ
И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В НАНО-
И МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИТАХ
Ni – PZT И TDF – PZT**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата

физико-математических наук

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор Гриднев С.А.

Воронеж – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Магниторезистивный эффект в гомогенных средах.....	12
1.2. Магниторезистивный эффект в гранулированных системах.....	14
1.3. Модели туннельного магнитосопротивления.....	17
1.3.1. Качественная модель туннельного Магнитосопротивления.....	21
1.3.2. Количественные модели туннельного магнитосопротивления	24
1.4. Магнитоэлектрический эффект в композитах.....	28
1.5. Теоретическое описание магнитоэлектрического эффекта.....	33
1.5.1. Моделирование смесевых керамических композитов.....	35
1.5.2. Моделирование слоистых керамических соединений.....	41
1.6. Заключение по обзору литературы и постановка задач Исследования.....	47
1.6.1. Наногетерогенные структуры.....	47
1.6.2. Объемные керамические композиты	48
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ.....	50
2.1. Получение образцов и методы их	50
2.1.1. Тонкопленочные наногетерогенные композиты $(x)Ni - (1-x)Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$	50
2.1.2. Двухслойные керамические композиты $(x)Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68} - (1-x)Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$	54
2.2. Методики измерения физических свойств композитов.....	55
2.2.1. Методика измерения магнитосопротивления и электрического сопротивления.....	55

2.2.2. Методика измерения намагниченности.....	60
2.2.3. Методика измерения прямого магнитоэлектрического Отклика.....	61
2.2.4. Методика измерения обратного магнитоэлектрического Отклика.....	64

ГЛАВА 3. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

(x) Ni – (1-x) Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃	65
3.1. Определение порога перколяции в нанокompозитах.....	65
3.2. Изучение механизмов электропроводности в нанокompозитах (x) Ni – (1-x) Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃ при разных температурах.....	67

ГЛАВА 4. МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В НАНОКОМПОЗИТАХ

(x) Ni – (1-x) Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃	73
4.1. Влияние магнитного поля на величину магнитосопротивления.....	73
4.2. Влияние состава композита на величину Магнитосопротивления.....	75
4.3. Влияние температуры на величину магнитосопротивления.....	76

ГЛАВА 5. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В СЛОИСТЫХ

КОМПОЗИТАХ (x)Tb _{0,12} Dy _{0,2} Fe _{0,68} – (1-x)Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃	79
5.1. Исследование прямого магнитоэлектрического эффекта при разных условиях проведения эксперимента.....	79
5.1.1. Зависимости α_{31} от частоты измерительного магнитного поля и определение типа резонансных колебаний композитных образцов.....	80
5.1.2. Зависимости α_{31} от толщины слоя Tb _{0,12} Dy _{0,2} Fe _{0,8}	85
5.1.3. Зависимости α_{31} от напряженности постоянного магнитного поля.....	86

5.1.4. Зависимости α_{31} от температуры.....	89
5.2. Исследование обратного магнитоэлектрического эффекта при разных условиях проведения эксперимента.....	92
5.2.1. Зависимости α_B от частоты электрического поля и определение типа резонансных колебаний композитных образцов.....	93
5.2.2. Зависимости α_B от толщины слоя $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$	97
5.2.3. Зависимости α_B от напряженности переменного электрического поля и напряженности постоянного магнитного поля.....	98
5.2.4. Зависимости α_B от среднего размера гранул $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$	101
5.2.5. Зависимости α_B от температуры.....	102
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	104
ЛИТЕРАТУРА.....	109

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Мультиферроидные магнитоэлектрические материалы, которые одновременно обладают сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами, в последние годы стимулировали резкое увеличение количества исследований, что обусловлено как научным интересом к ним, так и многообещающими применениями в новых многофункциональных устройствах. Природные мультиферроидные однофазные составы встречаются сравнительно редко, а их магнитоэлектрический (МЭ) отклик или мал, или происходит при температурах слишком низких для практических применений. Поэтому более привлекательными выглядят МЭ композиты, которые включают в себя пьезоэлектрическую и ферри-/ферромагнитную фазы и которые по сравнению с однофазными мультиферроидными средами характеризуются большими величинами МЭ отклика при температурах значительно выше комнатной.

Поскольку МЭ эффект в композитах обусловлен цепочкой связей магнитострикция – упругая деформация – пьезоэлектрический эффект, каждая из которых зависит от внутренних и внешних параметров (объемной доли фаз, магнитострикции магнитного материала и пьезоэффекта пьезоэлектрического материала, температуры, частоты и напряжённости магнитного и электрического полей и др.), то величина МЭ отклика композитов зависит от изменения этих параметров. Однако, несмотря на многочисленные поиски и выполненные исследования МЭ композитов, мало внимания уделялось оптимизации составов композитов, выбору типов колебаний, изучению нелинейных и размерных эффектов, кроме того остаются и другие вопросы, не решенные до сих пор, что ограничивает возможности практического использования композитов.

Поэтому настоящая диссертация направлена на изучение особенностей магниторезистивного эффекта и механизмов электропроводности в тонкопленочных наногетерогенных композитах Ni – Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O₃ (Ni – PZT), а

также прямого и обратного МЭ эффектов в двухслойных микрокомпозитах $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68} - Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ (TDF – PZT) в широком интервале температур.

Тематика диссертации соответствует «Перечню приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации», утвержденному Указом Президента РФ от 07.07.2011 (раздел 2 - Индустрия наносистем). Выполненная работа является частью комплексных исследований, проводимых на кафедре физики твёрдого тела ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет» по плану госбюджетной темы ГБ 2010.23 «Синтез и физические свойства новых материалов твердотельной электроники».

Целью работы являлось выявление закономерностей и анализ особенностей поведения транспортных свойств тонкопленочных нанокомпозитов $(x)Ni - (1-x)PZT$ и магнитоэлектрических (МЭ) свойств двухслойных микрокомпозитов TDF – PZT в зависимости от объёмной доли фаз композитов, частоты и напряжённости переменного магнитного и электрического полей, напряженности постоянного магнитного поля в широком интервале температур.

Для реализации цели были сформулированы следующие **основные задачи:**

1. Получение тонкопленочных наногетерогенных композитов $Ni - PZT$ с разной концентрацией Ni , а также двухслойных керамических композитов TDF – PZT с различной толщиной ферромагнитного слоя, проведение комплексного исследования их физических свойств.

2. Определение порога перколяции в нанокомпозитах $(x)Ni - (1-x)PZT$ и исследование закономерностей проявления транспортных свойств (электропроводности и магниторезистивного эффекта) в доперколяционных составах.

3. Идентификация типов резонансных колебаний в двухслойных микрокомпозитах TDF – PZT и определение оптимальных условий для получения наибольшего МЭ отклика.

4. Изучение прямого и обратного МЭ эффектов в двухслойных микрокомпозитах TDF – PZT в зависимости от напряжённости постоянного магнитного поля, переменного электрического поля, частоты, температуры, относительного объема фаз и размера гранул в магнитном слое.

Объект исследований. В качестве объектов исследования были выбраны тонкопленочные нанокомпозиты $(x)Ni - (1-x)PZT$ с различной концентрацией Ni, полученные методом ионно-лучевого распыления мишени на ситалловую подложку, и двухслойные композиты TDF – PZT, изготовленные по керамической технологии с различной толщиной магнитного слоя.

Причины выбора для исследования композиционных материалов заключаются в следующем: 1) гетерогенные мультиферроики обладают как магнитострикционными, так и пьезоэлектрическими свойствами и поэтому являются удобными объектами для МЭ исследований, так как МЭ отклик в них существует не только при низких температурах, как в большинстве гомогенных мультиферроиков, но и при температурах существенно более высоких, чем комнатная температура; 2) в качестве пьезоэлектрических (PZT) и ферромагнитных (Ni, TDF) слоев композитов выбраны хорошо изученные высокоэффективные (модельные) материалы, что облегчает интерпретацию полученных результатов; 3) нанокомпозиты Ni – PZT, являющиеся многофункциональными материалами, дают возможность получать и исследовать уникальные комбинации свойств, недостижимые в традиционных массивных материалах.

Научная новизна. Основные результаты экспериментальных исследований получены автором впервые и заключаются в следующем:

1. Получены двухслойные композиты TDF – PZT методом нанесения ферромагнитных слоев, состоящих из тщательно перемешанного ферромагнитного порошка TDF с эпоксидным компаундом, на предварительно поляризованные в промышленных условиях пьезокерамические пластины PZT. Достоинством такого подхода является получение механически более прочных ферромагнитных слоев с меньшими потерями на вихревые токи по сравнению с хрупким чистым сплавом TDF.

2. Из анализа температурных зависимостей удельного электрического сопротивления образцов нанокompозитов $(x)Ni - (1-x)PZT$ определена зависимость температуры кристаллизации аморфного состояния PZT от содержания Ni в составах композита. Понижение температуры кристаллизации с ростом концентрации Ni связывается с увеличением объемной доли кристаллического вещества.

3. В тонкопленочных наногранулированных композитах $(x)Ni - (1-x)PZT$ с составами ниже порога перколяции ($x_c = 35$ ат.%) обнаружена последовательная смена механизмов электропроводности с ростом температуры: прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по Мотту - неупругое резонансное туннелирование - прыжковая проводимость по ближайшим локализованным состояниям – тепловая генерация электронов с примесных уровней.

4. В тонкопленочных нанокompозитах $(x)Ni - (1-x)PZT$ экспериментально установлено, что величина магнитосопротивления в зависимости от содержания Ni проходит через максимум при концентрации, близкой к порогу перколяции, и существенно увеличивается при понижении температуры. Установленные особенности объясняются в рамках модели спин-зависимого туннелирования поляризованных электронов через диэлектрическую прослойку PZT между соседними ферромагнитными наногранулами Ni.

5. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных зависимостей резонансных частот колебаний образцов двухслойных композитов TDF – PZT от толщины ферромагнитного слоя позволило идентифицировать основ-

ные типы резонансов при изгибных и продольных колебаниях по длине, ширине и толщине образца, а также высшие гармоники колебаний.

6. Выявлены особенности прямого и обратного МЭ эффектов в зависимости от напряженности магнитного и электрического поля, частоты, температуры и объемной доли фаз композитов TDF – PZT, которые достаточно хорошо описываются в рамках модели эффективных параметров гетерогенной среды.

Практическая значимость. Полученные в работе новые результаты углубляют представления о механизмах электропроводности и магнитосопротивления в тонкопленочных наногетерогенных композитах $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$, а также об общих закономерностях влияния внешних и внутренних параметров на прямой и обратный МЭ отклик в двухслойных микрокомпозитах TDF – PZT. Установленные в работе зависимости и закономерности могут найти применения в лабораториях и научных центрах, занимающихся разработками и исследованиями свойств новых гомогенных и гетерогенных мультиферроиков. Данные о влиянии постоянного и переменного магнитных полей, а также переменного электрического поля на МЭ взаимодействия в композитах могут быть использованы для разработки датчиков слабых магнитных полей, неразрушаемой памяти, резонаторов, генераторов, фильтров, фазосдвигающих цепей и других устройств электронной техники.

Положения, выносимые на защиту:

1. В тонкопленочных наногетерогенных композитах $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ экспериментально установлена последовательная смена механизмов электропроводности при изменении температуры от 77 до 375 К: прыжковый механизм Мотта – резонансное туннелирование электронов – прыжки носителей заряда по ближайшим соседям – делокализация электронов с примесных уровней.

2. Экспериментально обнаруженные особенности отрицательного магниторезистивного эффекта в тонкопленочных композитах $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ доперколяционного состава объясняются спин-зависимым туннелированием поляризованных электронов через диэлектрическую прослойку PZT между соседними ферромагнитными наногранулами Ni.

3. Влияние внутренних (относительный объем фаз и размер гранул в магнитном слое) и внешних (постоянное магнитное поле, переменное электрическое поле, частота и температура) на прямой и обратный МЭ эффекты в двухслойных микрокомпозитах TDF – PZT объясняется в рамках модели эффективных параметров гетерогенных сред.

4. Из сопоставления рассчитанных и экспериментальных зависимостей резонансных частот колебаний образцов двухслойных микрокомпозитов TDF – PZT определенной геометрии от толщины ферромагнитного слоя определены основные типы резонансов при изгибных и продольных колебаниях по длине и ширине образца, а также некоторые высшие гармоники колебаний.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, методик измерений, надежной статистикой экспериментов, применением современных методов обработки экспериментальных данных, непротиворечивостью полученных результатов известным физическим представлениям и теориям, а также согласием с результатами других исследователей.

Апробация результатов. Отдельные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и семинарах: VII International Seminar on Ferroelastic Physics (Voronezh, 2012); IV Международной научной конференции (Минск, 2014) XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Красноярск, 2014); 52-й отчетной научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2012); 53-й от-

чётной научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2013) и 54-й отчётной научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2014).

Публикации и личный вклад автора. Основные результаты исследований опубликованы в 14 печатных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ и в 8 тезисах докладов на Международной, Всероссийской и вузовских конференциях. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат приготовление образцов, подготовка и проведение эксперимента, получение и анализ экспериментальных данных. Выбор направления исследований, обсуждение полученных результатов, формулировка задач и подготовка работ к печати проводились с научным руководителем профессором С.А. Гридневым и к.ф.-м.н. А.В. Калгиным. Синтез двухслойных микрокомпозитов, исследование прямого и обратного МЭ отклика на разных частотах и в разных магнитных и электрических полях, анализ и обработка результатов проводились автором лично и совместно с к.ф.-м.н. Григорьевым Е.С. Получение нанокомпозитов и изучение транспортных свойств и магниторезистивного эффекта проводились совместно с инж. Кашириным М.А.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы из 185 наименований. Основная часть работы изложена на 128 страницах и содержит 32 рисунков и 3 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Магнитоэлектрические (МЭ) композиты являются гетерогенными мультиферроиками, в которых существуют нано- или микроразмерные области с сегнетоэлектрическим и ферромагнитным упорядочением [1,2]. Взаимодействие между собой областей с разными ферроидными параметрами порядка (электрической поляризацией и намагниченностью) приводит к возникновению в композитах новых свойств, которые отсутствуют в исходных сегнетоэлектрической и ферромагнитной фазах [3,4]. К ним, прежде всего, относятся магнитоэлектрический (прямой и обратный) эффект, магнитоемкостный и магниторезистивный эффекты [3-6]. Поэтому в данной главе будут рассмотрены особенности проявления этих эффектов в разных по структуре и масштабной инвариантности композитах.

1.1. Магниторезистивный эффект в гомогенных средах

Магниторезистивный эффект, или магнитосопротивление (эффект Гаусса), заключается в изменении электрического сопротивления материала при помещении его во внешнее магнитное поле [7]. Этот эффект наблюдается во многих проводящих гомогенных средах (металлы, металлические сплавы, полупроводники), где имеет баллистическую природу и заключается в искривлении траектории носителей под действием магнитного поля. Искривление траектории носителей заряда в магнитном поле под действием силы Лорентца приводит к изменению составляющей тока, направленной вдоль вектора электрического поля, что эквивалентно изменению удельного сопротивления полупроводника. Вследствие этого магниторезистивный эффект положителен, то есть при увеличении напряженности магнитного поля электросопротивление материалов возрастает [8].

В качестве меры магнитосопротивления обычно принимают величину

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

где $R(H)$ – электрическое сопротивление материала в присутствии внешнего магнитного поля напряженностью H ; $R(0)$ – электросопротивление в нулевом магнитном поле.

Абсолютная величина магнитосопротивления в гомогенных средах обычно не превышает долей процента [9].

Рассмотрим основные закономерности магниторезистивного эффекта в полупроводниках.

Удельное сопротивление в отсутствие магнитного поля, когда направление плотности тока J совпадает с направлением напряженности электрического поля E , определяется выражением вида

$$\rho = 1/\sigma = E/J. \quad (1.1)$$

При наличии магнитного поля, когда направление E не совпадает с направлением J , в это уравнение вместо E следует подставлять проекцию вектора E на вектор J :

$$\rho_B = EJ/J = (EJ)/J^2. \quad (1.2)$$

Выражение для плотности тока в слабых магнитных полях, полученное в линейном приближении относительно магнитной индукции B , можно записать в виде [10,11]

$$J = \sigma E - R\sigma^2[BE] \quad (1.3)$$

Оставаясь в рамках линейного приближения по магнитному полю и пренебрегая членами, содержащими B^2 , с учетом $\mathbf{E} \cdot [\mathbf{B} \ \mathbf{E}] = 0$ получаем:

$$J^2 = (\sigma E)^2. \quad (1.4)$$

Подстановка (1.3) и (1.4) в (1.2) дает:

$$\rho_B = \sigma E^2 / (\sigma E)^2 = 1/\sigma = \rho. \quad (1.5)$$

Таким образом, в слабом магнитном поле в линейном приближении сопротивление полупроводника не изменяется.

Чтобы определить удельное сопротивление полупроводника в магнитном поле ρ_B , следует использовать квадратичное приближение. В этом случае в слабом магнитном поле $e\tau B/m^* \ll 1$ в отсутствие градиента температуры ($\text{grad } T = 0$) будем иметь [12]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_B - \rho}{\rho} = A\mu_n^2 \left[B^2 - \frac{(JB)^2}{J^2} \right] = A\mu_n^2 B^2 \sin^2 \alpha, \quad (1.6)$$

где коэффициент A зависит от механизма рассеяния носителей заряда, α – угол между направлениями векторов плотности тока \mathbf{J} и индукции магнитного поля \mathbf{B} .

Из (1.6) следует, что если \mathbf{B} параллельно \mathbf{J} ($\alpha = 0$), то сопротивление полупроводника не изменяется, т.е. продольное магнитосопротивление равно нулю. Поперечное магнитосопротивление ($\mathbf{J} \perp \mathbf{B}$) в слабых полях пропорционально квадрату магнитной индукции и квадрату подвижности носителей заряда.

В случае сильного магнитного поля, когда $e\tau B/m^* \gg 1$,

$$\Delta\rho/\rho = 4/3r - 1. \quad (1.7)$$

Таким образом, в сильном магнитном поле коэффициент магнитосопротивления выходит на насыщение и его величина при насыщении зависит от механизма рассеяния.

1.2. Магниторезистивный эффект в гранулированных системах

В гетерогенных многофазных материалах с масштабом неоднородностей от единиц до десятков нанометров и в керамических материалах или монокристаллических пленках со сложной структурой (например, со структурой перовскита) при определенных условиях наблюдается отрицательное магнитосопротивление, достигающее десятка процентов. В литературе для

таких значений магнитосопротивления вводится специальный термин «гигантское магнитосопротивление» (ГМС).

Гигантское магнитосопротивление в пределах 2 – 10% обнаружено в нанокристаллических металлических сплавах, содержащих магнитную и немагнитную фазы. Впервые гигантское магнитосопротивление в этом классе материалов наблюдалось в системе Co – Cu [13], затем в Co – Ag и в сплавах железа с медью, а также в сплавах железа с благородными металлами (Ag, Au, Pt) [14-17].

Наногранулированные композиты типа металл-диэлектрик, содержащие ферромагнитную металлическую фазу в виде наноразмерных гранул, изолированных друг от друга в диэлектрической матрице, также характеризуются гигантским магнитосопротивлением [18-20]. Было установлено, что магнитосопротивление в композитах, состав которых ниже порога перколяции, имеет отрицательный знак [21] и что, скорее всего, оно связано с механизмом электропроводности в композитах – со спин-зависимым туннелированием электронов через барьер между соседними металлическими гранулами, создаваемый диэлектриком.

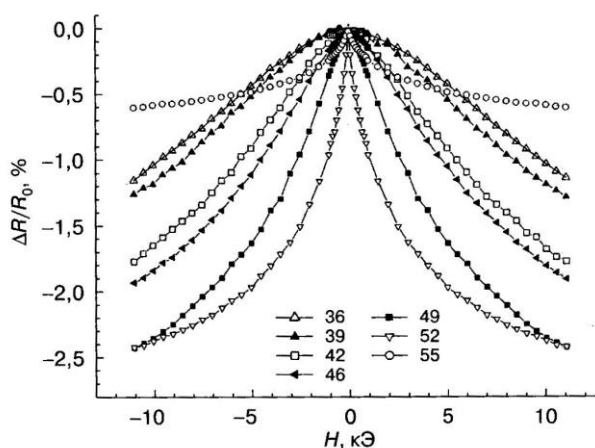


Рис. 1.1. Зависимости магнитосопротивления гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ от напряженности магнитного поля. Доля металлической фазы приведена на рисунке в ат.% [21]

Как показано в [22], для туннелирования электрона между ферромагнитными гранулами и образования вследствие этого пары противоположно заряженных гранул необходима дополнительная магнитная обменная энергия E_M .

Величина магнитосопротивления определяется разницей значений энергии E_M в отсутствии и при наличии внешнего магнитного поля, ориентирующего моменты гранул:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{[E_M(H) - E_M(0)] \cdot P}{2kT}. \quad (1.8)$$

Здесь P – поляризация туннелирующих электронов, k – постоянная Больцмана. В свою очередь, магнитная обменная энергия E_M может быть выражена через спиновую корреляционную функцию соседних гранул:

$$E_M = \frac{1}{2} A \left[1 - \frac{\langle S_1 \cdot S_2 \rangle}{S^2} \right], \quad (1.9)$$

где величина спинов электронов S_1 и S_2 в соседних гранулах одинакова и равна S ; A – константа обменного взаимодействия.

Очевидно, что величина магнитосопротивления определяется тем, насколько сильно различаются значения E_M в магнитном поле и при его отсутствии. Из (1.9) видно, что магнитосопротивление зависит от взаимной ориентации спинов в соседних гранулах и их изменения при воздействии внешнего магнитного поля. Поскольку наноразмерные гранулы, сформированные из ферромагнитных элементов, являются монодоменными [8, 23-25], то ориентация большинства спинов совпадает с ориентацией суммарного магнитного момента гранулы.

С другой стороны, наногранулированный композит в области достаточно высоких температур ($T > 200$ К) макроскопически проявляет суперпарамагнитные свойства. В отсутствие внешнего поля магнитные моменты гранул являются нескоррелированными, их взаимная ориентация случайна, поскольку случайным образом ориентированы оси локальной анизотропии гра-

нул [8,23]. Кроме того, магнитные моменты гранул непрерывно совершают флуктуационные перевороты под действием тепловой энергии. Поэтому даже если оси легкого намагничивания гранул параллельны, магнитные моменты гранул могут быть направлены в противоположные стороны. Вероятность туннелирования электронов между соседними гранулами очень мала в том случае, когда их магнитные моменты неколлинеарны. Внешнее магнитное поле оказывает ориентирующее действие и формирует коллинеарную систему магнитных моментов гранул. Теперь вероятность туннелирования электронов между гранулами, магнитные моменты в которых параллельны, значительно выше, чем в первом случае. Это приводит к росту туннельного тока через композит. Макроскопически это проявляется в виде снижения электрического сопротивления материала. Таким образом, внешним магнитным полем можно влиять на взаимную ориентацию магнитных моментов гранул, приводя к изменению электросопротивления композитов. Поэтому в литературе последних лет вместо термина «гигантское магнитосопротивление» в наногранулированных композитах часто используют термин «туннельное магнитосопротивление».

1.3. Модели туннельного магнитосопротивления

С момента открытия гигантского магнитосопротивления (ГМС) в многослойных и гранулярных системах [18-20] резко возрос интерес к особенностям проявления спин-зависимого транспорта. В большинстве случаев полагают, что ГМС является следствием спин-зависимых механизмов, спин-зависимого рассеяния или спин-зависимого туннелирования. В противоположность анизотропному магнитосопротивлению, которое зависит от относительной ориентации тока и намагниченности в образце, ГМС является изотропным и отрицательным при всех направлениях поля.

К настоящему времени создано большое количество моделей туннельного магнитосопротивления. Так в работе [26] разработана модель спин-

зависимого транспорта электронов в структуре ферромагнетик – диэлектрик-ферромагнетик, учитывающая потенциальный рельеф, приложенное напряжение, силы изображения и рассеяние на потенциальном рельефе. Показано, что осцилляции туннельного магнитосопротивления объясняются немоной зависимостью коэффициентов прохождения от энергии и их расщеплением в молекулярном поле ферромагнетика. Были определены условия, при которых значение магнитосопротивления практически не зависит от рассеяния на границах структуры.

Интересный результат получен при исследовании магнитосопротивления в условиях магнитного резонанса [27]. В работе исследовано изменение электропроводности манганитовых пленок под действием СВЧ-накачки в условиях магнитного резонанса. Установлено, что температурная зависимость эффекта коррелирует с температурным ходом ГМС, проходя через максимум в точке Кюри. Предложена модель, предполагающая уменьшение абсолютной величины магнитного момента образца под действием магниторезонансного насыщения, что приводит к изменению электрического сопротивления по механизму ГМС. Теоретический анализ в рамках уравнения Ландау – Лифшица – Блоха подтверждает эту модель и обеспечивает хорошее согласие с экспериментом.

Используя численное моделирование, основанное на теории линейного отклика, проведено исследование туннельного магнитосопротивления и эффекта спинового фильтра в системе Fe/MgO/Fe [28]. Получен большой магниторезистивный эффект в упорядоченной системе и показано, что искажения решетки в MgO и поверхностях раздела уменьшают величину эффекта, так как беспорядок ослабляет фильтровый эффект и вызывает гибридизацию между блоховскими волновыми функциями, имеющими различные моменты и симметрии.

Исследованы магнитотранспортные свойства в системах Au/MgO/Au и Cr/MgO/Cr с двойными магнитными туннельными переходами, полученных

молекулярно-лучевой эпитаксией [29]. В образцах, содержащих наночастицы Au, обнаружены эффект кулоновской блокады и явно выраженные петли магниторезистивного гистерезиса. Наблюдаемая зависимость магнитосопротивления от смещающего напряжения подтвердила, что магниторезистивный эффект величиной 1-2% при высоких смещающих напряжениях вызван аккумуляцией спинов в наночастицах Au. В случае наночастиц Cr был получен двойной туннельный переход с относительно низким сопротивлением образца, обладающий явным кулоновским порогом.

Огромное туннельное магнитосопротивление величиной 1056 % при комнатной температуре было получено в образцах с двойными барьерными магнитными туннельными переходами CoFeB/MgO/CoFeB/MgO/CoFeB с тонкими средними слоями, напыленными на подложки SiO₂/Si(001) методом магнетронного распыления [30]. Эти выдающиеся магниторезистивные свойства открывают интересные возможности для практических применений в спинтронике и новой магнитотранспортной физике.

Открытие туннельного магнитосопротивления (ТМР) стимулировало ряд новых работ по исследованию простых туннельных переходов [31,32] и композитов, использующих два различных компонента, для резонансного повышения ТМР [33,34]. В недавних исследованиях [35,36] были получены очень высокие величины ТМР благодаря спин-зависимому когерентному квантовому транспорту в идеальных магнитных переходах [37-39]. Естественно, это мотивировало изучение гибридных структур, содержащих диэлектрические и магнитные составляющие, с целью повышения магнитосопротивления в эпитаксиальных многослойных структурах. В частности, например, различные типы одномерных (1D) и двумерных (2D) гибридных структур были теоретически изучены Джонкерсом [40], который для получения высоких ТМР предложил рассматривать многослойные структуры типа N-F-N-I-N-F-N, где N – немагнитная составляющая, F – ферромагнитный металл, а I – изолирующий барьер. Позже Мэйсон и Умерский [41] исследовали кон-

цептуально аналогичную структуру $\text{Fe}/\text{Au}/\text{MgO}/\text{Au}/\text{Fe}$ и предсказали возникновение ТМР величиной порядка 1000 % благодаря спин-зависимым резонансам в слоях Au. Кроме цели повышения ТМР (труднодостижимого в экспериментах) туннельные переходы более высоких порядков имеют важные технологические преимущества по сравнению с простыми переходами, так как обладают более стабильными ТМР при изменении напряжения и температуры.

И хотя актуальные теоретические рассмотрения были успешно выполнены, их нельзя однозначно применять для сложных многослойных структур.

Кроме того, до настоящего времени не были экспериментально реализованы сложные туннельные переходы, предложенные Джонкерсом [40] и Мэйсоном и Умерским [41]. Таким образом, следует ожидать, что будет предложен более простой теоретический формализм, способный описать магнитотранспорт в многослойной системе с любым числом и типом слоев, который будет полезен для поиска оптимальной спинтронной структуры. Такой подход должен дать возможность легко манипулировать различными параметрами системы: числом элементов в туннельном переходе, толщиной слоев, энергиями атомов, межслойными эффектами и др., что позволит достичь ТМР более ~500 %, величины, необходимой для применения в устройствах энергонезависимой памяти.

С этой целью в работе [42] в приближении сильной связи был разработан простой матричный метод для расчета коэффициентов пропускания и отражения в произвольной многослойной системе. В рамках формализма Ландауэра-Беттикера рассчитывается спин-зависимая проводимость и магнитосопротивление. Получена точная аналитическая формула для коэффициента пропускания в типичных случаях одно- двух- и трехмерных переходов и приведены численные расчеты для сложных многослойных систем.

Отметим, однако, что последовательное рассмотрение зависимости ТМР от толщины конкретных ферромагнитных слоев было бы более полез-

ным при использовании хорошо развитой модели Хаббарда или даже полной теории функционала спиновой плотности, где дискретные локальные состояния могут индуцировать соответствующие квантовые магнитные эффекты, такие как, например, зависимость расщепления Стонера от толщины ферромагнитного слоя, которые, совершенно очевидно, не рассматриваются в рамках модели [42].

1.3.1. Качественная модель туннельного магнитосопротивления

Туннельное магнитосопротивление, наблюдаемое в доперколяционных наноконкомпозитах, содержащих гранулы из ферромагнитных $3d$ -элементов или их сплавов, во многом определяется сложной зонной структурой этих материалов [1].

Спин-орбитальное взаимодействие в $3d$ -переходных металлах является слабым. Вследствие этого энергетическая структура таких металлов может быть представлена в виде совокупности двух подзон, рассматриваемых независимо, в каждой из которых находятся электроны с определенным направлением спинов («спин вверх» и «спин вниз»). Переходные металлы имеют $4s$, $4p$ и $3d$ валентные электроны, различающиеся орбитальным моментом. Состояния $4s$ и $4p$ образуют sp -зону проводимости, в которой электроны имеют высокую скорость и малую плотность состояний — считается, что именно они ответственны за проводимость $3d$ -металлов. В то же время d -зона локализована в относительно узком энергетическом интервале и характеризуется высокой плотностью состояний, но низкой скоростью электронов. Однако в энергетическом интервале, в котором sp - и d -зоны перекрываются, их уже нельзя рассматривать независимо друг от друга из-за сильной $sp-d$ -гибридизации, которая существенно модифицирует зонную структуру.

При температуре, превышающей температуру Кюри, рассматриваемые подзоны расположены симметрично относительно шкалы энергии и число

электронов с противоположными спинами одинаково — материал находится в парамагнитном состоянии (рис. 1.2, *a*).

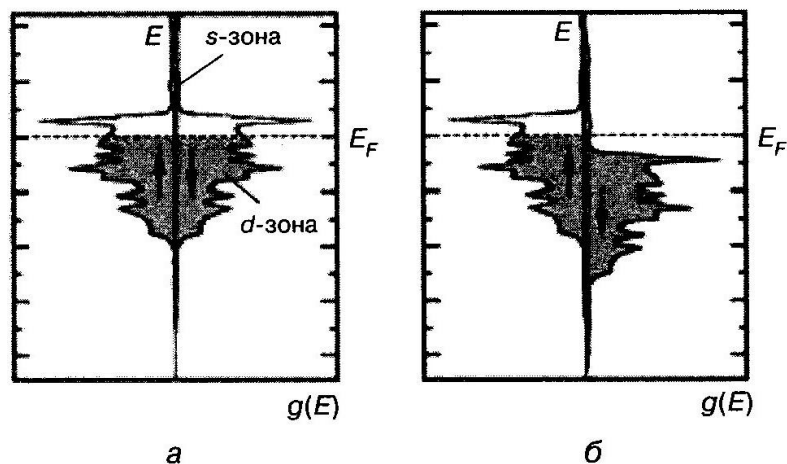


Рис. 1.2. Схема зонной структуры кобальта: *a* — при температуре выше температуры Кюри; *б* — при температуре ниже температуры Кюри [1]

При охлаждении такого материала ниже температуры Кюри в результате реализации обменного взаимодействия для *d*-электронов энергетически выгодной оказывается параллельная ориентация спинов. Энергия пары электронов, связанных взаимодействием и ориентирующих свои спины сонаправленно, оказывается ниже, чем энергия пары электронов с противоположно ориентированными спинами. Данная ситуация интерпретируется как переход электрона из одной подзоны в другую, сопровождающийся изменением направления спина и уменьшением его энергии. Таким образом, одна из энергетических подзон «смещается» вниз по шкале энергий, а общее число заполненных электронных состояний в ней увеличивается (рис. 1.2, *б*).

Суммарный спиновый магнитный момент электронов в одной подзоне больше, чем в другой, и эта разница формирует спонтанный магнитный момент ферромагнетика. Основной особенностью *3d*-ферромагнетиков (в частности, *Co* и *Fe*) является то, что уровень Ферми расположен вблизи края *d*-зоны, и когда возникает спонтанное расщепление подзон, то одна из них оказывается заполненной полностью (на рис. 1.2 это правая подзона, в

которой спины электронов ориентированы вниз), в то время как в другой остаются свободные состояния вблизи уровня Ферми. Поскольку в данной ситуации число электронов с разной ориентацией спина различается, можно использовать термин «поляризация», — вкладывая тот смысл, что число носителей заряда с одной ориентацией спина больше, чем с другой.

Рассмотрим теперь упрощенные зонные структуры двух соседних ферромагнитных гранул, разделенных диэлектрическим барьером толщиной 1-2 нм (рис. 1.3, *а*, *б*).

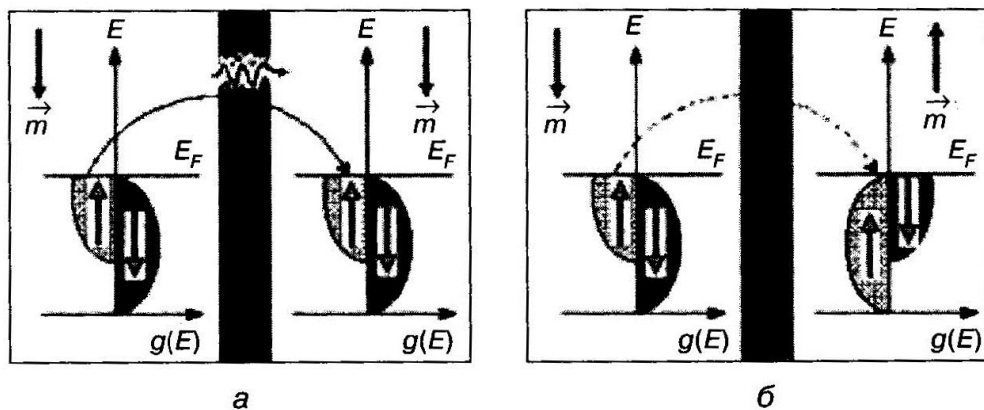


Рис. 1.3. Схема энергетического расщепления подзон в ферромагнитных наногранулах с различной ориентацией векторов намагниченности: *а* – моменты сонаправлены; *б* – моменты направлены противоположно [1]

Следует заметить, что в рамках данной модели предполагается, что перенос заряда в доперколяционном нанокompозите возможен только за счет непосредственного туннелирования электронов между соседними гранулами. Переносом по диэлектрической матрице путем прыжков по локализованным состояниям пренебрегаем. Кроме того, в электропереносе участвуют только те электроны, энергия которых близка к уровню Ферми.

На рис. 1.3, *а* показаны зоны двух гранул, векторы намагниченности которых сонаправлены. В этом случае электроны, находящиеся на плотно заселенном уровне Ферми одной гранулы (левой), могут свободно туннелировать в незанятые состояния (с той же ориентацией спина) соседней гранулы. Туннелирование происходит, поскольку исходное и конечное

состояния электронов энергетически одинаковы. Если магнитные моменты гранул противоположны по направлению — ситуация с туннелированием совершенно иная. Электроны, находящиеся на уровне Ферми в частично заполненной подзоне (например, подзона со спинами, ориентированными «вверх»), не могут непосредственно туннелировать в соседнюю гранулу, поскольку аналогичная подзона (со спином «вверх») полностью заполнена и на уровне Ферми нет свободных состояний (см. рис. 1.3, б).

В соседнюю подзону (со спином «вниз») туннелирование возможно, однако для этого электрону необходимо изменить ориентацию своего спина (например, в результате электрон-фононного взаимодействия), но это уже не будет туннелированием поляризованных электронов, соответственно, возникновение туннельного магнитосопротивления происходить не будет. Конфигурация, соответствующая рис. 1.3, а, реализуется в доперколяционных композитах, находящихся в сильном внешнем магнитном поле; конфигурация, соответствующая рис. 1.3, б, - в доперколяционных нанокompозитах в отсутствие внешнего поля. Таким образом, вероятность туннелирования электронов между ферромагнитными наногранулами зависит от спиновой поляризации электронов и от взаимной ориентации магнитных моментов гранул. Роль внешнего магнитного поля в данном случае сводится к созданию коллинеарной системы магнитных моментов гранул, что приводит к максимальному туннельному току через наногранулированную среду.

1.3.2. Количественные модели туннельного магнитосопротивления

К настоящему времени создано большое число количественных моделей магнитосопротивления, но мы рассмотрим только две из них, которые можно назвать базовыми и которые отражают два различных подхода к количественному описанию процессов спин-зависимого туннелирования поляризованных электронов. Строго говоря, эти модели создавались для описания свойств единичного туннельного перехода (tunnel junction), однако

любой доперколяционный наноккомпозит можно представить как совокупность большого числа единичных переходов, соединенных друг с другом случайным образом; в этом случае адекватность моделей не будет вызывать сомнений.

Первая модель спин-зависимого туннелирования была предложена Джулири [43] и развита в последующих работах Мудера [44, 45]. В рамках модели рассматриваются два предельных ориентационных состояния ферромагнитных электродов (с параллельной и антипараллельной ориентацией магнитных моментов), разделенных тонким слоем изолятора, отвечающих максимальной и минимальной проводимости соответственно. Делокализованные электроны в ферромагнитных электродах являются спин-поляризованными, а величина магнитосопротивления такого туннельного перехода зависит от степени поляризации электронов, которая, в свою очередь, определяется спин-зависимой плотностью состояний электронов на поверхности Ферми [45]:

$$P = [g \uparrow (E_F) g \downarrow (E_F)] / [g \uparrow (E_F) + g \downarrow (E_F)], \quad (1.10)$$

где $g \uparrow$ и $g \downarrow$ плотности состояний электронов с противоположно ориентированными спинами. В соответствии с классической моделью туннелирования [46], проводимость перехода пропорциональна плотности состояний в «правом» и «левом» электродах. Поэтому величина туннельного магнитосопротивления записывается в виде

$$\Delta R / R = 2P_L P_R / (1 + P_L P_R), \quad (1.11)$$

где P_L и P_R поляризация левого и правого электродов соответственно.

Выражение (1.11) известно как формула Джулири [43]. К сожалению, эта модель не в состоянии объяснить ряд экспериментальных фактов. Значения МС, рассчитанные в соответствии с (1.11), оказываются значительно выше, чем экспериментальные величины. Так, например, для туннельного перехода Со - диэлектрик - Со, для которого $P_{Co} \approx (35-45)\%$, в зависимости от

способа определения [45] магнитосопротивление должно быть порядка 22—35%. Однако экспериментальные значения МС для туннельного перехода $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ существенно ниже и составляет только 5-10% [47]. Для наногранулированных композитов МС также ниже, чем предсказывается моделью: для композитов $\text{Co}-\text{Al}-\text{O}$ магнитосопротивление достигает 7-8% [48-52], в отдельных случаях 10% [53]. Для композитов системы $\text{Co}-\text{SiO}_2$ МС оказывается еще меньше - 4-6% [54, 55]. Модель Джулири оказалась не в состоянии предсказать и определить зависимость МС от толщины и высоты барьера, а самое главное — модель не предполагает температурной зависимости МС, тогда как в эксперименте эта зависимость сильно проявляется. Известно, например, что при изменении температуры от 4,2 до 300 К магнитосопротивление композитов изменяется более чем в два раза [49,51,56,57,52].

Другая базовая модель туннелирования между двумя ферромагнитными электродами предложена Слончевски [58,59]. Эта модель рассматривает перенос заряда и, соответственно, электрический ток через прямоугольный энергетический барьер, разделяющий ферромагнитные металлы с почти свободными электронами. В модели Слончевски предполагается значительное влияние высоты туннельного барьера на ориентацию спинов электронов, туннелирующих через изолятор между двумя ферромагнитными электродами, а следовательно, на спиновую поляризацию и обменное взаимодействие между ферромагнетиками. В соответствии с моделью [58] электропроводность через изолирующий барьер пропорциональна косинусу угла между векторами намагниченности металлических электродов:

$$\sigma = \sigma_0(1 + P^2 \cos \theta), \quad (1.12)$$

где θ - угол между векторами намагниченности металлических электродов. Из выражения (1.12) следует, что $(R_s - R_H) \sim (1 - \cos\theta)$. Здесь R_s - сопротивление перехода в состоянии магнитного насыщения (то есть при $\theta = 0$, и $\cos\theta =$

1), R_H - сопротивление перехода в произвольном магнитном поле H .

Применение модели Слончевски к гранулированным композиционным материалам (которые можно представить как совокупность большого числа туннельных переходов ферромагнетик - диэлектрик - ферромагнетик) и усреднение по возможным соседним парам гранул позволило получить выражение, в котором фигурирует не угол между векторами, а макроскопический параметр - относительная намагниченность [51].

$$(R - R_s) \sim \langle (1 - \cos \theta_{ij}) \rangle_{ij} = 1 - (I/I_s)^2, \quad (1.13)$$

где R_s - электрическое сопротивление при параллельной ориентации магнитных моментов гранул; θ_{ij} - угол между магнитными моментами гранул i и j , I и I_s - намагниченность и намагниченность насыщения соответственно.

Учет спиновой поляризации туннелирующих электронов, а также обменного взаимодействия (A) между ними и электронами, находящимися в грануле, позволил получить выражение для магнитосопротивления, включающее относительную намагниченность композита, легко определяемую в эксперименте [60]:

$$\Delta R/R_0 = -[AP/(kT)](I/I_s)^2, \quad (1.14)$$

либо в несколько иной форме:

$$\Delta R/R_0 = -[P^2(I/I_s)^2]/[1 + P^2(I/I_s)^2] \quad (1.15)$$

Поскольку значение I/I_s лежит в пределах 0-1, а P всегда меньше 1, то магнитосопротивление оказывается пропорциональным квадрату приведенной намагниченности, нормированной на квадрат поляризации [54,60]:

$$\Delta R/R_0 \approx -P^2(I/I_s)^2. \quad (1.16)$$

Экспериментально такая корреляция действительно наблюдается в ряде композитов [48,50-52,54,61].

Однако, несмотря на огромный интерес, проявляемый к нанострукту-

рированными композитами типа металл – диэлектрик, многие вопросы относительно природы и механизмов переноса носителей заряда в этих сложных наноструктурах остаются невыясненными, а многие экспериментальные данные противоречивы. Так до настоящего времени не существует общепринятой точки зрения на природу магнитосопротивления, а для описания температурной зависимости электрического сопротивления привлекаются различные механизмы: слабая локализация, кулоновская блокада, прыжковый перенос, неупругое резонансное туннелирование, квантовая перколяция и др. Поэтому не вызывает сомнений необходимость новых исследований, направленных на установление более глубокого понимания физических механизмов переноса носителей заряда (электропроводности и магнитосопротивления) в наногетерогенных композитах металл – диэлектрик и непротиворечивое объяснение новых экспериментальных данных.

1.4. Магнитоэлектрический эффект в композитах

Мультиферроидные материалы с сосуществованием, по крайней мере, двух ферроидных параметров порядка из трех (сегнетоэлектрический, ферромагнитный или сегнетоэластический) вызывают все больший интерес благодаря возможности их применений в различных многофункциональных устройствах современной электроники [1-3]. Особенностью мультиферроидных материалов является то, что взаимодействие между различными параметрами порядка может создавать новые эффекты, такие, например, как магнитоэлектрический (МЭ) эффект [4-6]. Магнитоэлектрический отклик заключается в возникновении электрической поляризации P под действием магнитного поля H (прямой МЭ эффект: $P = \alpha H$) и в возникновении намагничивания M после приложения электрического поля E (обратный МЭ эффект: $M = \alpha E$).

Магнитоэлектрический эффект был предсказан Дзялошинским И.Е. [62] и впервые экспериментально обнаружен Астровым Д.Н. в окиси хрома [63,64] при низкой температуре и затем интенсивно исследовался [65-74] как новый интересный эффект и в связи с возможными применениями в устрой-

ствах хранения информации, спинтронике и многопозиционной памяти. Хотя более десятка однофазных семейств составов (сегнетомагнетиков) были широко исследованы как мультиферроидные МЭ материалы [75-79], в них не был найден высокий МЭ отклик особенно выше комнатной температуры, пригодный для промышленных разработок. Прогресс в исследованиях однофазных мультиферроидных МЭ материалов был рассмотрен и обобщен на ряде конференций по МЭ взаимодействиям в кристаллах [80-82] и особенно в недавних обзорных статьях [3-6,77,83]. Поэтому, в данном обзоре не будут обсуждаться однофазные мультиферроидные материалы.

Более привлекательно для науки и практики выглядят мультиферроидные МЭ композиты, обладающие большей гибкостью дизайна структур и соответственно большими возможностями из-за их многофункциональности. [5,84]. Их изготавливают путем комбинирования вместе пьезоэлектрических и ферромагнитных веществ. Взаимодействие между пьезоэлектрическими и магнитными веществами в композитах может приводить к большому МЭ отклику при комнатной температуре, который, например, на несколько порядков величины выше, чем отклик, существующий в доступных в настоящее время однофазных МЭ материалах [3,5].

МЭ эффект в композитных материалах возникает как свойство тензорного произведения, которое следует из взаимодействия между различными параметрами упорядочения двух фаз в композите [85]. Ни пьезоэлектрическая, ни ферромагнитная фазы в отдельности не обладают МЭ эффектом, в то время как композиты, состоящие из этих двух фаз, имеют явно выраженный МЭ эффект. Таким образом, МЭ эффект является результатом произведения магнестрикционного эффекта (магнитный/механический эффект) в магнитной фазе и пьезоэлектрического эффекта (механический/электрический эффект) в пьезоэлектрической фазе [86], то есть определяется цепочками связей:

1. «магнитное поле – магнестрикция – деформация – пьезоэффект - поляризация» в случае прямого МЭ эффекта;

2. «электрическое поле – пьезоэффект – деформация – эффект Виллари – намагниченность» в случае обратного МЭ эффекта.

Значит, МЭ эффект в композитах является свойством, зависящим от микро-структуры композита и взаимодействия магнитной и пьезоэлектрической фаз через их поверхности раздела.

Все МЭ композиты можно разделить на две большие группы: объемные композиты и низкоразмерные композиты. Композиты первой группы включают в себя смесевые керамические МЭ композиты на основе пьезоке-рамики и ферритов (например, [87-102]), а также слоистые двухфазные [103-111] и трехфазные МЭ композиты из магнитных сплавов и пьезоэлектриче-ских материалов (например, [112-115]). В последние годы были также иссле-дованы самые различные МЭ композиты второй группы, включая тонкие пленки и наноструктурированные композиты из сегнетоэлектрических и магнитных окислов (например, [116-122]).

Как и пьезоэлектрические композиты [123], МЭ композиты могут иметь различные типы связности. Общими типами связности являются тип 0-3 в смесевых композитах из пьезоэлектрических и магнитных окисных зерен, тип 2-2 в слоистых керамических композитах, состоящих из пьезоэлектриче-ских и магнитных окисных слоев, и тип 1-3 в стержневых композитах с во-локнами (стержнями) одной фазы, внедренными в матрицу другой фазы, как показано на рис. 1.4.

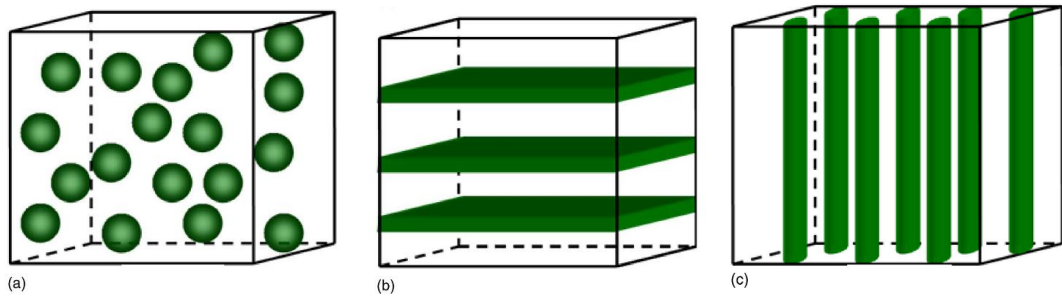


Рис. 1.4. Схематическая иллюстрация трех объемных композитов с тремя типами связности: смешевой композит 0-3 (а), слоистый композит 2-2 (б) и стержневой композит 1-3 (с)

Используя понятие связности фаз в композитах, введенное Ньюнхемом и др. [124], можно описывать структуры двухфазного материала, используя системы обозначений 0-3, 2-2, 1-3, и т.д., в которых каждый номер обозначает связность соответствующей фазы. Например, смешевой композит типа 0-3 означает, что частицы одной фазы (обозначенные 0) внедрены в матрицу другой фазы (обозначенную 3). Таким образом, были получены структурные мультиферроидные МЭ композиты из сегнетоэлектрических и магнитных фаз типа 0-3, 3-3, 2-2 и 1-3.

В 1970-х годах в лабораториях фирмы Филипс экспериментально получены композиты, содержащие магнитострикционные и пьезоэлектрические фазы, которые обладают большим МЭ эффектом [87]. Керамические композиты $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ были изготовлены однонаправленным затвердеванием эвтектических составов в пятерной системе Fe-Co-Ti-Ba-O, на них получены высокие МЭ коэффициенты по напряжению $\partial E / \partial H = 0.13 \text{ В}/(\text{см}\cdot\text{Э})$ при комнатной температуре [87]. Магнитоэлектрический эффект в таких композитах достигал величины приблизительно в сотни раз большей, чем в однофазном мультиферроике. Но однонаправленное затвердевание сложно и требует тщательного контроля над составом и процессом получения, поэтому в то время МЭ композиты не привлекли к себе всеобщего внимания, и область исследования МЭ композитов находилось в бездействии в течение почти 20

лет во всем мире. Затем в начале 1990-х группа Ньюнхема [125] и ученые в России [88-90] изготовили смесевые керамические композиты из ферритов и сегнетоэлектриков BaTiO_3 или $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT) обычным твердотельным спеканием. Синтезированные керамические композиты были намного проще в изготовлении и менее затратными по сравнению с эвтектическими соединениями и, кроме того, обеспечивали возможность комбинировать фазы с широким спектром различных кристаллических структур. Однако такие синтезированные керамические композиты имели более низкие МЭ коэффициенты, чем предшествующие эвтектические соединения в фирме Филипс. Хотя экспериментальные исследования МЭ композитов в 1990-х не сделали большого шага вперед, но эти эксперименты инициировали существенную теоретическую работу над МЭ керамическими композитами. Были разработаны несколько моделей, таких как метод анализа на основе функций Грина [86,126] и различные микромеханические подходы (например, [127,128]), позволяющие понять связь между двумя ферроидными фазами и предсказать результирующие МЭ тензорные отклики в объемных керамических композитах.

Заметный прогресс в исследовании мультиферроидных МЭ композитов наметился в начале 2000-х. В последние несколько лет были получены различные керамические композиты с разными типами связности, включая тип 0-3 в смесевых композитах и тип 2-2 в слоистых композитах. Максимальный МЭ коэффициент в слоистых керамических композитах типа 2-2 составлял несколько сотен мВ/(см·Э) при комнатной температуре [129].

Существенной вехой в развитии МЭ объемных композитов было появление в 2001 году композитов, содержащих сплав редкоземельных элементов с железом, который обладает гигантской магнитострикцией $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ (Terfenol-D) [130, 131]. В 2001 г, развивая технику функций Грина [131], было предсказано, что как смесевые композиты с Terfenol-D, внедренным в пьезоэлектрическую полимерную матрицу, такую как сополимер поливинилидена фторида с трифторэтиленом [P(VDF-TrFE)] или в пьезоэлектрическую

керамическую матрицу, такую как PZT, так и слоистые композиты Terfenol-D - P(VDF-TrFE) или Terfenol-D – PZT, могут обладать гигантским МЭ эффектом. Позже в слоистых композитах Terfenol-D – PZT [132] и Terfenol-D - PVDF [133] экспериментально обнаружено наличие такого МЭ эффекта.

Недавно для того, чтобы преодолеть хрупкость и высокие потери на вихревые токи в дисках Terfenol-D, используемых в двухфазных композитах Terfenol-D/пьезокерамика, были разработаны трехфазные МЭ объемные композиты Terfenol-D/пьезокерамика/полимер [134]. Были изготовлены трехфазные композиты с разными типами связности (включая квази-0-3, 1-3, и 2-2) [133,134]. Максимальный МЭ коэффициент в этих трехфазных композитах имел величину порядка 0,1 В/(см·Э) при комнатной температуре и более чем 1 В/(см·Э) на частоте резонанса.

Новое направление в развитии исследований МЭ композитов появилось совсем недавно, когда были разработаны наноструктурированные композитные тонкие пленки, состоящие из магнитных и сегнетоэлектрических окислов. В 2004 г Женг с сотрудниками [135] сообщили о первых экспериментах на наноструктурированных пленках системы $BaTiO_3/CoFe_2O_4$ с типами связности 1-3 или 2-2. В последующие несколько лет был выполнен ряд экспериментальных [136-139] и теоретических работ [140-142] на мультиферроидных наноструктурированных пленках, полученных из сегнетоэлектрических и магнитных окислов. Такого типа мультиферроидные наноструктуры стали темой дня в области мультиферроидных композитов, так как они прогнозируют возможные применения МЭ композитов в микроэлектронных устройствах.

1.5. Теоретическое описание магнитоэлектрического эффекта

Для того чтобы описать отклик цепочки механическая-электрическая-магнитная связь в МЭ композитах, записывают систему материальных уравнений в линейном приближении для тензоров следующим образом:

$$\begin{aligned}
\sigma &= cS - e^T E - q^T H, \\
D &= eS + \varepsilon E + \alpha H, \\
B &= qS + \alpha^T E + \mu H,
\end{aligned}
\tag{1.17}$$

где σ – механическое напряжение, S - деформация, D - электрическое смещение, E - электрическое поле, B - магнитная индукция и H - магнитное поле, соответственно; c , ε и μ являются, соответственно, жесткостью, диэлектрической проницаемостью, и магнитной проницаемостью; e и q - пьезоэлектрический и пьезомагнитный коэффициенты, соответственно; α - МЭ коэффициент. Верхний индекс T означает транспонирование тензора. Тензоры c , e , q , ε , μ и α представляют собой (6 x 6), (3 x 6), (3 x 6), (3 x 3), (3 x 3), и (3 x 3) матрицы, соответственно, полученные в сжатом представлении. Для пьезоэлектрической фазы (например, BaTiO₃ и PZT) в композитах, $q=0$ и $\alpha=0$; и для магнитной фазы (например, феррит Co и феррит Ni) в композитах, $e=0$ и $\alpha=0$. Но для композитов эффективный МЭ коэффициент $a^* \neq 0$, который зависит от деталей микроструктуры композита, то есть от свойств составляющих компонентов фаз, объемной доли, формы зерна, связности, и т.д.

Впервые анализ МЭ эффекта в объемных керамических композитах был выполнен Харшем и др. [143]. Была взята относительно простая кубическая модель, в которой смесевый композит типа 0-3 рассматривался состоящим из маленьких кубиков, и затем найдено решение для полей в одном кубике, для которого проблема граничных условий легко решается. Эта простая кубическая модель является элементарной моделью одного зерна. Хотя эта простая модель концептуально понятна и обеспечивает физическое понимание сути проблемы, она не может быть обобщена на другую топологию фазы. Более строгие подходы к МЭ поведению композитов были выполнены при использовании физически обоснованного метода функций Грина (подход многократного рассеяния [86,126] и микромеханические модели [121,144,145]).

1.5.1. Моделирование смесевых керамических композитов

Чтобы решить материальное уравнение (1.17) для МЭ композитов был развит метод функций Грина [86,126], описывающий эффективные свойства композитов в рамках усредненных полей. Все эффективные свойства композитов могут быть получены на основе этого подхода. Среди эффективных МЭ коэффициентов был получен тензор α^* композитов как

$$\alpha^* = \langle (e^* - e)T^{13} \rangle \langle T^{33} \rangle^{-1} = \langle (q^* - q)T^{12} \rangle \langle T^{22} \rangle^{-1}, \quad (1.18)$$

где угловые скобки обозначают микроструктурное усреднение; e^* и q^* являются, соответственно, эффективными пьезоэлектрическим и пьезомагнитным коэффициентами композитов. Здесь T_{ij} - так называемые тензоры t -матрицы [86]. Развитая теория формально является прямой и универсальной.

В качестве примера сначала рассмотрим композит типа 1-3 (рис. 1.4) с пьезоэлектрическими (или магнитными) стержнями, расположенными в магнитной (или пьезоэлектрической) матрице. Пусть пьезоэлектрическая фаза поляризована вдоль оси x_3 композита. Таким образом, композит имеет симметрию ∞mt , где символ ∞ относится к оси x_3 . Магнитное поле также направлено вдоль оси симметрии x_3 . В предельном случае, когда аспектное отношение p для стержней достигает бесконечности, уравнение (1.18) дает следующее простое выражение для МЭ коэффициента вдоль оси симметрии x_3 :

$$\alpha_{33}^* = -f \frac{e_{31}^* q_{31}}{m k + m^0} = -(1-f) \frac{q_{31}^* e_{31}}{p k + m^0}, \quad (1.19)$$

где f - объемная доля магнитной фазы; $k = (c_{11} + c_{12})/2$ и $m = (c_{11} - c_{12})/2$ - соответственно, поперечный объемный модуль в плоскости и поперечный модуль сдвига (индексы m и p обозначают магнитную и пьезоэлектрическую фазы; индекс 0 обозначает гомогенную эталонную среду); q_{31} и e_{31} - соответственно пьезомагнитный и пьезоэлектрический коэффициенты. Различные приближенные решения могут быть легко получены из общего решения (1.19) в зависимости от выбора, сделанного для m^0 гомогенной эталонной среды. Ин-

туитивно и чаще всего выбирают фазу матрицы как эталонную среду. Это несамосогласованное приближение, которое обычно справедливо для матричных композитов, таких как смесевая микроструктура типа 0-3. В том случае, когда $m^0 = m^*$, то есть, когда исходные фазы внедрены в эффективную среду с неизвестным m^* , используется приближение самосогласованной эффективной среды [146].

Для композита типа 1-3 с пьезоэлектрическими стержнями, встроенными в магнитную матрицу (обозначено как 1-3 p/m), уравнение (1.19) дает

$$\alpha_{33}^* = -\frac{f(1-f)q_{31}e_{31}}{{}^m k + {}^m m + f({}^p k - {}^m k)}, \quad (1.20)$$

В то же время для композита типа 1-3 с магнитными стержнями, встроенными в пьезоэлектрическую матрицу (обозначено как 1-3 m/p), уравнение (1.19) становится

$$\alpha_{33}^* = -\frac{f(1-f)q_{31}e_{31}}{{}^m k + {}^p m + f({}^p k - {}^m k)}, \quad (1.21)$$

Для этих двух типов микроструктуры типа 1-3 приближение самосогласованной среды для уравнения (1.19) дает

$$\alpha_{33}^* = -\frac{f(1-f)q_{31}e_{31}}{{}^m k + m^* + f({}^p k - {}^m k)}, \quad (1.22)$$

Материальное уравнение (1.17) для МЭ композитов может быть также решено при использовании методов микромеханики. Ли [147] и Хуанг [148] провели более детальное рассмотрение микромеханических моделей. Модели микромеханики являются также формально прямыми и универсальными. Было уже известно, что методы микромеханики дают почти те же аппроксимации, что и несамосогласованное приближение в методе функций Грина. На рис. 1.5 показано сравнение между двумя подходами [149].

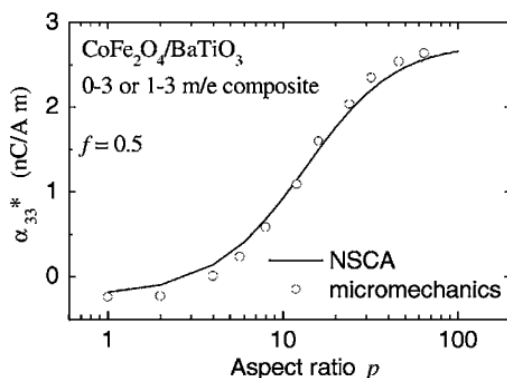


Рис. 1.5. Сравнение рассчитанного α_{33}^* для керамических m/p композитов типа 0-3 или 1-3 на основе $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (BaTiO_3 – матричная фаза), используя микромеханическое (кружки) и несамосогласованное (сплошная линия) приближения [149].

Для случая волокнистых композитов типа 1-3 с аспектным отношением, равным бесконечности, Бенвенисто [150] и Чен [151] предложили ряд соотношений между эффективными свойствами, включая и эффективные МЭ коэффициенты, на основе обобщения метода Хилла [152] для чисто упругого случая волокнистого композита. Они обратили внимание на внутреннюю совместимость решений для тензоров материальных коэффициентов. Все эти физически обоснованные методы и микромеханические модели были далее расширены включением в рассмотрение пироэлектрического и пиромагнитного эффектов [126,127].

Хотя и трудно получить простые выражения для \mathbf{a}^* из общего решения уравнения (1.18) для других типов связности, тем не менее, общее выражение (1.18) легко программируется для численных вычислений \mathbf{a}^* в композитах. На рис. 1.6 показан числовой пример для МЭ отклика в керамических композитах $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ типа 0-3 или 1-3 m/p . Здесь используется МЭ коэффициент по напряжению α_{E33} , характеризующий выходное МЭ напряжение (при условии разомкнутой цепи), возникающее в композите вдоль оси x_3 , то есть,

$$\alpha_{E33} = \alpha_{33}^* / \varepsilon_{33}^* (E_3 / H_3), \quad (1.23)$$

который является показателем качества для оценки возможности работы МЭ материала в магнитных устройствах.

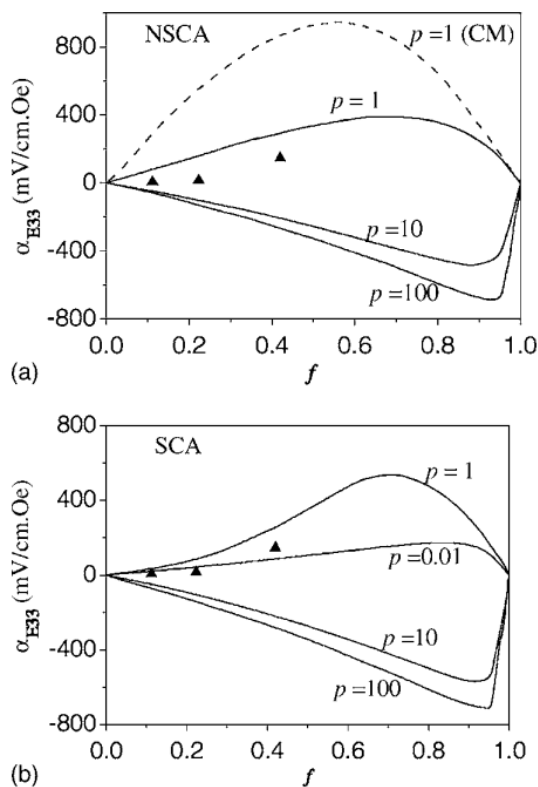


Рис. 1.6. Рассчитанный коэффициент α_{E33} для керамических m/p композитов типа 0-3 или 1-3 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{VaTiO}_3$ (VaTiO_3 – матричная фаза), используя простую кубическую модель, и три экспериментальные точки, которые показаны для сравнения [86].

Из анализа рис. 1.6 можно отметить несколько особенностей:

1. Простая кубическая модель [143] завышает МЭ эффект в композитах (рис. 1.6,а);
2. Несамосогласованное и самосогласованное приближения предсказывают аналогичные результаты для системы $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{VaTiO}_3$ (рис. 1.6,а и 1.6,б);
3. Для смесевых керамических композитов 0-3 МЭ коэффициент по напряжению α_{E33} достигает максимума посередине концентрационной области приблизительно при $f \sim 0.6$, а для композитов 1-3 максимум α_{E33} возникает при $f \sim 0.9$. Таким образом значительный МЭ эффект мог быть достигнут в

смесевых композитах с высокой концентрацией магнитной фазы, хорошо распределенной в пьезоэлектрической фазе (см. рис. 1.7).

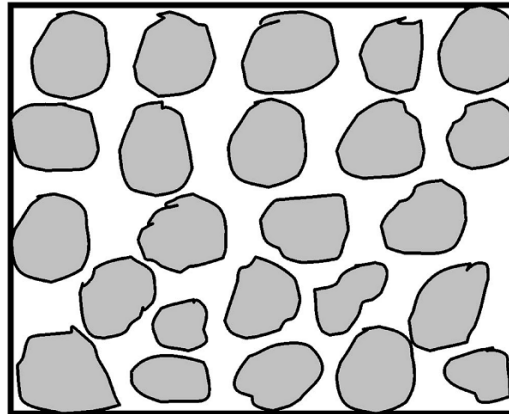


Рис. 1.7. Схематическая иллюстрация смешанного керамического композита 0-3 с высокой концентрацией частиц магнитной фазы, распределенных в пьезоэлектрической фазе

Очевидно, что форма зерна и связность фаз в композитах существенно влияют на МЭ отклик. Рассмотрим случай, когда пьезоэлектрическая фаза поляризована вдоль оси x_3 , и магнитное поле также приложено вдоль оси симметрии x_3 . Такой пример показан на рис. 1.8.

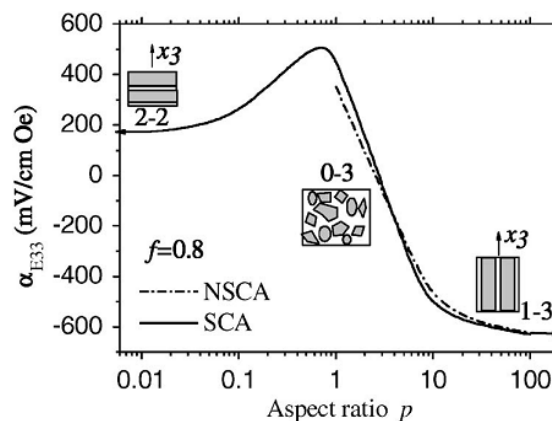


Рис. 1.8. Влияние формы зерен и связности фаз на МЭ отклик в m/p керамических композитах CoFe_2O_4 (серый цвет)/ BaTiO_3 (белый цвет) при объемной доле $f = 0.8$ [86].

При переходе от связности 1-3 к 0-3 коэффициент α_{E33} композитной системы изменяет знак при $p=3$. Из-за сильной анизотропии структура типа 1-3 имеет максимум α_{E33} вдоль оси симметрии x_3 , но данный случай (то есть, когда и магнитное поле и электрическая поляризация направлены по оси симметрии x_3) не является оптимальным для структуры 2-2. Например, если магнитное поле и/или электрическая поляризация перпендикулярны оси симметрии, то можно получить намного больший МЭ эффект в структуре 2-2 (то есть, α_{E31} или $\alpha_{E11} > \alpha_{E33}$), как показано Гетманом [153], который получил такие же результаты для экстремума в композитах 1-3 ($p \rightarrow \infty$) и 2-2 ($p \rightarrow 0$). В 1994 г. Гетман получил точные выражения для МЭ коэффициентов в двух крайних случаях, и особенно для композита 2-2 ($p \rightarrow 0$) при магнитном поле и электрической поляризации перпендикулярными к оси симметрии, расчетный α_{E11} может достигать величины 1 В/смЭ, который выше чем рассчитанный для смесового керамического композита 0-3.

Приведенные выше результаты получены для керамических m/p композитов феррит - пьезоэлектрик с пьезоэлектрической фазой в качестве матрицы, однако недостаточно высокое удельное сопротивление ферритовой фазы будет затруднять получение высокого МЭ отклика в смесовых композитах 1-3 и 0-3 с высокой концентрацией ферритовых зерен (то есть, большим f) из-за больших токов утечки. По сравнению с ними у слоистых керамических композитов 2-2 нет такого ограничения, потому что ферритовые слои разделены пьезоэлектрическими слоями. С другой стороны, в эксперименте легко изготовить слоистые керамические композиты 2-2, в то время как очень трудно приготовить керамические композиты 1-3. Поэтому далее рассмотрим моделирование слоистых керамических композитов 2-2.

1.5.2. Моделирование слоистых керамических соединений

Рассмотрим простой двухслойный композит, состоящий из пьезоэлектрической и магнитной керамических фаз со свободной границей (рис. 1.9).

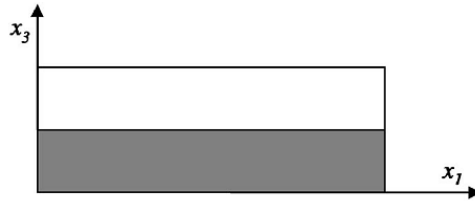


Рис. 1.9. Простой двухслойный композит, состоящий из пьезоэлектрического и магнитострикционного слоев

Направление поляризации совпадает с осью x_3 . Для простой двухслойной структуры граничные условия легко учитываются [153, 154]. Поэтому материальное уравнение (1.17) может быть непосредственно решено методом усреднения для оценки эффективных материальных параметров [154-155]. Например, когда магнитное поле приложено вдоль x_3 , то продольный МЭ коэффициент, согласно [154], записывается в следующем виде

$$\alpha_{E33} = \frac{E_3}{H_3} = \frac{2f(1-f)d_{31}q_{31}\mu_0\bar{s}}{(2fd_{31}^2 - p_{\varepsilon_{33}}\bar{s})[\bar{\mu}s + 2q_{31}^2(1-f)^2]}, \quad (1.24)$$

где $\bar{s} = f({}^p s_{11} + {}^p s_{12}) + (1-f)({}^m s_{11} + {}^m s_{12})$, $\bar{\mu} = f\mu_0 + (1-f){}^m\mu_{33}$, s_{ij} - податливости; d_{33} - пьезоэлектрический коэффициент; q_{ij} - пьезомагнитные коэффициенты; μ_0 и ${}^m\mu_{33}$ являются, соответственно, магнитной проницаемостью свободного пространства и магнитной фазы.

Когда магнитное поле приложено вдоль x_1 (то есть, мода в плоскости), тогда поперечный МЭ коэффициент дается следующей формулой [154]:

$$\alpha_{E33} = \frac{E_3}{H_1} = \frac{-f(1-f)(q_{11} + q_{21})d_{31}}{p_{\varepsilon_{33}}\bar{s} - 2fd_{31}^2}, \quad (1.25)$$

Из уравнений (1.24) и (1.25) можно легко вычислить эффективные МЭ коэффициенты слоистых композитов типа 2-2.

На рис. 1.10 показано изменение МЭ коэффициентов в зависимости от объемной доли f магнитной фазы в слоистых керамических композитах CoFe_2O_4 - BaTiO_3 со связностью 2-2.

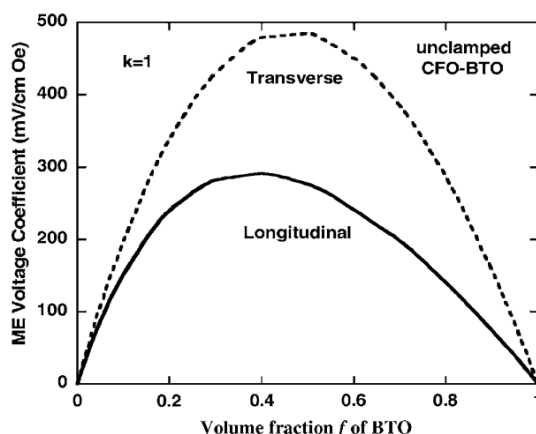


Рис. 1.10. Поперечный и продольный МЭ коэффициенты по напряжению для идеально связанной структуры 2-2, состоящей из CoFe_2O_4 – BaTiO_3 [155]

Полученные результаты расчета аналогичны рассмотренным выше. Для продольной моды максимум МЭ связи возникает вблизи $f = 0.4$. Для поперечной моды этот максимум смещается к несколько более высокой величине f , и поперечный МЭ коэффициент больше, чем продольный МЭ коэффициент, что свидетельствует о более сильной поперечной связи, чем в продольном случае в слоистых композитах 2-2.

Отметим, что во всех рассмотренных выше моделях предполагалась идеальная поверхность раздела между магнитной и пьезоэлектрической фазами. Для слоистых композитов таких типов Бичурин и др. [155] использовали обобщенный метод эффективной среды для вычисления МЭ коэффициентов композита, вводя параметр связи на границе k для того, чтобы характеризовать фактические условия связи между магнитной и пьезоэлектрической фазами на поверхности раздела, то есть,

$$k = ({}^pS_i - {}^pS_{i0}) / ({}^mS_i - {}^pS_{i0}) \quad (i=1,2),$$

где ${}^pS_{i0}$ - компонента тензора деформации без трений между слоями [156].

Параметр связи k зависит от качества границы раздела и является мерой дифференциальной деформации между пьезоэлектрическим и магнитным слоями. В частности $k = 1$ для идеальной связи между поверхностями раздела и $k = 0$ для случая полного отсутствия связи. В этом случае МЭ коэффициенты слоистых композитов могут быть получены [155] в следующем виде

$$\alpha_{E33} = \frac{E_3}{H_3} = \frac{2kf(1-f)d_{31}q_{31}\mu_0\underline{s}}{(2fd_{31}^2 - p_{\varepsilon_{33}}\underline{s})[\underline{\mu}\underline{s} + 2kq_{31}^2(1-f)^2]}, \quad (1.26)$$

$$\alpha_{E31} = \frac{-kf(1-f)(q_{11} + q_{21})d_{31}}{p_{\varepsilon_{33}}\underline{s} - 2kfd_{31}^2}, \quad (1.27)$$

где $\underline{s} = f({}^p s_{11} + {}^p s_{12}) + k(1-f)({}^m s_{11} + {}^m s_{12})$. Очевидно, когда $k = 1$, эти два выражения сводятся к (1.24) и (1.25); а когда $k = 0$, МЭ эффект исчезает из-за отсутствия механической связи между полностью несвязанными двумя слоями. Любые другие значения k соответствуют фактическим поверхностям раздела, и МЭ коэффициенты лежат между значениями для двух крайних случаев $k = 0$ и $k = 1$. На рис. 1.11 показан пример расчета МЭ коэффициента для слоистого композита PZT - CoFe₂O₄ со связностью 2-2 при различных значениях k . Уравнения (1.26) и (1.27) можно хорошо согласовать с экспериментами либо путем выбора значений k , либо путем определения k из измеренных МЭ коэффициентов.

В рассмотренных продольных и поперечных модах слоистый композит поляризуется вдоль x_3 и измеряется в том же самом направлении x_3 . Если бы композит мог быть поляризован электрическим полем в плоскости (то есть, вдоль x_1) и измерен в том же самом направлении x_1 , то магнитное поле индуцировало бы в этом случае большой продольный МЭ коэффициент в плоскости [155] из-за отсутствия полей размагничивания, а также увеличенные пьезоэлектрический и пьезомагнитный коэффициенты, как показано на рис. 1.12.

Максимальный МЭ эффект появляется при высоком значении f . Продольная мода в плоскости в слоистых композитах 2-2 несколько походит на продольную моду в волокнистых композитах 1-3.

Моделирование, проведенное выше для условия свободной границы, может быть обобщено для того, чтобы рассмотреть зажатые композиты [155]. Например, если композит зажат в направлении x_3 , то напряжения в плоскости композита отсутствуют $T_1 = T_2 = 0$ (то есть, он все еще свободный в плоскости), но напряжение поперек плоскости $T_3 \neq 0$ отлично от нуля ($T_3 \rightarrow \infty$ для случая жесткого зажатия). Существенного изменения МЭ связи можно ожидать, когда двухслойный композит подвергнут однородному поперечному напряжению, как показано на рис. 1.12. Такое зажатие по x_3 , в общем, приводит к большому увеличению α_{E33} . Но для поперечной моды, это зажатие приводит к существенному уменьшению α_{E31} по сравнению с незажатым случаем. Зажатие вызывало изменения продольной МЭ связи в плоскости, которые весьма слабы по сравнению с продольными или поперечными случаями.

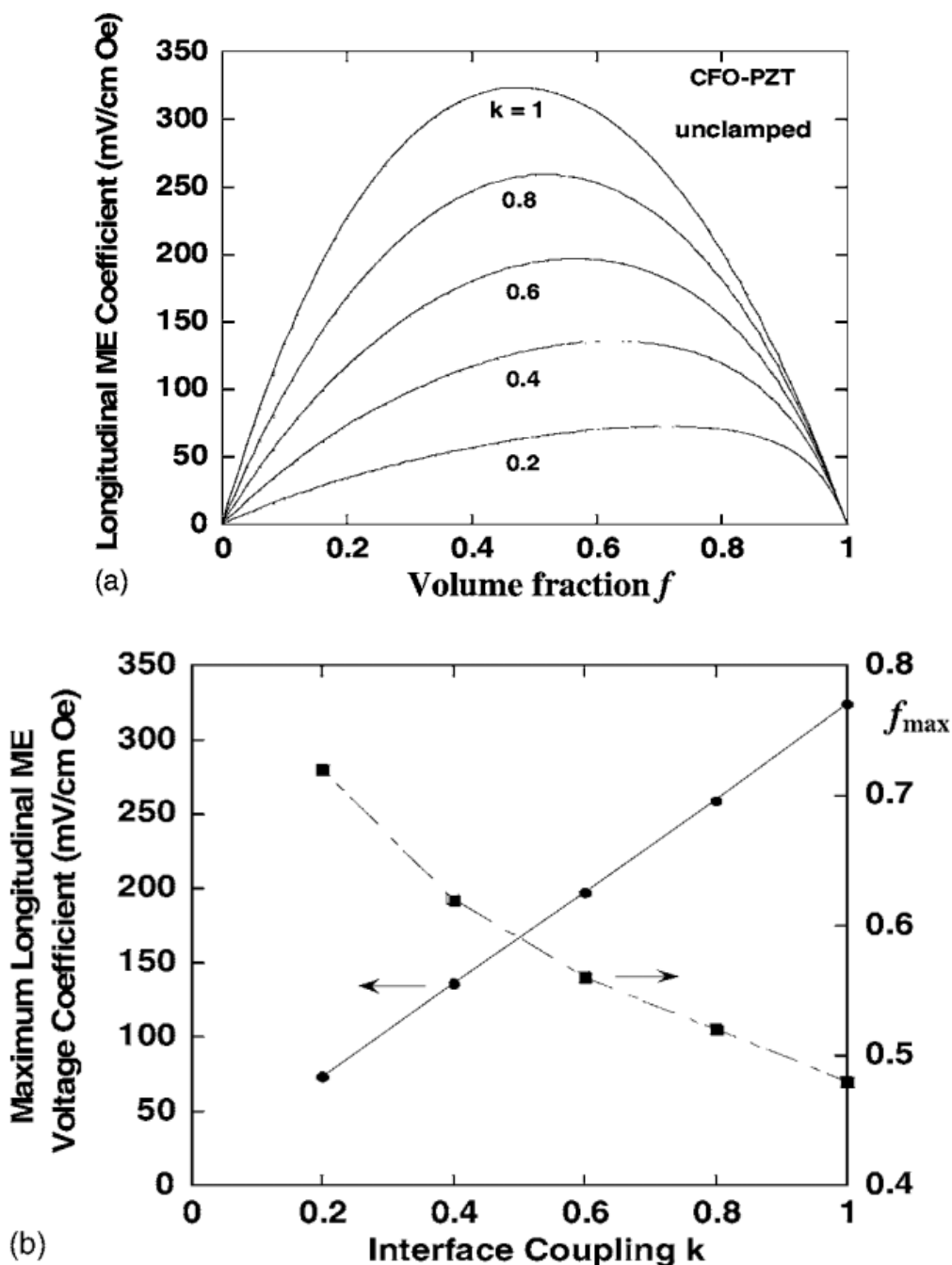


Рис. 1.11. (а) Рассчитанная зависимость продольного МЭ коэффициента по напряжению от величины межслойной связи k и объемной доли f для двух-слойного композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{PZT}$. (б) Изменение максимума α_{E33} и соответствующей f_{max} с изменением k [125].

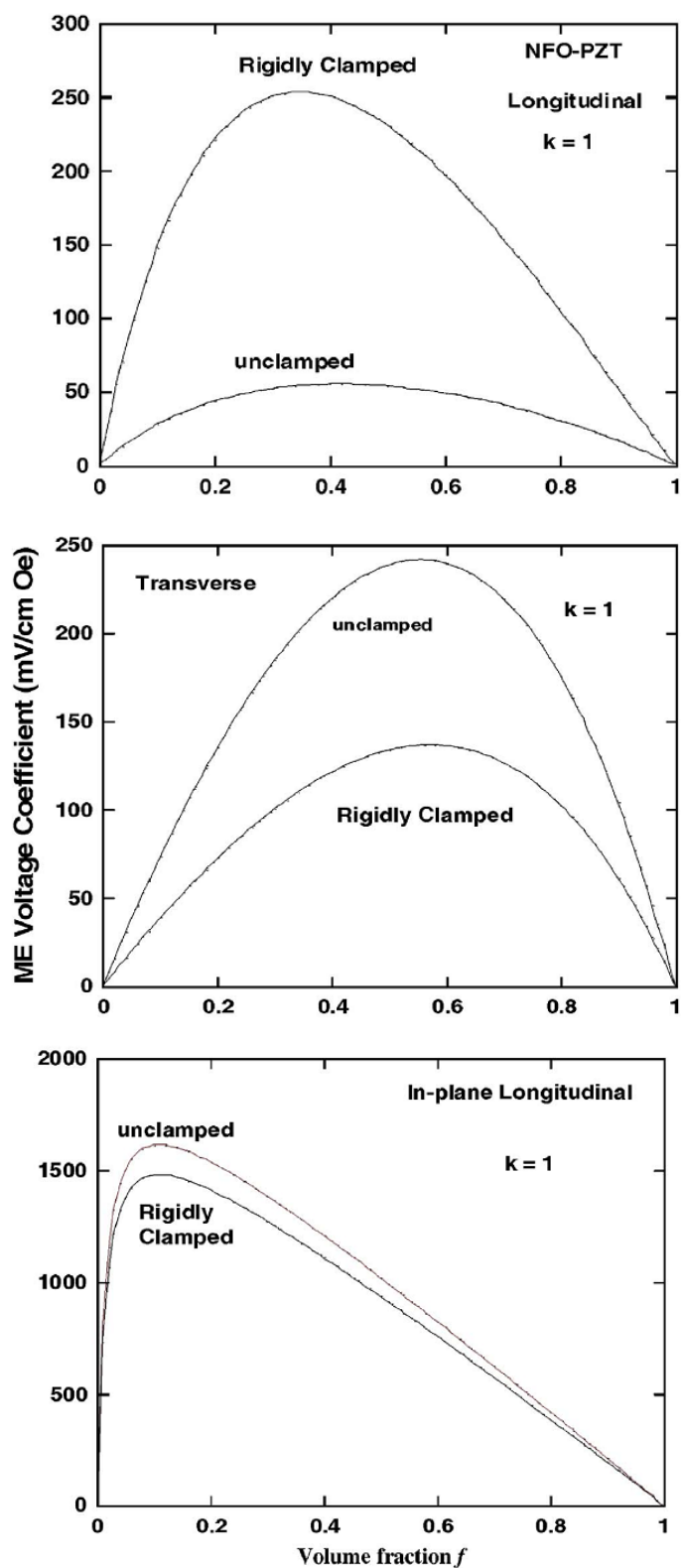


Рис. 1.12. Сравнение между зависимостями продольного, поперечного и продольного в плоскости МЭ коэффициентов по напряжению от f для незажатого и жестко зажатого никелевого феррита в двухслойном образце $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{PZT}$ с $k = 1$ [155].

1.6. Заключение по обзору литературы и постановка задач исследования

Подведем некоторые итоги на основе проведенного обзора литературных источников.

1.6.1. Наногетерогенные структуры.

В течение последних нескольких лет наблюдается постоянно увеличивающийся интерес к МЭ наногетерогенным структурам. Это связано с тем, что они, и прежде всего МЭ тонкие пленки, легко интегрируются в чипы, что позволяет их использовать в микроэлектронных устройствах. И хотя потенциал МЭ наноструктур и устройств на их основе довольно высокий (почти безграничный), пока все еще нужно проявлять сдержанный оптимизм, потому что существует ряд существенных трудностей, которые надо научиться преодолевать.

Прежде всего, следует научиться управлять расположением и функцией каждого атома в МЭ наноструктуре. Поэтому разработка методов сборки наноструктур, управления ростом желательных МЭ наноструктур с прецизионно регулируемым составом, расположением атомов и поверхностями раздела - это самая интересная, но очень трудная проблема.

Остается также много нерешенных вопросов относительно МЭ связи в наноструктурах: есть ли критический размер, ниже которого МЭ связь исчезает или изменяется по природе; какова временная шкала процесса МЭ связи; как связаны между собой временные эффекты в магнитной и сегнетоэлектрической фазах; как МЭ поведение зависит от химии наноструктур и др.

Совершенно очевидно, что получение ответов на эти вопросы требует упорной работы, которая позволит продвинуться вперед в понимании природы изучаемых эффектов и может послужить физической основой для разработки новых не только МЭ устройств, но и устройств и приборов спинтроники.

1.6.2. Объемные керамические композиты

Хотя объемные МЭ керамические композиты, как было рассмотрено выше, прогнозируют существование большего линейного МЭ эффекта, на самом деле МЭ эффект, пока наблюдаемый в совместно спеченных керамических композитах, является в десять или более раз ниже, чем предсказанный. Это происходит главным образом из-за проблем при изготовлении, таких как взаимная межфазная диффузия атомов и/или прохождение химической реакции между двумя фазами в процессе высокотемпературного спекания керамического композита. Для успешного решения этого вопроса необходимо будет рассмотреть большое число комбинаций пьезоэлектрических окислов и магнитных окислов, главным образом ферритов.

Однако, несколько важных проблем остаются нерешенными, включая следующие вопросы:

1. Для смесевых керамических композитов остается проблемой достижение хорошей дисперсности при высокой концентрации ферритовой фазы в пьезоэлектрической керамической матрице, получение при этом хороших когерентных поверхностей раздела и достаточной объемной плотности. В то же время, нужно избавиться от прохождения возможной реакции и диффузии между двумя керамическими фазами.

2. Для слоистой керамики ключевым вопросом является управление совместным спеканием слоя феррита и пьезоэлектрического слоя с хорошим межграничным контактом, но без межфазной диффузии и химической реакции, а также с возможностью последующего осуществления электрической поляризации пьезоэлектрического слоя. Совместное спекание слоистых композитов сегнетоэлектрик - феррит особенно при достаточно низкой температуре очень важно для упрощения технологии и избавления от взаимного влияния фаз.

3. В двухфазных или трехфазных МЭ композитах на основе магнитных сплавов и пьезокерамики, соединенных вместе с помощью полимерной связ-

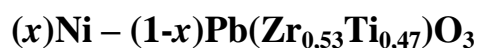
ки, сроки службы композитов определяются соединительными свойствами полимера. Пока еще не установлено, как полимерная связка действует на МЭ отклик и усталость таких МЭ композитов.

4. Опубликовано много теоретических работ, посвященных важным проблемам МЭ керамических композитов, особенно много выполнено работ по моделированию в области микромеханики. Однако отсутствуют работы по изучению усталости МЭ керамических композитов под действием смещающих полей подмагничивания.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

2.1. Получение образцов и методы их исследования

2.1.1. Тонкопленочные наногранулированные композиты



Тонкопленочные наногранулированные композиты $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ были получены методом ионно-лучевого распыления на установке (рис. 2.1), описанной в работе [1].

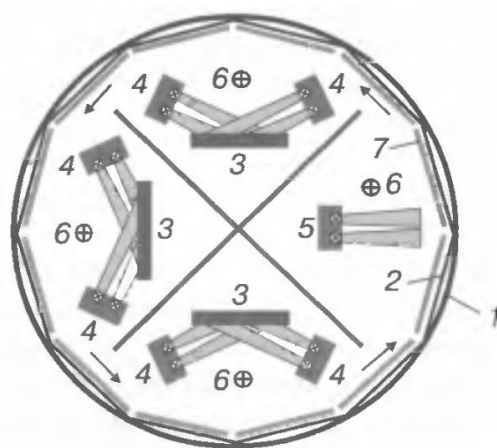


Рис. 2.1. Установка для ионно-лучевого напыления: 1 – вакуумная камера; 2 – подложкодержатель; 3 – водоохлаждаемая мишень; 4 – источник ионно-лучевого распыления; 5 – источник ионного травления; 6 – компенсатор; 7 – подложка.

Установка ионно-лучевого распыления создана на основе выпущенного промышленностью вакуумного напылительного поста УВН-2М, после модернизации которого в вакуумной камере были размещены семь источников ионно-лучевого распыления (шесть источников для напыления металлических или диэлектрических слоев и один источник для очистки подложки) (рис. 2.1). Прикладывание высокого напряжения к анодам источников ионно-лучевого распыления осуществляется с использованием модернизированных блоков питания типа БП-94. По периметру вакуумной камеры расположен

подложкодержатель 2, который может совершать вращение со скоростью до 2 об/мин. На подложкодержателе может быть закреплено 12 подложек 7 размером $100 \times 200 \text{ мм}^2$. При напылении диэлектрических материалов с целью нейтрализации положительного потенциала, возникающего на диэлектрической поверхности, предусмотрено использование компенсатора б в виде вольфрамовой проволоки диаметром 0,2 мм, который подключен к отдельному источнику питания.

Источник ионно-лучевого распыления (рис. 2.2) представляет собой магнитную систему, состоящую из постоянных магнитов 1 и корпуса магнитопровода 2.

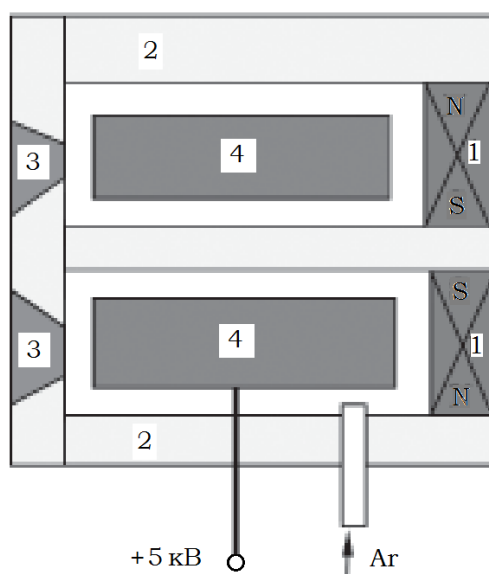


Рис. 2.2. Источник ионно-лучевого распыления: 1 – постоянный магнит; 2 – корпус-магнитопровод; 3 – магнитный зазор; 4 – анод.

Магнитная система создает большую напряженность магнитного поля ($\sim 1 \text{ кЭ}$) в магнитном зазоре 3. К аноду 4 прикладывается электрическое напряжение от 1 до 5 кВ. Перпендикулярная конфигурация магнитного и электрического полей в области магнитного зазора 3 приводит к возникновению самостоятельного тлеющего разряда даже при давлении рабочего газа (аргона) порядка $5 \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$. Выталкиваемые электрическим полем из плазмы ионы аргона создают поток частиц высокой энергии, который направляется на ми-

шень от источника распыления или на подложку от источника ионного травления.

Пленки $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ были получены ионно-лучевым распылением составной мишени на ситалловую подложку, а также на подложки из монокристаллов Si и NaCl в атмосфере аргона при давлении $6,2 \cdot 10^{-4}$ Па. Мишень представляла собой никелевую основу размерами $280 \times 80 \times 10 \text{ мм}^3$ с закрепленными на ее поверхности девятнадцатью керамическими пластинами PZT размерами $80 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$. Расстояние между пластинами изменялось от 0 мм на одном краю мишени до 16 мм на другом, что позволяло получать композиты с содержанием металлической фазы x от 2 до 59 ат.%. Состав композитов определялся с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализатора JXA-8200. Образцы композитов имели геометрические размеры $10 \text{ мм} \times 3 \text{ мм} \times d \text{ мкм}$, где толщина d , измеряемая на интерферометре Линника МИИ-4, изменялась от 0,03 до 0,61 мкм в зависимости от взаимного расположения мишени и подложки. Толщина подложек составляла 0,6 мм. Композиты на ситалловой подложке использовались для измерений температурных зависимостей электропроводности на постоянном токе σ_{dc} , а композиты на кремниевой подложке – для рентгеноструктурных исследований. Кремниевая подложка вместо ситалловой подложки применялась для упрощения идентификации рентгенограмм композитов благодаря уменьшению числа рефлексов от подложки. Композиты, напыленные на подложку NaCl, использовались для исследований структуры композитов в электронном микроскопе.

Исследование структуры тонкопленочных композитов $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ методом просвечивающей электронной микроскопии выявило у них наличие в диэлектрической матрице металлических гранул со средним размером в несколько нанометров. Структура композита с $x = 30$ ат.% представлена на рис. 2.3.

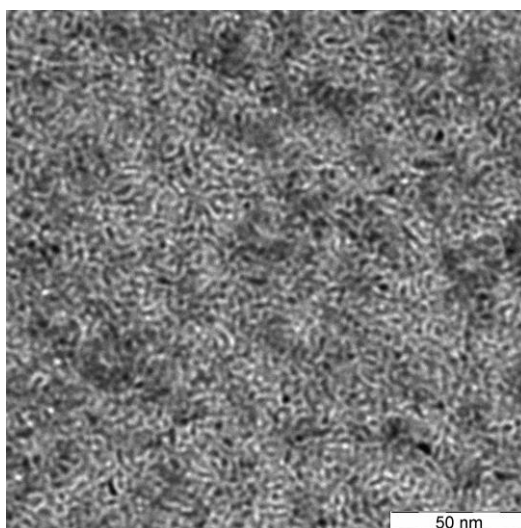


Рис. 2.3. Микрофотография композита 0,3Ni – 0,7PZT, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120.

Видно, что композит имеет сложную лабиринтоподобную структуру, в которой темные области, соответствующие металлическим гранулам Ni со средним размером около 2 нм, случайным образом распределены на светлом фоне, соответствующем диэлектрической матрице PZT.

Средний размер гранул D был также оценен из рентгенограммы для композита 0,3Ni – 0,7PZT (рис. 2.4) с использованием формулы Шеррера (2.1)

$$D = \frac{S\lambda}{B \cos \Theta}, \quad (2.1)$$

где S – константа Шеррера, λ – длина волны рентгеновского излучения, Θ – угол дифракции и B – ширина дифракционного отражения на полувысоте интенсивности пика [157].

Подставив значения $S = 0,94$, $B = 0,03$ радиан и $2\Theta = 43,883^\circ$ для пика, соответствующего Ni с плоскостью отражения (111) (рис. 2.4), а также $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ в формулу (2.1), получим размер гранулы $D = 7,25 \text{ нм}$, который по порядку величины совпадает с D , определенным с помощью ПЭМ (рис. 2.3).

Рентгеноструктурные исследования композитов, проведенные посредством дифрактометра Bruker D2 Phaser с использованием CuK_α -излучения, подтверждают наличие двух фаз в композитах $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$: кристаллической фазы Ni и аморфной фазы PZT (рис. 2.4). Никаких промежуточных фаз не было обнаружено. Рефлексы кристаллического Si на дифрактограмме относятся к монокристаллической кремниевой подложке, на которую напылялись композиты.

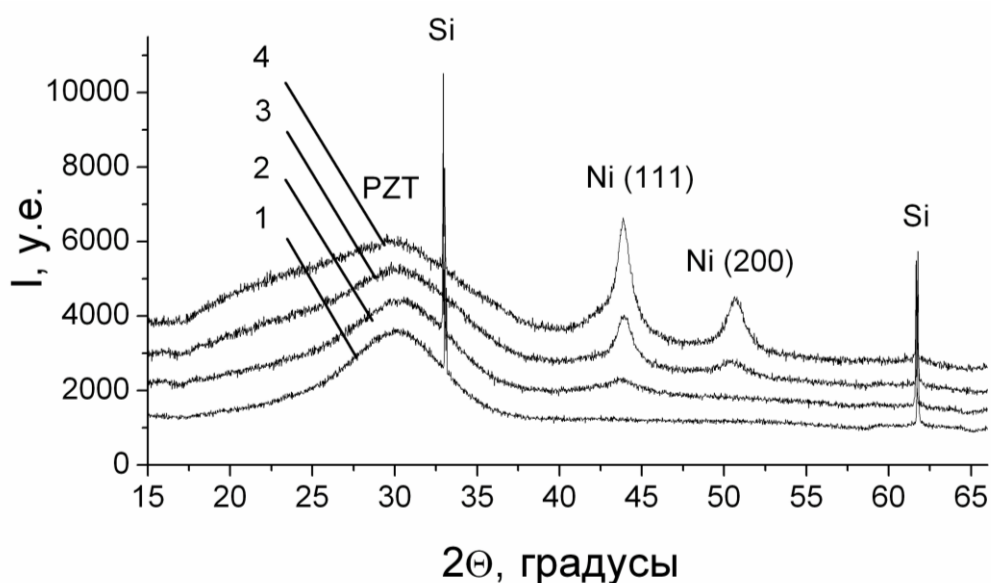
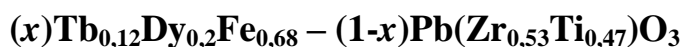


Рис. 2.4 Дифрактограммы композитов $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ с разными x , ат. %: 1 – 4, 2 – 15, 3 – 22 и 4 – 32.

2.1.2. Двухслойные керамические композиты



Для получения образцов двухслойных композитов TDF – PZT создавалась смесь из тщательно перемешанного ферромагнитного порошка TDF со средним размером гранул ~ 54 мкм и массой 1,66 г и эпоксидного клея массой 0,36 г, которая наносилась в виде ферромагнитных слоев разной толщины на предварительно поляризованные в промышленных условиях пьезокерамические пластины PZT. Ферромагнитные слои композитов затвердевали в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем с помощью наждачной бума-

ги ферромагнитные слои были доведены до размеров $6 \times 6 \times A \text{ мм}^3$ ($A = 0,3; 0,6; 0,9; 1,2$ и $1,5$). Пластины PZT имели размеры $8 \times 6 \times 0,3 \text{ мм}^3$.

В экспериментах также использовались композиты со средними размерами гранул TDF в ферромагнитных слоях $\sim 340, 440, 500$ и 660 мкм . Применение эпоксидного клея в ферромагнитных слоях было обусловлено большой хрупкостью TDF и трудностью получения из него сплошных слоев достаточно большого размера. Ферромагнитные слои были намагничены по длине, а пьезоэлектрические слои поляризованы по толщине. Схема образца двухслойного композита TDF – PZT представлена на рис. 2.5.

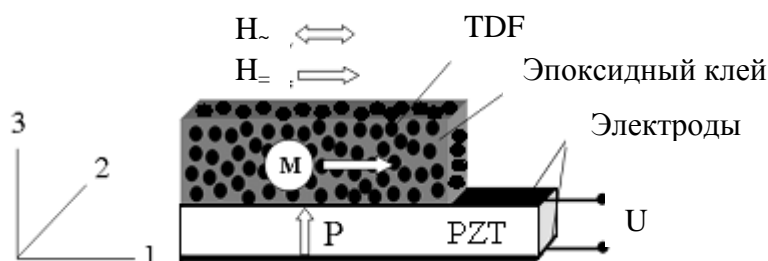


Рис. 2.5. Схематическое изображение образца композита TDF – PZT и его ориентация в переменном и постоянном магнитном полях.

Консольное закрепление образцов в процессе измерений обеспечивало более низкие значения резонансных частот изгибных колебаний, чем частот при продольных или поперечных колебаниях [158].

2.2. Методики измерения физических свойств композитов

2.2.1. Методика измерения магнитосопротивления и электрического сопротивления

Для измерения магнитосопротивления наногранулированных пленочных композитов использовалась установка, схема которой приведена на рис. 2.6.

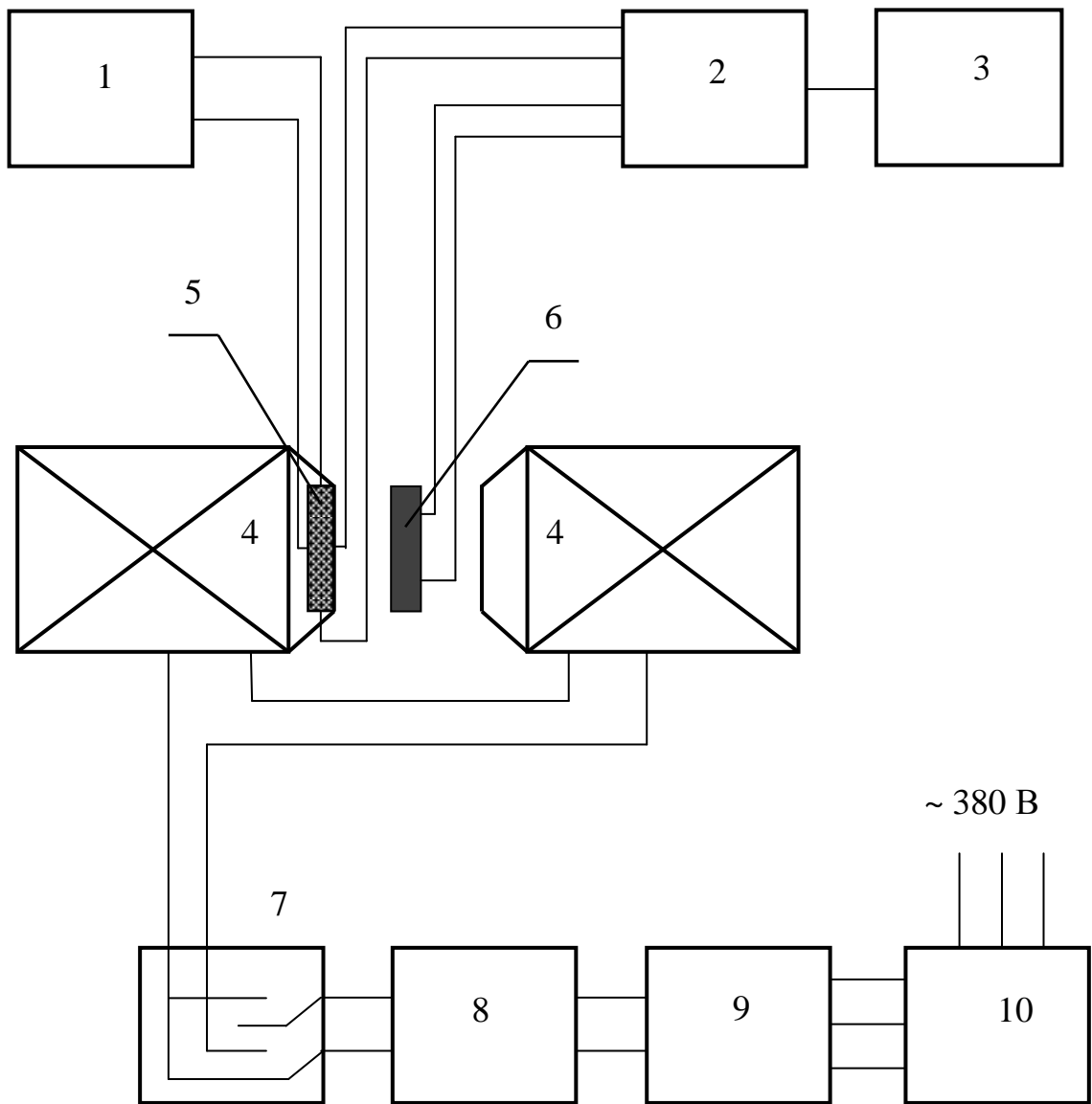


Рис. 2.6. Схема установки для измерения магниторезистивных свойств композитов при комнатной температуре: 1 – источник тока АКПП-1105; 2 – вольтметр В7-78/1; 3 – персональный компьютер; 4 – электромагнит ФЛ-2; 5 – датчик Холла ПХЭ 602117Б; 6 – образец; 7 – переключатель полярности; 8 – RC-фильтр; 9 – выпрямитель ВУ-110/24А; 10 – трансформатор ЛАТР трехфазный TDGC-3К.

Образец композита 6 помещался в постоянное магнитное поле, создаваемое электромагнитом 4. Питание электромагнита осуществлялось через схему, преобразующую переменное напряжение, получаемое от трехфазной сети 380 В, в постоянное напряжение. Трансформатор 10 был подключен к

трехфазной сети напряжением 380 В и позволял менять величину напряжения на выходе от 0 В до 220 В. С выхода трансформатора напряжение подавалось на выпрямитель 9, который преобразовывал переменное напряжение в постоянное. Для уменьшения биений постоянного тока во времени использовался RC фильтр 8. Переключатель 7 давал возможность изменять полярность напряжения, которое прикладывалось к катушкам электромагнита 4, что приводило к изменению направления поля в зазоре между полюсами электромагнита. Величина напряженности постоянного магнитного поля определялась с помощью датчика Холла 5, питающегося от источника постоянного тока 1. Изменение напряженности магнитного поля от 0 до 9 Э осуществлялось путем плавного изменения величины напряжения на выходе трансформатора. Напряжение с датчика Холла и изменение электрического сопротивления композита под действием приложенного к нему внешнего магнитного поля измерялись вольтметром 2, данные которого передавались на персональный компьютер 3. Напряжение с датчика Холла пересчитывалось в напряженность магнитного поля с использованием коэффициента чувствительности, а изменение электрического сопротивления композитов в магнитном поле – в магнитосопротивление.

Схема установки для измерения магнитосопротивления и электрического сопротивления наногранулированных композитов при температурах ниже комнатной представлена на рис. 2.7.

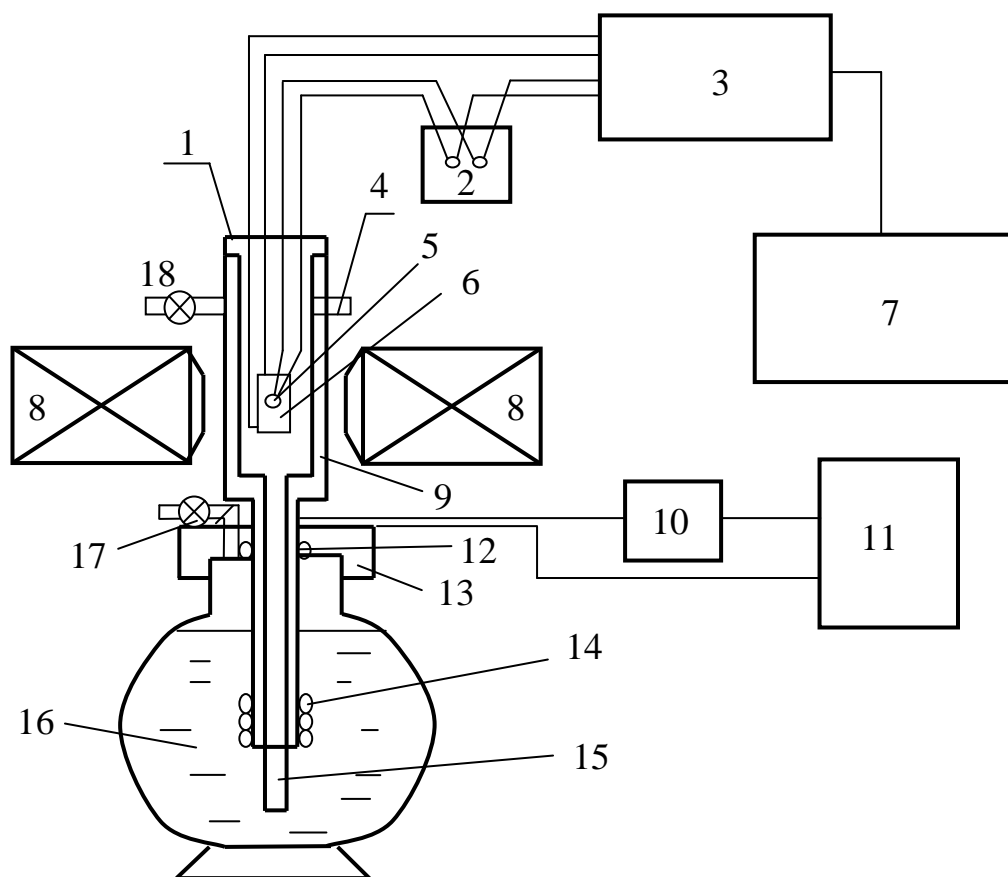


Рис. 2.7. Схема установки для измерения температурных зависимостей сопротивления и магниторезистивных свойств композитов в интервале 77 – 300 К: 1 – проточный криостат; 2 – термостат; 3 – вольтметр В7-78/1; 4, 18 – патрубки для откачки воздуха; 5 – дифференциальная термопара медь – константан; 6 – образец; 7 – персональный компьютер; 8 – электромагнит ФЛ-2; 9 – вакуумируемый объем; 10 – амперметр; 11 – источник тока ЛИПС11-50; 12 – уплотнение; 13 – герметически уплотняющая крышка; 14 – нагреватель; 15 – патрубок для подачи азота к образцу; 16 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 17 – патрубок для отвода паров азота.

Проточный криостат 1 опускается в сосуд Дьюара 16 и закрепляется в сосуде при помощи крышки 13 с уплотнительной резиновой прокладкой 12. При этом помещенный в сосуд криостат размещается между сердцами электромагнита 8. Образец 6 помещается в проточный криостат и располагается между сердцами электромагнита. Для обеспечения хорошей термоизоляции

ции внутреннего объема криостата перед каждым измерением производится откачка объема 9 с помощью форвакуумного насоса через патрубок 18. При закрытом патрубке 17 и открытом патрубке 4 через нагреватель 14 пропускается ток от источника тока 11, значение которого контролируется амперметром 10. В сосуде создается избыточное давление паров азота, которое выдавливает жидкий азот через патрубок 15. Таким образом, азот поднимается к образцу, температура которого контролируется дифференциальной термопарой 5. Один из спаев термопары помещается вблизи образца 6, а другой – в термостат 2 с тающим льдом, в котором поддерживается постоянная температура 273 К. Изменяя величину тока, пропускаемого через нагреватель, можно в течение длительного времени поддерживать уровень жидкого азота выше уровня образца, тем самым поддерживая постоянную температуру образца, равную температуре кипения азота (77 К). После охлаждения образца до 77 К и стабилизации температуры проводится измерение сопротивления. По окончании измерения открывается вентиль патрубка 17, в результате чего уменьшается избыточное давление паров азота, уровень жидкого азота в проточном криостате снижается и происходит естественный отогрев образца от 77 до 287 К. Процесс отогревания длится 50-60 минут. В это время напряжение с термопары и сопротивление образца измеряются вольтметром 3, данные которого поступают на персональный компьютер 7 для последующей обработки.

Измерения электрического сопротивления композитов при температурах выше комнатной температуры проводятся в печи, которая питается от лабораторного автотрансформатора (ЛАТР). Изменение температуры с заданной скоростью обеспечивается с помощью регулятора температуры Термодат.

Погрешность измерения напряжения не превышает 1 %, сопротивления – 0,5 % и величины напряженности магнитного поля – 1 %.

2.2.2. Методика измерения намагниченности

Для исследования магнитных характеристик композитов использовался вибрационный магнетометр. Схематическое изображение вибрационного магнетометра показано на рис. 2.8.

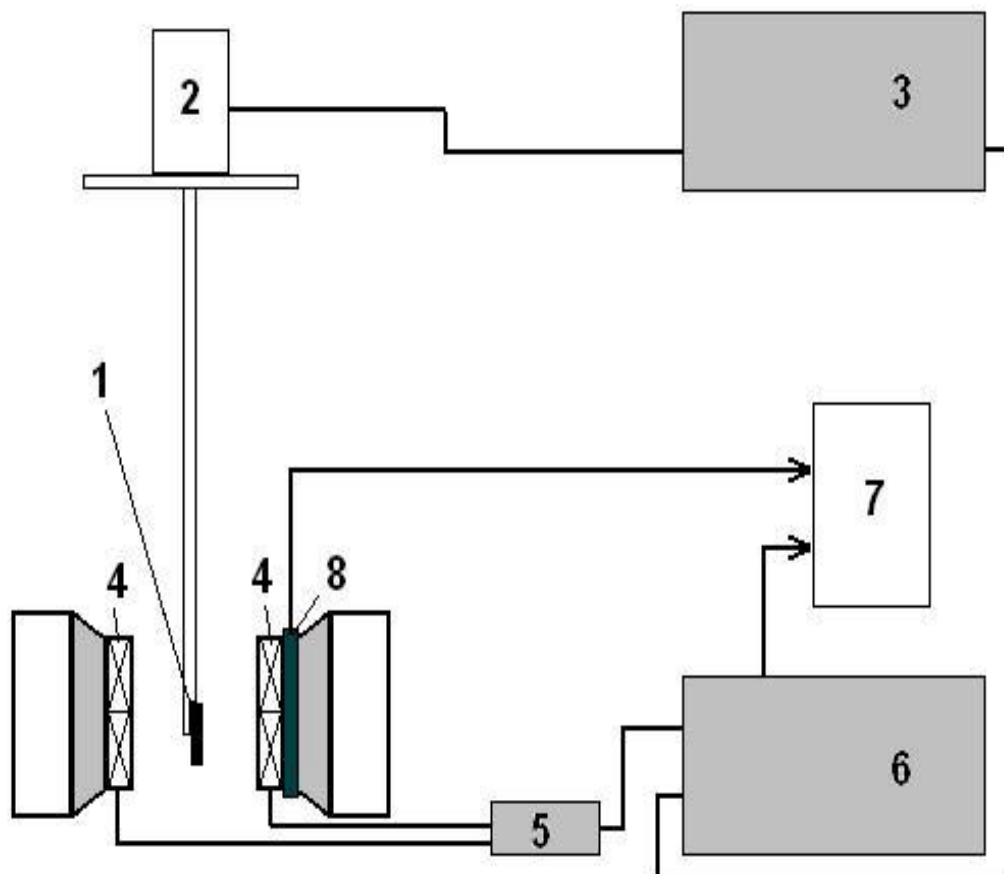


Рис. 2.8. Схема вибрационного магнетометра: 1 – образец; 2 – механический осциллятор; 3 – генератор сигналов специальной формы Г6-26; 4 – измерительные катушки; 5 – линейный усилитель; 6 – селективный усилитель УПИ-2; 7 – компьютер и 8 – датчик Холла.

Образец 1, расположенный между измерительными катушками 4 и обладающий собственным магнитным моментом p_m , создает вокруг себя магнитный поток, пересекающий витки измерительных катушек 4. Если образец неподвижен, то изменение потока в обмотках отсутствует и ЭДС в измерительных катушках не возникает. Образец крепится на длинном штоке, передающем

колебания от механического осциллятора 2 и возбуждающиеся благодаря синусоидальному сигналу, поступающему от генератора 3. В том случае, когда образец совершает колебания, реализуются условия, при которых в катушках возникает ЭДС, величина, которой пропорциональна p_m . Для усиления полезного сигнала, возникающего в измерительных катушках, служат линейный усилитель 5 и селективный усилитель 6.

Полезный синусоидальный сигнал (поскольку колебания образца гармонические), идущий от измерительных катушек, усиливается усилителем 6. Особенностью селективного усилителя УПИ-2 является то, что он усиливает сигнал, частота которого совпадает с частотой опорного сигнала. Поскольку в качестве опорного сигнала используется тот же сигнал, что и сигнал, поступающий на осциллятор 2, усиливается именно полезный сигнал, идущий от измерительных катушек 4, с той же частотой, что и опорный, в то время как сигналы других частот не усиливаются. Полезный сигнал пропорциональный ЭДС и, следовательно, пропорциональный намагниченности образца поступает на вход АЦП. Сигнал с датчика Холла также поступает на вход АЦП.

2.2.3. Методика измерения прямого магнитоэлектрического отклика

Измерение МЭ эффекта в композитах проводилось методом квазистатического перемагничивания [159] на установке, блок-схема которой приведена на рис. 2.9.

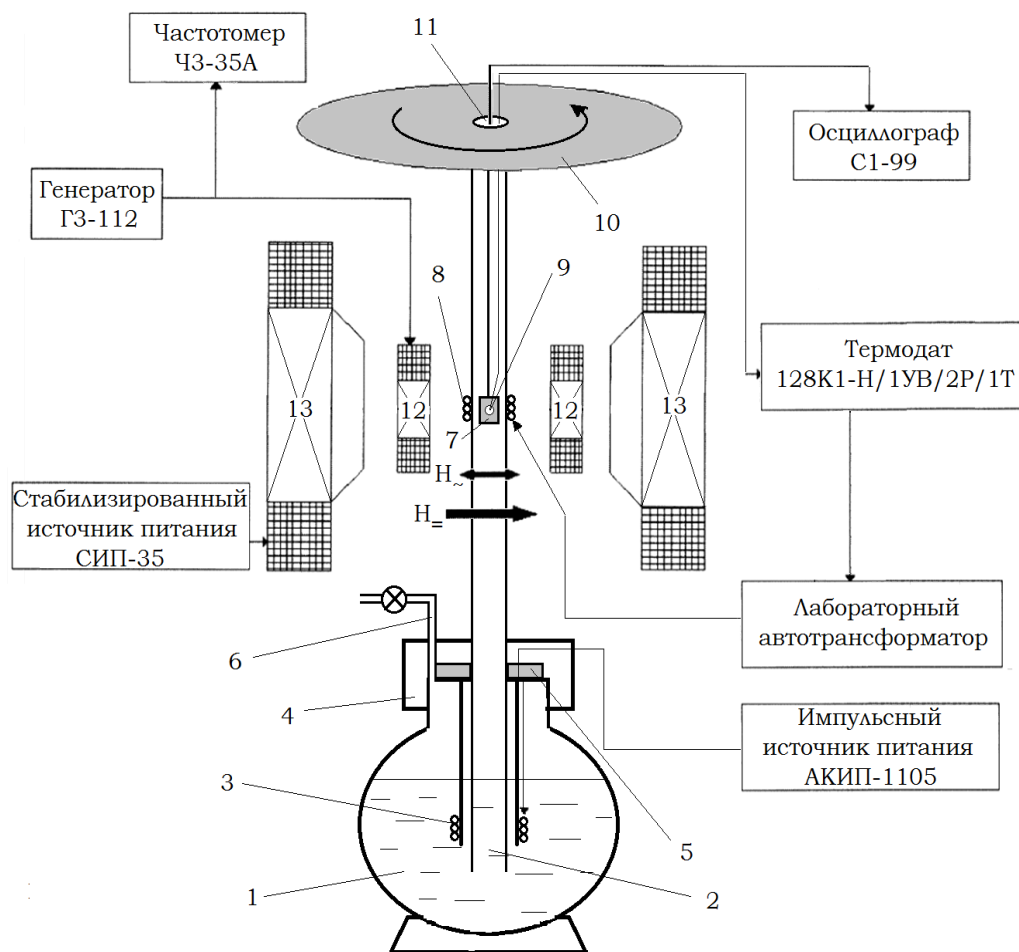


Рис. 2.9. Блок-схема установки для измерения прямого МЭ эффекта: 1 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 2 – патрубок для подачи азота к образцу; 3, 8 – нагреватели; 4 – герметически уплотняющая крышка; 5 – уплотнение; 6 – патрубок для отвода паров азота; 7 – образец; 9 – термопара; 10 – поворотный держатель образца; 11 – отверстие для отвода паров азота; 12 – катушки Гельмгольца; 13 – электромагнит.

Образец композита, закрепленный на поворотном держателе, помещается в постоянное однородное магнитное поле, создаваемое электромагнитом со стабилизированным источником питания СИП-35. Для гармонической модуляции постоянного магнитного поля используются катушки Гельмгольца диаметром 70 мм, содержащие по 170 витков провода, на которые подается

сигнал от генератора ГЗ-112, частота которого контролируется с помощью электронно-счётного частотомера ЧЗ-35А. Генерируемый МЭ сигнал снимается с металлизированной поверхности образца и затем регистрируется на экране осциллографа С1-99, входное сопротивление и емкость которого составляют 1 МОм и 25 пФ соответственно. Напряженность магнитного поля H_{\perp} измеряется по току через электромагнит с помощью последовательно включенного сопротивления 0,1 Ом.

Установка позволяет проводить измерения прямого МЭ эффекта в магнитных полях до 2,5 кЭ и при температурах от температуры кипения жидкого азота до 500 К. Для измерения МЭ эффекта композитов при температурах ниже комнатной используется патрубком 2 для подачи к образцу паров азота, который опускается в сосуд Дьюара 1 и уплотняется с сосудом при помощи крышки 4 с уплотнительной резиновой прокладкой 5. Образец 7 помещается в патрубок 2 и располагается между полюсами электромагнита 13. При закрытом патрубке 6 к нагревателю 3 прикладывается напряжение от источника питания АКПП-1105. В сосуде 1 создается избыточное давление паров азота, которое выдавливает жидкий азот через отверстие 11. Таким образом, азот поднимается к образцу, температура которого контролируется с помощью термопары 9. Изменяя величину тока, подаваемого на нагреватель 3, регулируется скорость охлаждения образца. После окончания измерений открывается вентиль патрубка 6, в результате чего уменьшается избыточное давление паров азота, и его уровень в патрубке 2 снижается. Процесс отогревания образца до комнатной температуры длится 45-60 минут.

Для измерения МЭ эффекта выше комнатной температуры образец помещается в печь 8, на которую подается напряжение от автотрансформатора ЛАТР. Регулирование температуры с заданной скоростью и ее стабилизация с погрешностью ± 2 °С обеспечивается регулятором температуры Термодат.

Минимальный уровень регистрируемого МЭ напряжения определяется нестабильностью задающего генератора и человеческим фактором (визуальная неточность определения амплитуды сигнала оператором) и составляет ~

0,1 мВ. Погрешность измерения величины напряженности магнитного поля не превышает 1 %. Погрешность определения частоты модуляции напряженности поля электромагнита составляет $\pm 0,5$ Гц.

2.2.4. Методика измерения обратного магнитоэлектрического отклика

Для изучения обратного МЭ эффекта в композитах применялась та же самая установка, что и для изучения прямого МЭ эффекта. К образцу композита, помещенному в измерительную катушку длиной 5 мм и числом витков 200, от генератора ГЗ-112 прикладывается переменное электрическое напряжение с тем, чтобы вызвать в электрической составляющей МЭ образца колебания, которые через упругую связь передаются магнитной составляющей, и таким образом, в магнитной компоненте образца создается переменное намагничивание. Состояние намагниченности композита обнаруживается по измерению наведенного в катушке напряжения, для измерения которого используется милливольтметр GVT-417В.

ГЛАВА 3. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ



3.1. Определение порога перколяции в нанокompозитах

В системах, состоящих из диэлектрической матрицы и проводящих включений, порог перколяции легче всего определить по концентрационной зависимости электрического сопротивления R , так как при некоторой критической концентрации включений они образуют бесконечный проводящий кластер, обладающий малым сопротивлением, что легко регистрируется в эксперименте по резкому уменьшению сопротивления. Для композитов $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ зависимость R от концентрации Ni показана на рис. 3.1.

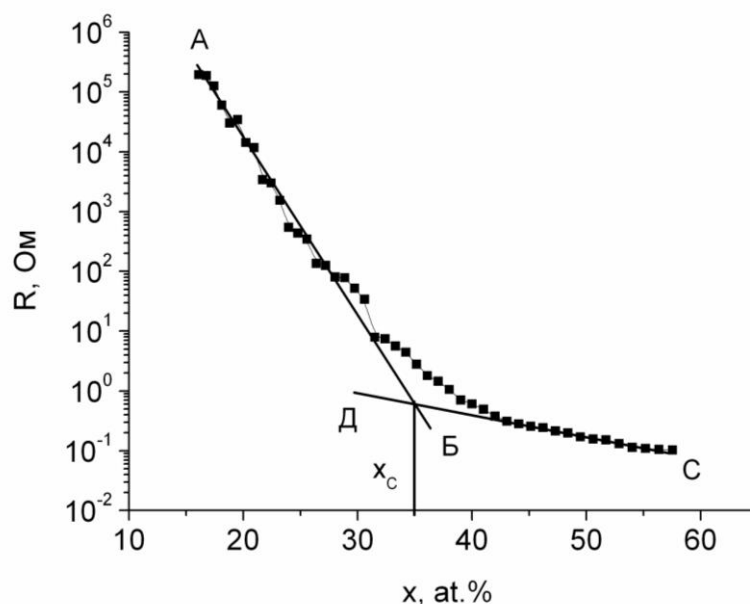


Рис. 3.1. Зависимость R от x для композитов $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ при 287 К.

Как следует из приведенных данных, по мере увеличения x от 16 до 35 at.% сопротивление композитов R сильно уменьшается, свидетельствуя о том, что все большее количество отдельных ферромагнитных наногранул Ni в матрице PZT смыкается между собой, образуя отдельные электропроводящие кластеры. В композитах таких составов транспорт электрических зарядов определяется в основном проводимостью диэлектрика, так как она существенно меньше проводимости металла, то есть в композитах реализуется диэлектри-

ческий тип проводимости. Дальнейшее увеличение x в композитах в пределах 35-57 ат.% приводит к незначительному уменьшению R , поскольку в этом случае происходит объединение отдельных кластеров гранул Ni, и в матрице PZT формируется сплошная сетка металлических кластеров, обеспечивающая в композитах преимущественно металлический тип проводимости. На зависимости $R(x)$ точка пересечения прямых AB и CD, аппроксимирующих соответственно участок максимального изменения сопротивления при $16 \text{ ат.}\% < x < 35 \text{ ат.}\%$ и участок, где сопротивление изменяется мало при $35 \text{ ат.}\% < x < 57 \text{ ат.}\%$, соответствует концентрации $x_c = 35 \text{ ат.}\%$, которая была принята за порог перколяции [160]. Найденная величина x_c подтверждается результатами измерения R как функции температуры T (рис. 3.2). Можно видеть, что композит 0,33 Ni – 0,67 PZT с содержанием Ni ниже порога перколяции $x_c = 35 \text{ ат.}\%$ имеет диэлектрический тип проводимости (сопротивление R падает с ростом температуры), в то время как композит 0,37 Ni – 0,63 PZT, в котором концентрация Ni выше порога перколяции, имеет металлический тип проводимости (сопротивление R линейно увеличивается с ростом температуры).

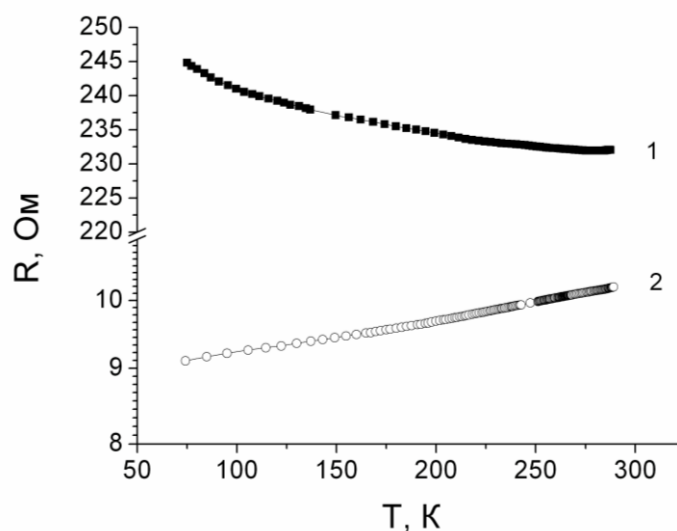


Рис. 3.2. Температурные зависимости R для композитов $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ с $x = 33 \text{ ат.}\%$ (1) и $x = 37 \text{ ат.}\%$ (2).

3.2. Изучение механизмов электропроводности в нанокompозитах (x) Ni – (1-x) PZT при разных температурах

Для выявления механизмов электропроводности композитов (x) Ni – (1-x) PZT доперколяционного состава в интервале температур от 77 до 375 К были изучены температурные зависимости электропроводности на постоянном токе σ_{dc} , построенные в координатах $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - (1/T)^{1/4}$, $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - \ln T$ и $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - (1/T)$ (рис. 3.3), соответствующих различным законам электропереноса в композитах.

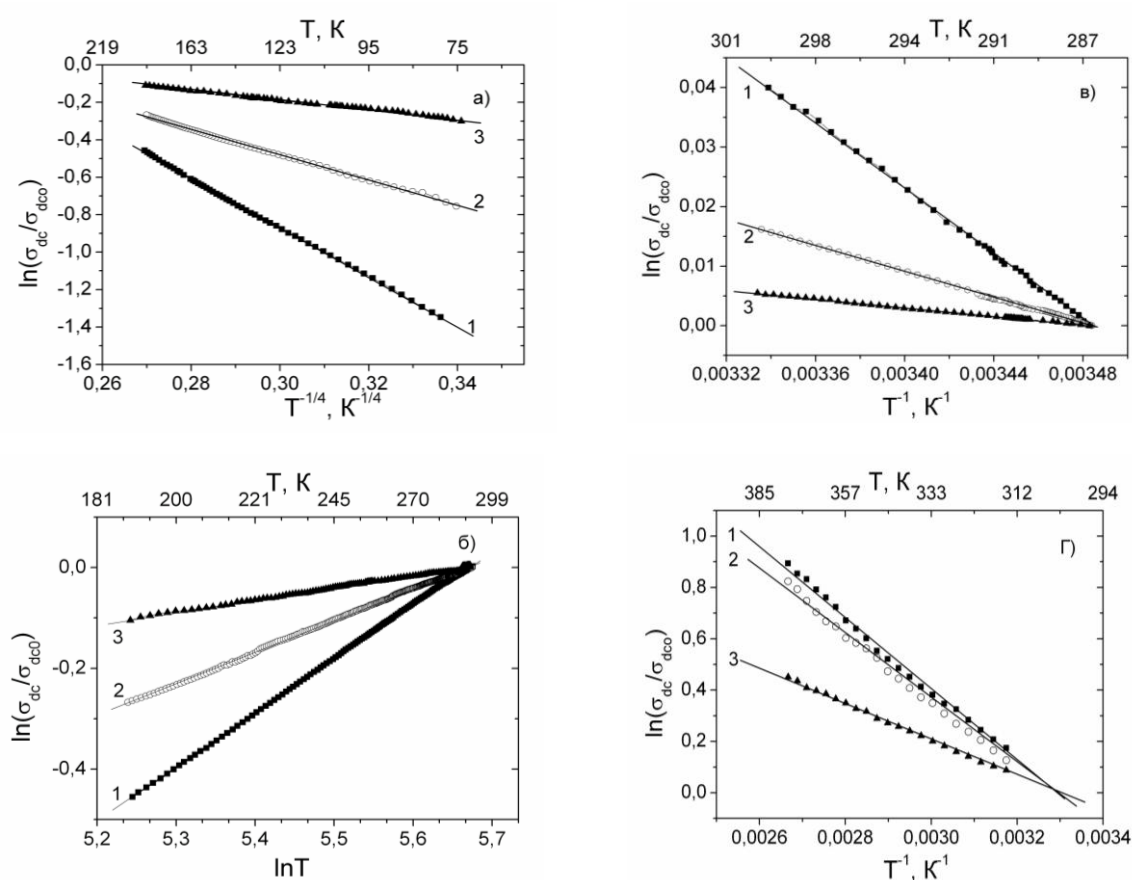


Рис. 3.3. Температурные зависимости электропроводности в координатах $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - (1/T)^{1/4}$ (а), $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - \ln T$ (б), $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - (1/T)$ (в) и $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - (1/T)$ (г) для композитов (x)Ni – (1-x)PZT в интервалах температур 77 – 188 К (а), 188 – 287 К (б), 287 – 299 К (в) и 315 – 375 К (г) при различных x, ат. % : 1 – 15, 2 – 24 и 3 – 29. Здесь σ_{dc0} – электропроводность σ_{dc} при 287 К, имеющая разную величину в образцах с различными x.

Можно видеть, что в интервале температур 77 – 188 К экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямые линии (рис. 3.3, а), свидетельствующие о том, что температурные зависимости проводимости подчиняются закону $\sigma \propto \exp(-T^{-1/4})$. Соответственно в интервале температур 188 – 287 К температурные зависимости подчиняются закону $\sigma \propto T^{\gamma_n}$ (рис. 3.3, б), а в интервалах температур 287 – 299 К и 315 – 375 К (рис. 3.3, в и г) – закону $\sigma \propto \exp(-T^{-1})$, то есть в интервале температур 77 – 375 К происходит последовательная смена механизмов проводимости [161, 162].

Выполнение закона $\sigma \propto \exp(-T^{-1/4})$ в интервале температур 77 – 188 К (рис. 3.3, а) свидетельствует о том, что при этих температурах в исследуемых композитах преобладает моттовский механизм проводимости, заключающийся в прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. При этом выражение для проводимости имеет вид [163]

$$\sigma = e^2 R^2 \nu_{ph} g \exp\left(-\frac{B}{T}\right)^{1/4}, \quad (3.1)$$

где

$$B = \frac{1,66}{a^3 k g(E_F)}, \quad (3.2)$$

$$R(T) = \frac{3}{8} a B^{1/4} T^{-1/4}, \quad (3.3)$$

e – заряд электрона, R – длина прыжка, ν_{ph} – фактор спектра фононов взаимодействия, T – абсолютная температура, $g(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, a – радиус локализации волновой функции электрона и k – постоянная Больцмана.

Величина параметра B находится из эксперимента как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - (1/T)^{1/4}$, и с ростом x от 15 до 34 ат.% она уменьшается от $13,14^{1/4}$ до $1,86^{1/4}$ (табл. 3.1). Подставив величины B и $a \approx 2$ нм (средний размер гранул никеля) в формулы (3.2) и (3.3), получим

$g(E_F)$ и R , значения которых для разных составов композитов приведены в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Параметры электронного транспорта в композитах (x) Ni – $(1-x)$ PZT для интервала температур 77 – 375 К

x , ат. %	$B^{1/4}$	$g(E_F)$, эВ ⁻¹ ·см ⁻¹	R при 100 К, нм	γ	$\langle n \rangle$ при 287 К	U_1 , эВ	U_2 , эВ
15	13,14	$7,7 \cdot 10^{20}$	3,11	1,07	1,79	0,02	0,07
24	6,77	$1,1 \cdot 10^{22}$	1,60	0,62	1,44	0,01	0,06
29	2,45	$6,4 \cdot 10^{23}$	0,58	0,24	1,16	0,003	0,05

По мере увеличения концентрации металлической фазы в композитах и приближении к концентрациям, близким к порогу перколяции $x_c = 35$ ат.%, значения плотности состояний на уровне Ферми увеличиваются от значений, характерных для полупроводников, до значений, характерных для металлических материалов. Наряду с плотностью состояний уменьшается длина прыжков электронов, что коррелирует с уменьшением расстояния между гранулами.

В интервале температур 188 – 287 К выполняется закон $\sigma \propto T^{\gamma_n}$ (рис. 3.3, б), который в большинстве работ для многих наногранулированных композитов металл-диэлектрик доперколяционного состава связывается с неупругим резонансным туннелированием электронов по отдельным проводящим каналам от одной гранулы к другой через локализованные состояния. В этой связи предполагается, что в интервале температур 188 – 287 К доминирующим механизмом электропроводности композитов (x) Ni – $(1-x)$ PZT служит механизм неупругого резонансного туннелирования электронов по проводящим каналам в матрице PZT со средним числом локализованных состояний $\langle n \rangle$ между наногранулами Ni.

Если закон $\sigma \propto T^{\gamma_n}$ интерпретировать как неупругое резонансное туннелирование электронов в каналах, содержащих локализованные состояния вблизи уровня Ферми с разбросом энергий порядка kT , то температурная зависимость электропроводности для изученных композитов металл-диэлектрик будет описываться формулой [164]

$$\sigma_n = P \left(\frac{\Lambda^2}{\rho_0 c^5} \right)^{(n-1)/(n+1)} \frac{(ga^2 n^2 l)^n T^{\gamma_n} E^{\beta_n}}{al} \exp \left(\frac{-2l}{a(n+1)} \right), \quad (3.4)$$

где a – радиус локализованного состояния, l – среднее расстояние между гранулами, $\gamma_n = n-2/(n+1)$, $\beta_n = 2n/(n+1)$, P – коэффициент, Λ – константа деформационного потенциала, ρ_0 – плотность вещества матрицы, c – скорость звука, g – плотность локализованных состояний и E – глубина залегания локализованного состояния в области барьера.

В соответствии с формулой (3.4) температурная зависимость проводимости $\sigma_{dc}(T)$ в канале с n локализованными состояниями подчиняется степенному закону, показатель степени которого γ соответствует тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - \ln(T_0/T)$, где T_0 – комнатная температура. Знание γ позволяет рассчитать среднее число локализованных состояний, участвующих в электронном транспорте в наногранулированном композите при данной температуре [165]

$$\langle n \rangle = \frac{1}{2} [\gamma - 1 + (\gamma^2 + 2\gamma + 9)^{1/2}]. \quad (3.5)$$

Результаты определения γ и $\langle n \rangle$ для наногранулированных композитов $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ показаны в табл. 3.1, из которой видно, что с увеличением металлической фазы в составе композитов среднее число локализованных состояний между гранулами уменьшается, согласуясь с аналогичными зависимостями, полученными для других наногранулированных композитов металл-диэлектрик [1].

Спрямление температурных зависимостей электропроводности в координатах $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - (1/T)$ при температурах 287 – 299 К (рис. 3.3, в), а также частотные зависимости проводимости, подчиняющиеся в этом интервале температур степенному закону $\sigma \sim \omega^n$ со значениями $n = 0,6-0,8$, характерными для прыжкового механизма проводимости [163], говорят в пользу прыжковой проводимости композитов $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$, обусловленной термически активированными прыжками носителей заряда между соседними локализованными состояниями. Энергии активации прыжков на ближайшие центры U_1 могут быть найдены из углов наклона прямой в координатах $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - (1/T)$ для композитов разного состава и представлены в табл. 3.1.

В интервале температур 315 – 375 К экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямые линии на зависимостях $\ln(\sigma_{dc}/\sigma_{dc0}) - (1/T)$ (рис. 3.3, г). Оценка энергий активации из наклона прямых линий дает возможность получить энергии активации U_2 (табл. 3.1), близкие к энергиям ионизации примеси в PZT [166], и полагать, что при этих температурах в композитах происходит делокализация носителей заряда и затем – тепловое возбуждение электронов с примесных уровней в запрещенной зоне в зону проводимости (зонный механизм проводимости) [167].

Подводя итог данному разделу, следует подчеркнуть, что в тонкопленочных наногранулированных композитах $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ с составами ниже порога перколяции $x_c = 35$ ат.% в интервале температур от 77 до 188 К осуществляется прыжковая проводимость электронов по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка, в интервале температур от 188 до 287 К – неупругое резонансное туннелирование электронов по проводящим каналам между соседними наногранулами, в интервале температур от 287 до 299 К – прыжковая проводимость электронов между соседними локализованными состояниями и в интервале температур от 315 до 375 К – зонная проводимость, обусловленная тепловой генерацией электронов с примесных уровней в зону проводимости. С увеличением содержания металлической фазы в композитах плотность локализованных состояний на уровне Ферми воз-

растет, а длина прыжков электронов, количество локализованных состояний в межгранульных прослойках, энергия активации прыжков электронов на ближайшие центры и энергия ионизации примеси уменьшаются.

Основные результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [160-162].

ГЛАВА 4. МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$

Экспериментальное изучение магнитосопротивления тонкопленочных композитов $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ состояло в регистрации электрического сопротивления на постоянном токе при внесении образцов в постоянное магнитное поле. Электрический ток был ориентирован в плоскости образца композита параллельно направлению постоянного магнитного поля, создаваемого электромагнитом. Напряженность постоянного магнитного поля изменялась от 24 до 8000 Э и измерялась с помощью датчика Холла.

Величина магнитосопротивления рассчитывалась по формуле:

$$\frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(H_{\text{н}}) - R(0)}{R(0)} \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

где $R(H_{\text{н}})$ и $R(0)$ – электрическое сопротивление композита в присутствии и отсутствии постоянного магнитного поля соответственно.

4.1. Влияние магнитного поля на величину магнитосопротивления

Измерения продольного магнитосопротивления на постоянном токе $\Delta R/R(0)$ были выполнены на образцах наногранулированных композитов $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ с x от 23 до 35 ат.%, помещенных в постоянное магнитное поле с напряженностью, изменяющейся от 24 до 8000 Э. Результаты представлены на рис. 4.1.

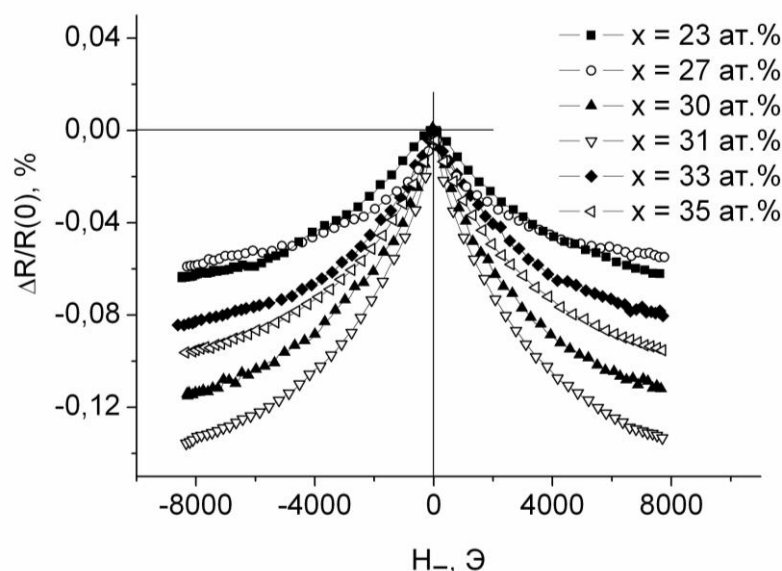


Рис. 4.1. Зависимости $\Delta R/R(0)$ от H_{\pm} для композитов (x) Ni – $(1-x)$ PZT при 287 К.

Можно видеть, что электрическое сопротивление R уменьшается с H_{\pm} , то есть композиты обладают отрицательным магнитосопротивлением. Чем больше H_{\pm} , тем больше отрицательное магнитосопротивление. Зависимость $\Delta R/R(0)$ от H_{\pm} остается той же самой, когда направление магнитного поля изменяется на обратное. Наибольшая величина магнитосопротивления при 287 К составляет 0,13 % для композита 0,31Ni – 0,69PZT в постоянном магнитном поле напряженностью 8000 Э [168-170].

Поскольку, как показано в разделе 3.2, при 287 К перенос заряда в композитах осуществляется в результате неупругого резонансного туннелирования электронов из одной гранулы в другую через диэлектрические барьеры, то для объяснения зависимости $\Delta R/R(0)$ от H_{\pm} может быть привлечена модель туннельного магнитосопротивления [171, 172]. Согласно модели, изменение электрического сопротивления композитов (x) Ni – $(1-x)$ PZT доперколяционного состава в постоянном магнитном поле связано с спин-зависимым туннелированием поляризованных электронов через аморфную диэлектрическую прослойку PZT между соседними ферромагнитными наногранулами Ni. В намагниченных гранулах плотность электронных состояний с противоположно направленными спинами различна, а их энергетические электронные

подзоны из-за ферромагнитного упорядочения спинов смещены по шкале энергии. Энергетическая подзона электронов, у которых спины сонаправлены с вектором намагниченности гранулы, полностью заполнена. В то же время соседняя подзона электронов со спинами, направленными противоположно вектору намагниченности гранулы, заполнена частично. Поэтому плотности электронных состояний на уровне Ферми в двух подзонах гранулы различаются. Вероятность туннелирования электронов между гранулами максимальна при параллельной ориентации магнитных моментов гранул, так как в этом случае электроны, находящиеся на плотно заселенном уровне Ферми в частично заполненной подзоне одной гранулы, могут туннелировать в незанятые состояния частично заполненной подзоны с той же ориентацией спина соседней гранулы. Туннелирование происходит потому, что исходное и конечное энергетические состояния электронов одинаковые. Если магнитные моменты гранул антипараллельны, то электроны с уровня Ферми в частично заполненной подзоне гранулы не могут туннелировать в соседнюю гранулу, поскольку в последней подзона с той же ориентацией спина полностью заполнена и на уровне Ферми нет свободных состояний. Поэтому увеличение напряженности постоянного магнитного поля приводит к ориентации магнитных моментов в направлении поля большего числа ферромагнитных гранул, что по модели равносильно росту туннельного тока через композит. Это соответствует снижению сопротивления композита и, как следствие, возрастанию величины его магнитосопротивления.

4.2. Влияние состава композита на величину магнитосопротивления

Магнитосопротивление композитов $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ в зависимости от содержания Ni проходит через максимум для композита с $x = 31$ ат.% (рис. 4.2), который близок к порогу перколяции $x_c = 35$ ат.%.

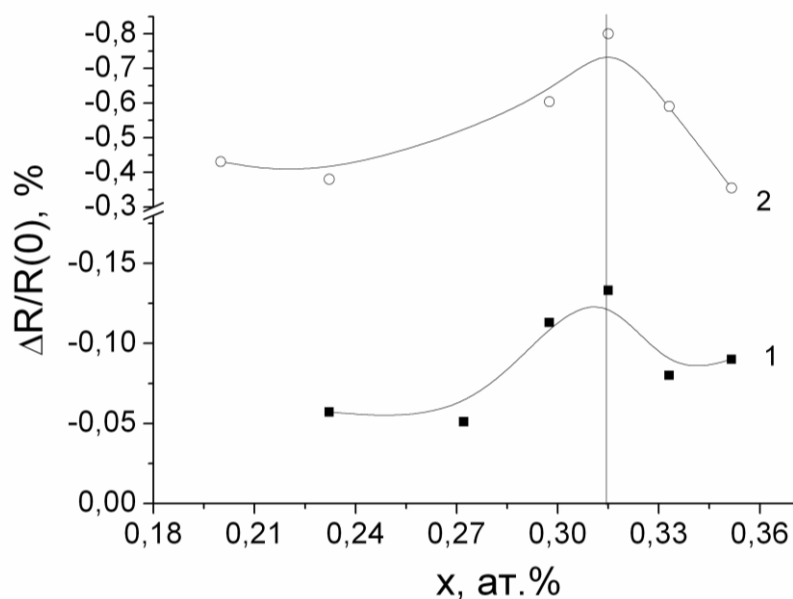


Рис. 4.2. Зависимости $\Delta R/R(0)$ от x для композитов (x) Ni – $(1-x)$ PZT в магнитном поле напряженностью 8000 Э при 287 (1) и 77 К (2).

Максимум на зависимости $\Delta R/R(0)$ от x может быть объяснен, исходя из следующих соображений. Вероятность туннелирования электронов зависит от толщины диэлектрического барьера и сначала возрастает с x в композитах (x) Ni – $(1-x)$ PZT из-за уменьшения расстояния между гранулами, становится максимальной при $x = 31$ ат. % (то есть когда толщина барьера минимальна), а затем уменьшается при $x > 31$ ат.%, так как гранулы начинают механически контактировать друг с другом и в композитах наблюдается смена механизма проводимости от диэлектрического типа к металлическому типу. Поэтому на зависимости $\Delta R/R(0)$ от x наблюдается максимум [168-170].

4.3. Влияние температуры на величину магнитосопротивления

Как показывают экспериментальные исследования [1, 173], при понижении температуры намагниченность наногранулированных композитов металл-диэлектрик при определенном постоянном магнитном поле растет, что, очевидно, обусловлено уменьшением тепловых флуктуаций магнитных моментов гранул относительно направления поля. Вместе с тем, магнитосопротивление композитов определяется происходящими в них процессами пере-

магничивания [51]. В этой связи при понижении температуры можно ожидать увеличения магнитосопротивления композитов, и в эксперименте (рис. 4.3) это ожидание оправдалось.

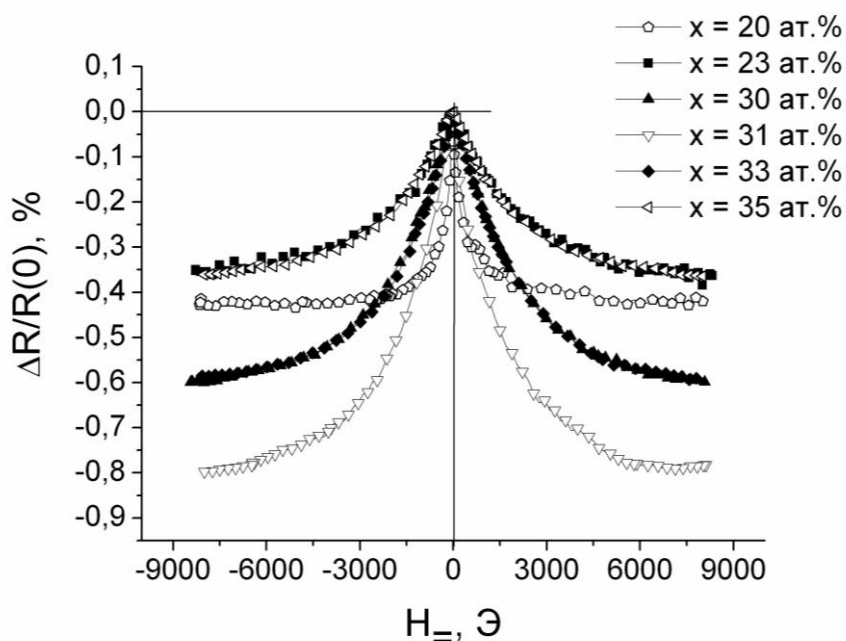


Рис. 4.3. Зависимости $\Delta R/R(0)$ от H_{\pm} для композитов (x) Ni – $(1-x)$ PZT при 77 К.

Сравнивая экспериментальные данные на рис. 4.3 и рис. 4.1, можно увидеть заметный рост магнитосопротивления композитов при уменьшении температуры от 287 до 77 К (в 6 раз для композита 0,31 Ni – 0,69 PZT в постоянном магнитном поле напряженностью 8000 Э) [170]. Одновременно с этим, характер изменения магнитосопротивления с ростом напряженности постоянного магнитного поля сохраняется таким же, как и при высоких температурах.

Наблюдаемый с уменьшением температуры рост магнитосопротивления композитов (x) Ni – $(1-x)$ PZT доперколяционного состава объясняется следующим образом. Магнитосопротивление в композитах возникает в результате ориентационного воздействия магнитного поля на магнитные моменты гранул. В постоянном магнитном поле магнитные моменты гранул ориентируются в направлении поля, причем число ориентируемых магнит-

ных моментов возрастает с напряженностью поля. Однако более строгой ориентации магнитных моментов препятствует разориентирующее действие на них тепловой энергии kT , которая снижает значение намагниченности и, следовательно, значения магнитосопротивления композитов в магнитном поле тем меньше, чем ниже температура.

Обращает на себя внимание и тот факт, что при понижении температуры положение пика на концентрационной зависимости магнитосопротивления для композитов $(x)Ni - (1-x)PZT$ не изменяется (рис. 4.2).

В заключение отметим, что из всех изученных композитов $(x) Ni - (1-x) PZT$ наибольшей величиной магнитосопротивления 0,8 % обладает композит 0,31 Ni – 0,69 PZT, имеющий состав, близкий к порогу перколяции $x_c = 35$ ат.%, при напряженности постоянного магнитного поля 8000 Э и температуре 77 К.

Основные результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [168-170].

ГЛАВА 5. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ (x) Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68} – (1-x) Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O₃

5.1. Исследование прямого магнитоэлектрического эффекта при разных условиях проведения эксперимента

Экспериментальное исследование прямого МЭ эффекта осуществлялось путем регистрации переменного электрического напряжения, возникающего на обкладках пьезоэлектрического слоя композита TDF – PZT при помещении образца в переменное и постоянное магнитные поля. Переменное магнитное поле напряженностью $H_{\sim} = 5$ Э создавалось с помощью катушек Гельмгольца, а постоянное магнитное поле напряженностью $H_{=} = 720$ Э – с использованием электромагнита. Напряженность 720 Э соответствует напряженности постоянного магнитного поля, при которой коэффициент пьезомагнитной связи $q_{11} = d\lambda_{11}/dH_{=}$, пропорциональный величине МЭ эффекта, принимает максимальное значение. Поскольку в композитах МЭ эффект при перпендикулярной ориентации вектора намагниченности M и вектора поляризации P (поперечный МЭ эффект) имеет большую величину, чем МЭ эффект при параллельной ориентации векторов M и P (продольный МЭ эффект) [92, 102, 174], то в настоящей работе изучался поперечный МЭ эффект.

Для характеристики величины поперечного МЭ эффекта использовался МЭ коэффициент по напряжению, рассчитываемый по формуле

$$\alpha_{31} = \frac{U}{h_{PZT} \cdot H_{\sim}}, \quad \left[\frac{\text{В}}{\text{м} \cdot \text{Э}} \right] \quad (5.1)$$

где h_{PZT} – толщина пьезоэлектрического слоя образца композита TDF – PZT.

5.1.1. Зависимости α_{31} от частоты измерительного магнитного поля и определение типа резонансных колебаний композитных образцов

Поскольку МЭ эффект в образцах композитов ферромагнетик-пьезоэлектрик возникает благодаря механическому взаимодействию ферромагнитной и пьезоэлектрической подсистем, то в области электромеханического резонанса образца композита величина МЭ отклика резко возрастает. Об этом свидетельствуют результаты изучения поперечного МЭ эффекта в двухслойных композитах TDF – PZT с разной толщиной ферромагнитного слоя при напряженностях постоянного смещающего магнитного поля 720 Э и измерительного переменного магнитного поля 5 Э в интервале частот f_m от 10,1 до 253 кГц (рис. 5.1, а-д).

Можно видеть, что на зависимостях $\alpha_{31}(f_m)$ (рис. 5.1) для всех композитов наблюдаются три пика (1-3) при частотах f_{mp1} , f_{mp2} и f_{mp3} , которые соответствуют частотам электромеханического резонанса образцов композитов при различных типах и/или высших гармониках колебаний. Частоты резонанса f_{mp1} , f_{mp2} и f_{mp3} и соответствующие им величины магнитоэлектрических коэффициентов $\alpha_{31(1)}$, $\alpha_{31(2)}$ и $\alpha_{31(3)}$ приведены в табл. 5.1.

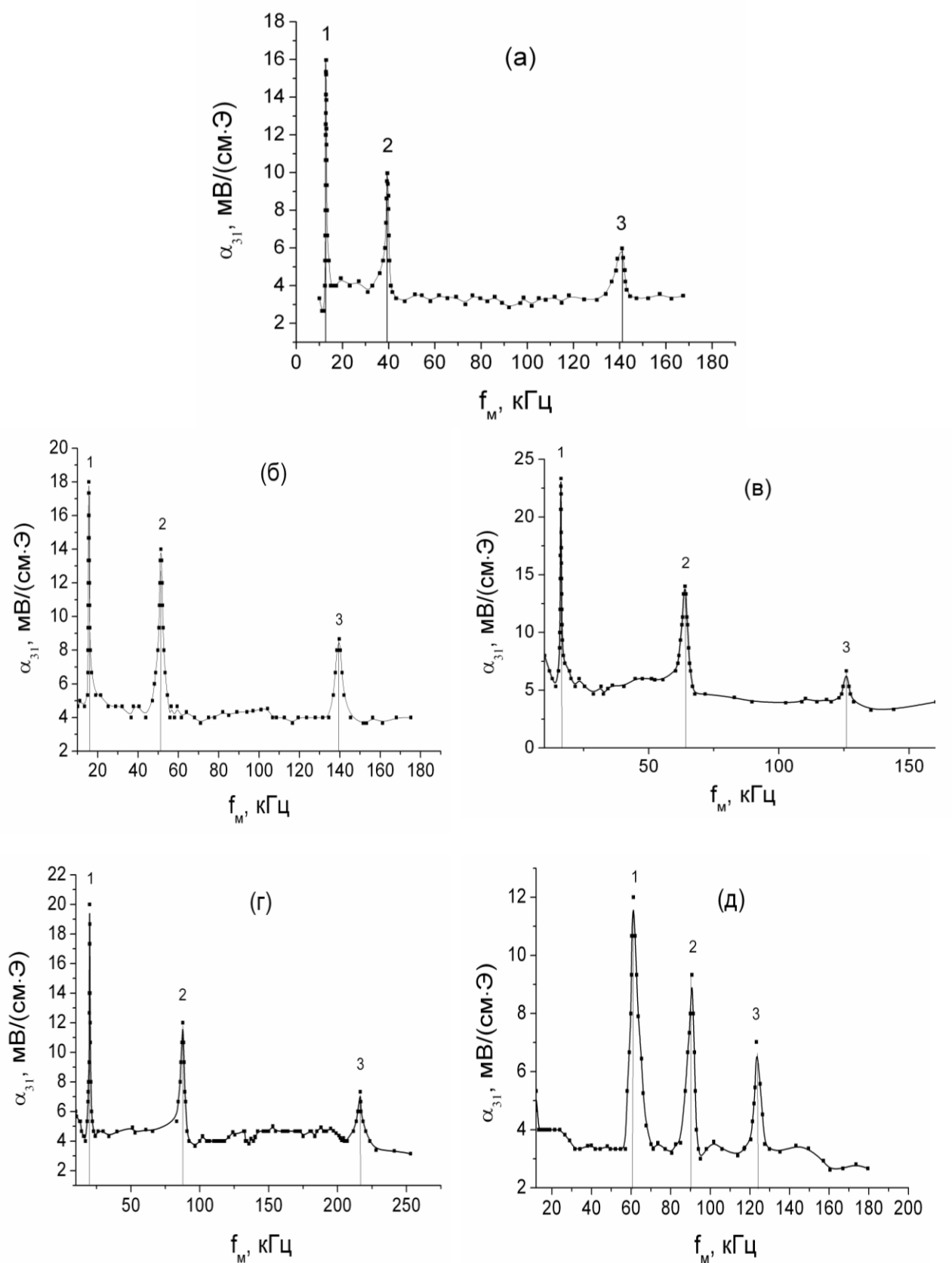


Рис. 5.1. Частотные зависимости α_{31} при комнатной температуре для образцов композитов 0,3 TDF – 0,3 PZT (а); 0,6 TDF – 0,3 PZT (б); 0,9 TDF – 0,3 PZT (в); 1,2 TDF – 0,3 PZT (г) и 1,5 TDF – 0,3 PZT (д).

Табл. 5.1. Резонансные частоты различных образцов композитов TDF – PZT и соответствующие им поперечные МЭ коэффициенты по напряжению.

Композит	$f_{\text{мп}1}$, кГц	$\alpha_{31(1)}$, мВ/(см·Э)	$f_{\text{мп}2}$, кГц	$\alpha_{31(2)}$, мВ/(см·Э)	$f_{\text{мп}3}$, кГц	$\alpha_{31(3)}$, мВ/(см·Э)
0,3 TDF – 0,3 PZT	13,2	16,0	39,5	10,0	141,0	5,9
0,6 TDF – 0,3 PZT	15,5	18,0	51,1	14,0	139,7	8,6
0,9 TDF – 0,3 PZT	16,3	24,0	63,9	14,2	125,9	9,1
1,2 TDF – 0,3 PZT	19,8	20,0	87,8	12,0	216,4	7,3
1,5 TDF – 0,3 PZT	61,1	12,0	90,7	9,3	123,3	7,0

Для того чтобы определить тип и гармоники колебаний, возбуждаемых в образцах композитов TDF – PZT на частотах $f_{\text{мп}1}$, $f_{\text{мп}2}$ и $f_{\text{мп}3}$, был проведен расчет резонансных частот образцов композитов в случае их изгибных и продольных колебаний. Резонансные частоты изгибных и продольных колебаний по длине образцов находились соответственно по формулам [175]

$$f_{\delta n}^{BL} = \frac{\pi h}{2\sqrt{12}L^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\langle \rho \rangle \cdot \langle s_{11} \rangle}} \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (5.2)$$

и

$$f_{\delta n}^{LL} = \frac{n}{2L} \cdot \frac{1}{\sqrt{\langle \rho \rangle \cdot \langle s_{11} \rangle}}, \quad (5.3)$$

где h – толщина образца композита TDF – PZT; $n = 1, 2$ и 3 – число узлов по длине образца для 1-й, 2-й и 3-й гармоник колебаний; L – длина образца (за длину образца бралась наибольшая длина, принадлежащая слою PZT); $\langle \rho \rangle = \rho_E V_E + \rho_{\text{TDF}} V_{\text{TDF}} + \rho_{\text{PZT}} V_{\text{PZT}}$ – средняя плотность композита TDF – PZT; ρ_E , ρ_{TDF} и ρ_{PZT} – плотности эпоксидного клея, ферромагнетика TDF и пьезоэлектрика PZT соответственно; $V_E = m_E / (m_{\text{TDF}} + m_E)$, $V_{\text{TDF}} = m_{\text{TDF}} / (m_{\text{TDF}} + m_E)$ и $V_{\text{PZT}} = h_{\text{PZT}} / (h_{\text{TDF}} + h_{\text{PZT}})$ – соответственно объемное содержание эпоксидного клея, ферромагнитного порошка TDF и пьезокерамики PZT в композите TDF – PZT; m_E – масса эпоксидного клея; m_{TDF} – масса ферромаг-

нитного порошка TDF; h_{TDF} – толщина ферромагнитного слоя образца и h_{PZT} – толщина пьезоэлектрического слоя образца.

В формулах (5.2) и (5.3) параметр $\langle s_{11} \rangle$ – эффективная упругая податливость композита TDF – PZT, рассчитываемая по формуле [176]

$$\langle s_{11} \rangle = \frac{s_{11}^{E/TDF} \cdot s_{33}^{PZT}}{V_{E/TDF} \cdot s_{33}^{PZT} + V_{PZT} \cdot s_{11}^{E/TDF}}, \quad (5.4)$$

$$\langle s_{11}^{E/TDF} \rangle = \frac{s_{11}^E \cdot s_{11}^{TDF}}{V_E \cdot s_{11}^{TDF} + V_{TDF} \cdot s_{11}^E}, \quad (5.5)$$

где $s_{11}^{E/TDF}$ – эффективная упругая податливость ферромагнитного порошка с эпоксидным клеем, s_{11}^E – упругая податливость эпоксидного клея, s_{11}^{TDF} – упругая податливость ферромагнетика TDF, s_{33}^{PZT} – упругая податливость пьезоэлектрика PZT и $V_{E/TDF}$ – объемное содержание ферромагнитного порошка с эпоксидным клеем в композите TDF – PZT.

Отметим, что для определения резонансных частот изгибных и продольных колебаний по ширине образцов композитов TDF – PZT в формулах (5.2) и (5.3) длина образцов композитов L заменялась на их ширину W .

С использованием формул (5.2) и (5.3), геометрических размеров и параметров компонентов композитов TDF – PZT, перечисленных в табл. 5.1, были построены зависимости резонансных частот изгибных и продольных колебаний образцов от толщины ферромагнитного слоя (рис. 5.2).

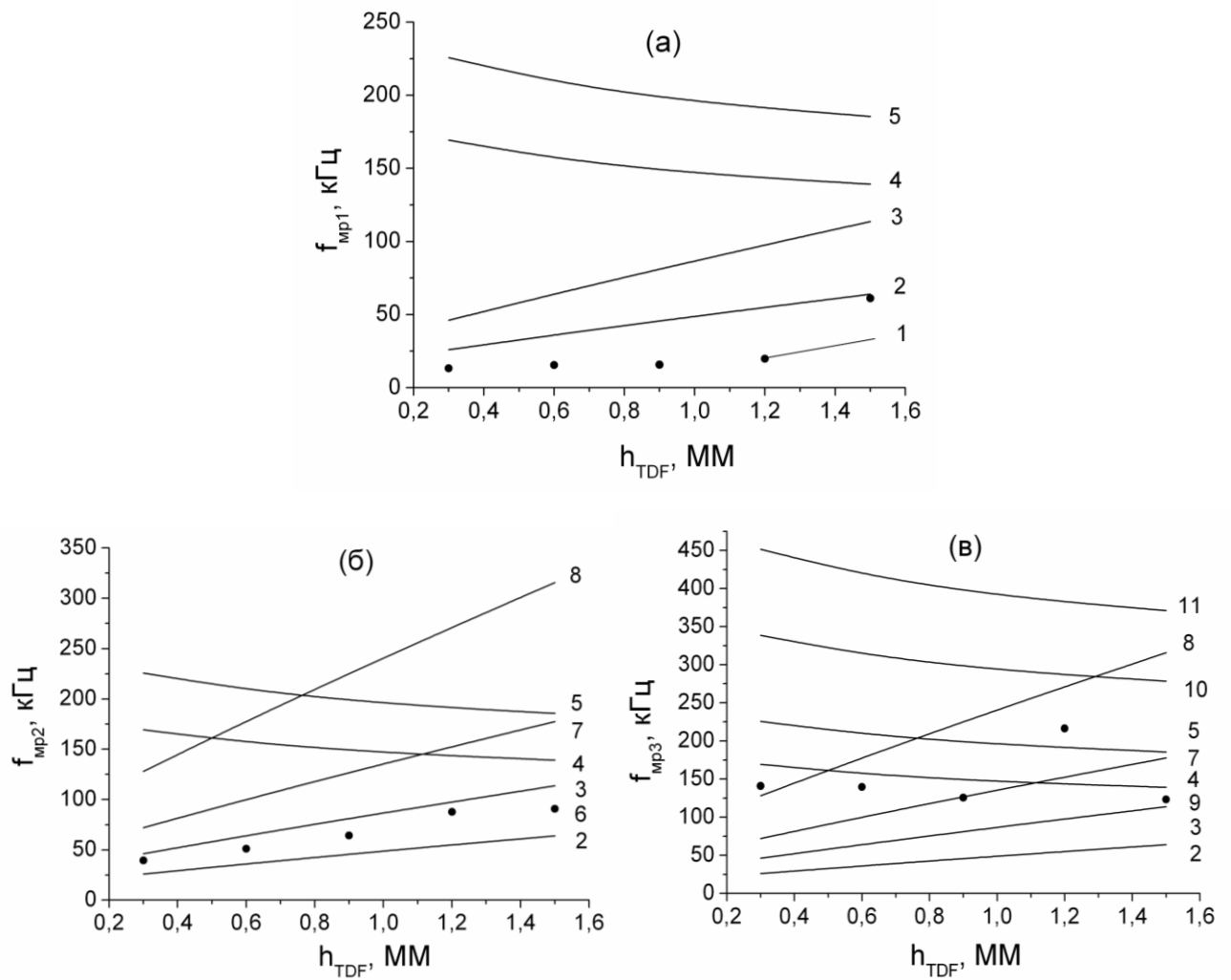


Рис. 5.2. Зависимости резонансных частот изгибных и продольных колебаний образцов композитов TDF – PZT от толщины ферромагнитного слоя. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет. 1, 6 и 9 – резонансные частоты, отвечающие соответственно пикам 1, 2 и 3 на зависимости $\alpha_{31}(f_M)$; 2 и 7 – резонансные частоты соответственно первой и второй гармоник изгибных колебаний по длине образца; 3 и 8 – резонансные частоты соответственно первой и второй гармоник изгибных колебаний по ширине образца; 4 и 10 – резонансные частоты соответственно первой и второй гармоник продольных колебаний по длине образца; 5 и 11 – резонансные частоты соответственно первой и второй гармоник продольных колебаний по ширине образца.

Видно, что резонансная частота $f_{\text{мп1}}$ соответствует первой гармонике изгибных колебаний по длине образцов (рис. 5.2, а), резонансная частота $f_{\text{мп2}}$ – первой гармонике изгибных колебаний по ширине образцов (рис. 5.2, б), а резонансная частота $f_{\text{мп3}}$ – первой гармонике продольных колебаний по длине образцов (рис. 5.2, с). Частоты изгибной моды колебаний $f_{\text{мп1}}$ и $f_{\text{мп2}}$ с ростом толщины ферромагнитного слоя образцов возрастают, а частота продольной моды колебаний $f_{\text{мп3}}$ уменьшается. Возрастание частот $f_{\text{мп1}}$ и $f_{\text{мп2}}$ обусловлено конкуренцией двух факторов: увеличением толщины образца h и произведения эффективной плотности $\langle\rho\rangle$ на эффективную податливость композита $\langle s_{11}\rangle$ (см. (5.2)), а уменьшение частоты $f_{\text{мп3}}$ – увеличением $\langle\rho\rangle\cdot\langle s_{11}\rangle$ (см. (5.3)) [177, 178].

5.1.2. Зависимости α_{31} от толщины слоя $\text{Tb}_{0,12}\text{Dy}_{0,2}\text{Fe}_{0,68}$

В табл. 5.1 показано, что зависимость α_{31} от толщины ферромагнитного слоя h_{TDF} на частотах $f_{\text{мп1}}$, $f_{\text{мп2}}$ и $f_{\text{мп3}}$ имеет максимум, приходящийся на композит 0,9 TDF – 0,3 PZT. Обнаруженный максимум находится в хорошем согласии с моделью, в рамках которой выражение для поперечного МЭ коэффициента по напряжению получено на основе совместного решения уравнений электростатики, магнитостатики и эластодинамики [179]. По модели коэффициент α_{31} зависит от величин объемных долей составляющих композит компонент, упругих констант и плотности ферромагнетика и пьезоэлектрика, магнитной проницаемости, а также пьезоэлектрического и пьезомагнитного коэффициентов:

$$\alpha_{31} = \frac{2^p d_{31}^m q_{11} \mu_{\text{eff}}^p s_{11} V (1-V) \text{tg}(kL/2)}{s_2 ({}^p d_{31}^2 - {}^p s_{11} {}^p \varepsilon_{33}) kL - 2^p d_{31}^2 V^m s_{11} \text{tg}(kL/2)}, \quad (5.6)$$

где ${}^p d_{31}$ и ${}^m q_{11}$ – пьезоэлектрический и пьезомагнитный коэффициенты соответственно; μ_{eff} – эффективная проницаемость пьезомагнитного слоя; $V = {}^p V / ({}^p V + {}^m V)$; ${}^m s$ и ${}^p s$ – компоненты тензора податливости магнетика и пьезоэлектрика соответственно; $k = \omega \sqrt{[{}^p \rho V + {}^m \rho (1-V)] [\frac{V}{{}^p s_{11}} + \frac{1-V}{{}^m s_{11}}]^{-1}}$; $\omega = 2\pi f$ – угловая частота; ${}^m \rho$ и ${}^p \rho$ – плотности ферромагнетика и пьезоэлектрика соответственно; L – длина слоистой структуры ферромагнетик-пьезоэлектрик; $s_2 = V {}^m s_{11} + (1-V) {}^p s_{11}$; ${}^p \varepsilon_{33}$ – компоненты тензора диэлектрической проницаемости пьезоэлектрика.

С увеличением h_{TDF} параметры d_{31} , q_{11} , μ_{eff} , s и ρ практически не изменяются, а объемная доля ферромагнитного порошка с эпоксидным клеем в композите проходит через максимум в соответствии с выражением $V(1-V)$, т.е. на зависимостях $\alpha_{31}(h_{\text{TDF}})$ на различных резонансных частотах должны наблюдаться пики.

5.1.3. Зависимости α_{31} от напряженности постоянного магнитного поля

На рис. 5.3 показаны зависимости α_{31} от H_{\pm} при напряженности измерительного магнитного поля 5 Э и различных частотах $f_{\text{мр}}$ для образца композита 0,3 TDF – 0,3 PZT.

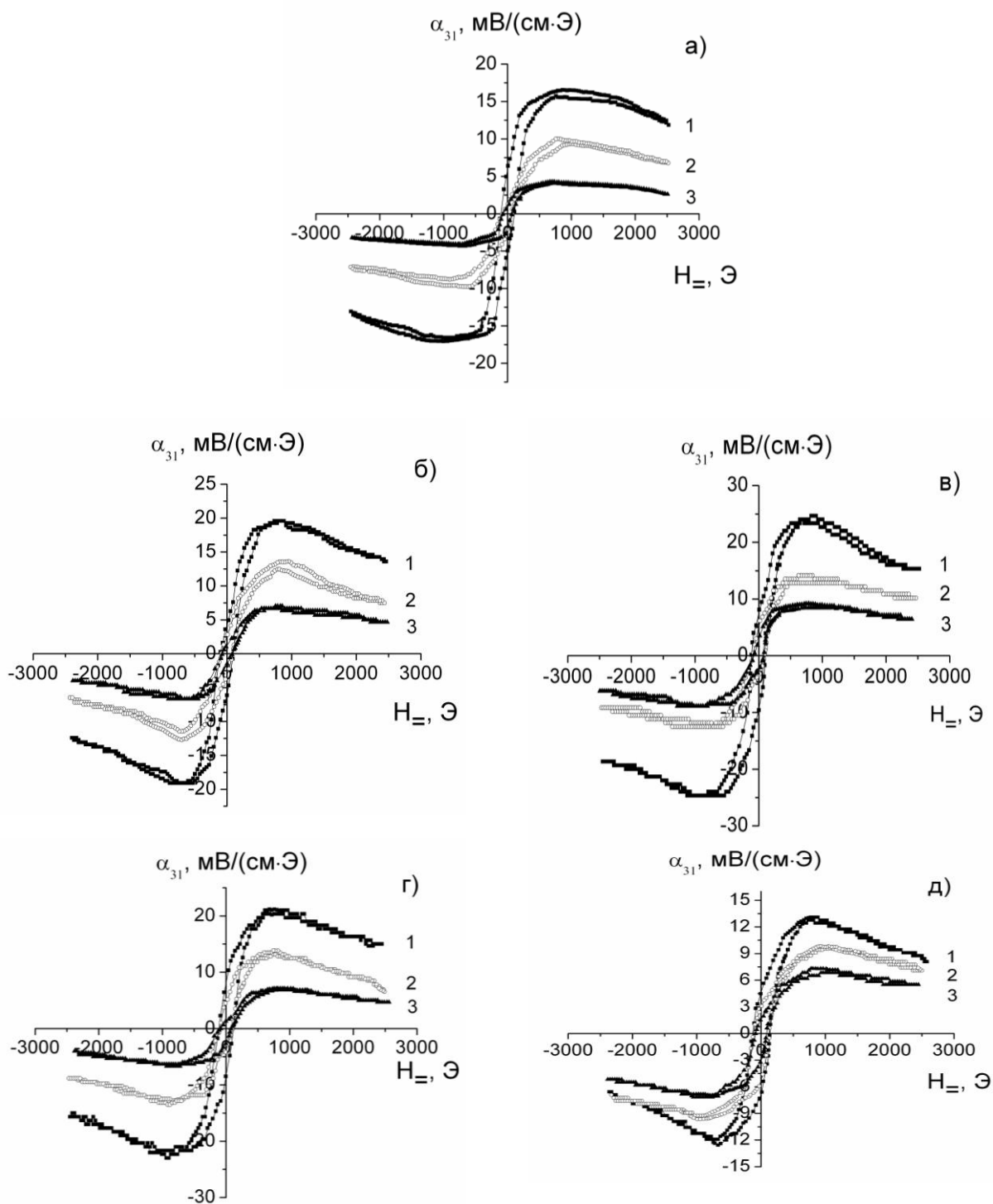


Рис. 5.3. Полевые зависимости α_{31} для композитов 0,3 TDF – 0,3 PZT (a); 0,6 TDF – 0,3 PZT (б); 0,9 TDF – 0,3 PZT (в); 1,2 TDF – 0,3 PZT (г) и 1,5 TDF – 0,3 PZT (д) при комнатной температуре и частотах f_{mp1} (1), f_{mp2} (2) и f_{mp3} (3).

Кривые, подобные кривым на рис. 5.3, а, наблюдались также для образцов с толщинами ферромагнитного слоя 0,6 (рис. 5.3, б); 0,9 (рис. 5.3, в); 1,2 (рис. 5.3, г) и 1,5 мм (рис. 5.3, д).

Установлены следующие особенности МЭ эффекта в изучаемых композитах:

1. Зависимости $\alpha_{31}(H_{\pm})$ на всех частотах $f_{\text{мр}}$ имеют максимумы при ~ 720 Э и объясняются видом зависимости $\lambda_{11}(H_{\pm})$ для ферромагнитного порошка с эпоксидным клеем [180].
2. При изменении направления постоянного магнитного поля на зависимости $\alpha_{31}(H_{\pm})$ появляется гистерезис, по всей вероятности, связанный с наличием дефектов в TDF.
3. Максимальная величина α_{31} в пике на кривой $\alpha_{31}(H_{\pm})$ уменьшается, когда резонансная частота изменяется от $f_{\text{мр1}}$ до $f_{\text{мр3}}$.
4. Ширина МЭ петли гистерезиса увеличивается с ростом толщины ферромагнитного слоя образцов композитов TDF – PZT при фиксированной частоте $f_{\text{мр}}$ (рис. 5.4). Предположительно это связывается с тем, что в толстом ферромагнитном слое общая площадь поверхности частиц TDF больше, чем в тонком слое, следовательно, на поверхности частиц содержится больше дефектов, которые закрепляют магнитные доменные стенки, приводя к увеличению потерь на магнитный гистерезис.

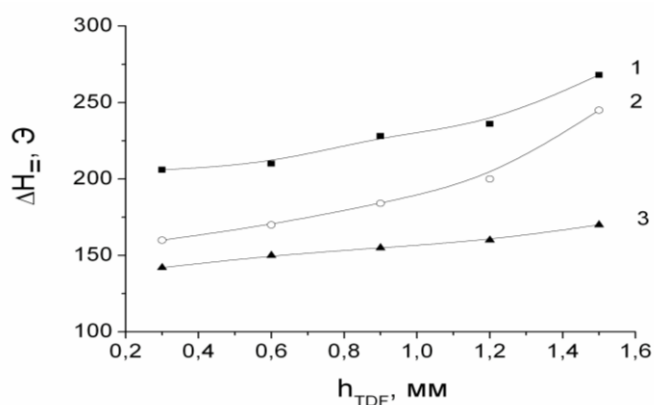


Рис. 5.4. Зависимости ширины петли МЭ гистерезиса ΔH_{\pm} от толщины магнитного слоя h_{TDF} для композитов TDF – PZT при $f_{\text{мр1}}$ (1), $f_{\text{мр2}}$ (2) и $f_{\text{мр3}}$ (3).

В пользу этого предположения говорит эксперимент по измерению магнитных петель гистерезиса ферромагнитной составляющей композитов различной толщины (рис. 5.5).

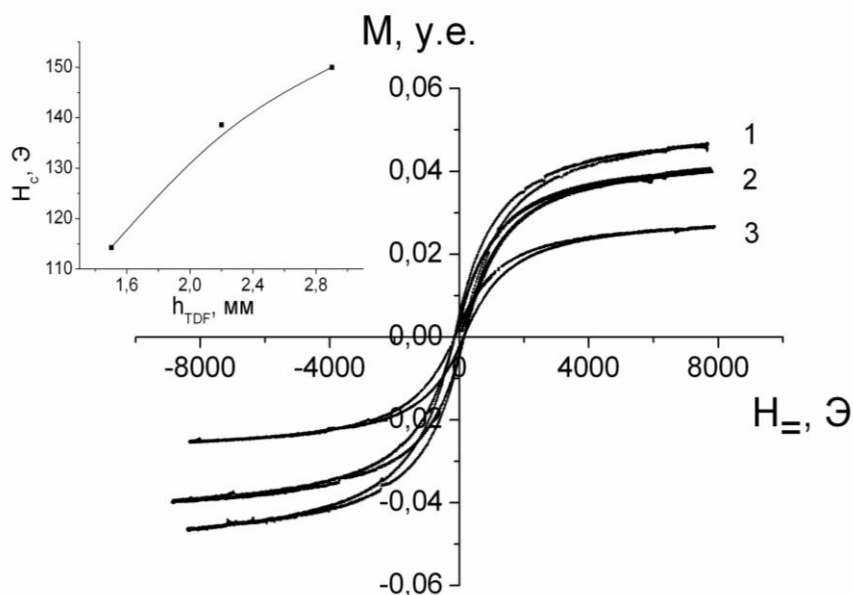


Рис. 5.5. Магнитные петли гистерезиса для ферромагнитной составляющей композитов TDF – PZT, образцы которой имеют разные толщины: 1 – 2,9 мм; 2 – 2,2 мм и 3 – 1,5 мм. Длина и ширина ферромагнитных образцов составляют 10 мм и 4 мм соответственно.

Выявлено, что с ростом толщины ферромагнитного слоя образцов величина коэрцитивного поля возрастает (см. вставку на рис. 5.5), свидетельствуя о росте числа дефектов, которые затрудняют движение магнитных доменных границ под действием приложенного переменного магнитного поля.

5.1.4. Зависимости α_{31} от температуры

Поскольку поперечный МЭ эффект в композитах TDF – PZT обусловлен цепочкой связей «магнитострикция - упругая деформация - пьезоэлектрический эффект», а коэффициент магнитострикции λ_{11} терфенола TDF [181] и пьезоэлектрический эффект в PZT [182] зависят от температуры, то можно предположить, что и величина α_{31} в композитах TDF – PZT будет из-

меняться с температурой. Результаты эксперимента, продемонстрированные на рис. 5.6, подтверждают это предположение.

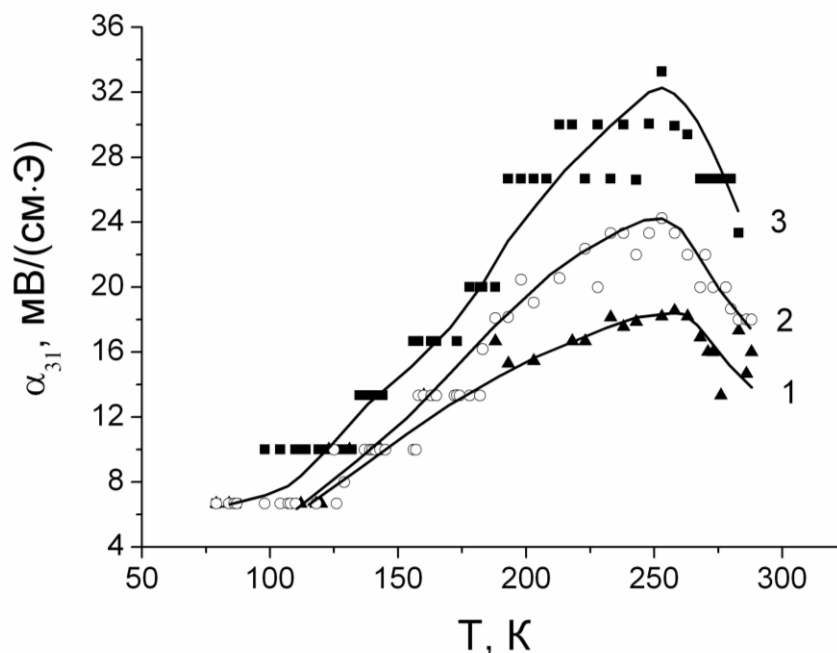


Рис. 5.6. Температурные зависимости коэффициента α_{31} при f_{mp1} для композитов 0,6 TDF – 0,3 PZT (1); 0,9 TDF – 0,3 PZT (2) и 1,2 TDF – 0,3 PZT (3).

Как следует из рисунка, вид зависимостей $\alpha_{31}(T)$ для композитов 0,6 TDF – 0,3 PZT; 0,9 TDF – 0,3 PZT и 1,2 TDF – 0,3 PZT качественно совпадает с видом температурной зависимости коэффициента продольной магнитострикции TDF [181], что дает основание связать природу обнаруженного пика $\alpha_{31}(T)$ при 253 К с особенностями магнитострикционных свойств TDF в композитах при изменении температуры.

Возможный вклад входящего в состав ферромагнитного слоя эпоксидного клея в природу пика $\alpha_{31}(T)$ может быть исключен, так как специально поставленный эксперимент на композите 0,6 TDF – 0,3 PZT, в котором эпоксидный клей в ферромагнитном слое был заменен силикатным клеем, обнаружил такой же пик при 253 К на зависимости $\alpha_{31}(T)$.

Отметим, что резонансная частота f_{mp1} , соответствующая пику 1 на зависимостях $\alpha_{31}(f_m)$, смещается вниз по частотной шкале с ростом температуры (рис. 5.7).

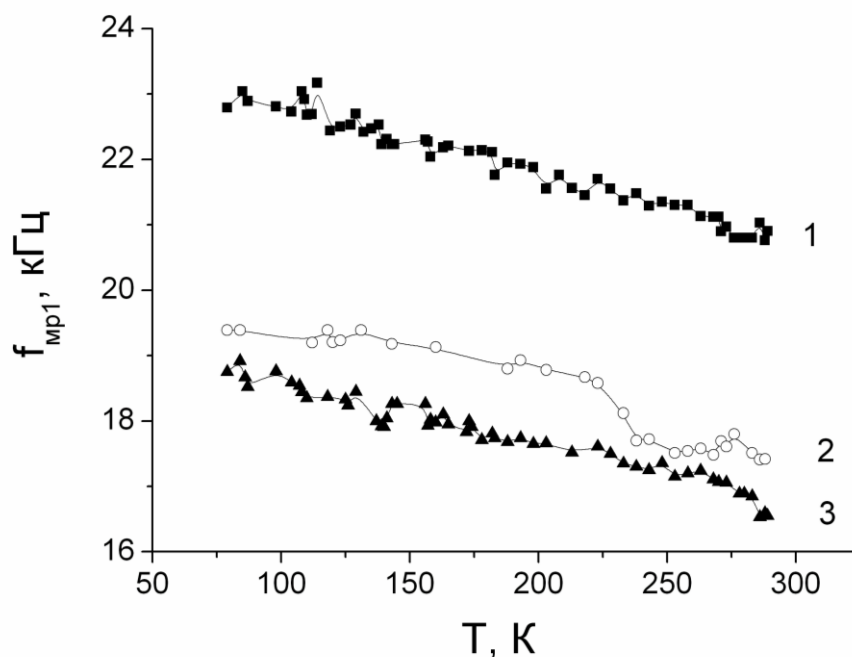


Рис. 5.7. Температурные зависимости резонансной частоты $f_{мп1}$ для композитов 1,2 TDF – 0,3 PZT (1); 0,6 TDF – 0,3 PZT (2) и 0,9 TDF – 0,3 PZT (3).

Такое смещение $f_{мп1}$ с температурой можно объяснить, используя формулу (5.2). Дело в том, что с температурой образец композита удлиняется незначительно ($\Delta L/L \sim 10^{-3}$ при 300 К), его плотность уменьшается также незначительно, а упругая податливость существенно возрастает, что приводит к росту знаменателя в используемой формуле, и, следовательно, к уменьшению величины $f_{мп1}$.

Таким образом, наилучшая эффективность МЭ взаимодействия, характеризующаяся $\alpha_{31} = 33,4$ мВ/(см·Э), проявляется при 253 К в композите 0,9 TDF – 0,3 PZT, помещенном в постоянное магнитное поле напряженностью 720 Э и переменное магнитное поле напряженностью 5 Э при резонансной частоте $f_{мп1} = 15,7$ кГц.

5.2. Исследование обратного магнитоэлектрического эффекта при разных условиях проведения эксперимента

Обратный МЭ эффект изучали по методике, описанной в Главе 2. Образец слоистого композита TDF – PZT подвергался воздействию переменного электрического поля E_3 , что в результате обратного пьезоэффекта вызывало деформацию пьезопластины $x_1 = d_{31}E_3$, которая из-за механической связи между слоями композита передавалась ферромагнитному слою TDF и приводила вследствие магнитоупругого эффекта к изменению намагниченности композита $M_1 = \lambda_{11}x_1$. Состояние намагниченности композита обнаруживалось путем измерения амплитуды напряжения U_m , индуцируемого в катушке индуктивности, внутрь которой помещался образец композита (рис. 5.8).

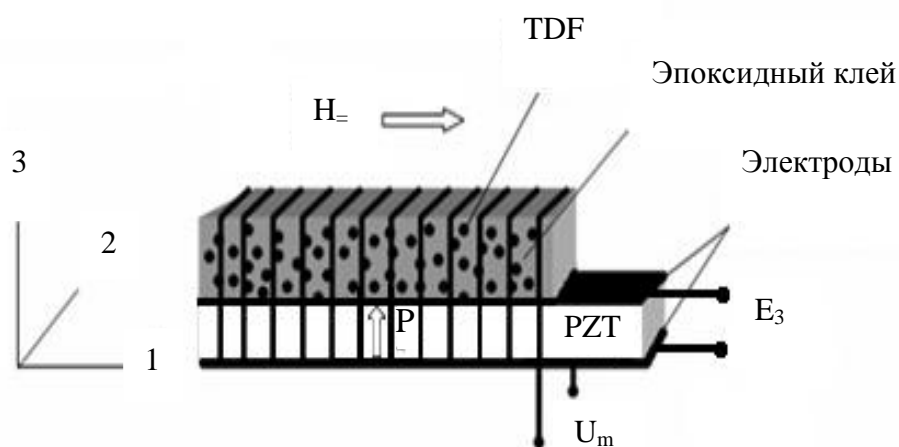


Рис. 5.8. Схема образца композита TDF – PZT и ориентация в нем постоянного магнитного поля H_- и поляризации P .

Для характеристики величины обратного МЭ эффекта использовался коэффициент обратного МЭ преобразования, определяемый по формуле [183].

$$\alpha_B = B_m/E = U_m/(ENS2\pi f) \text{ [Гс}\cdot\text{см/В]}, \quad (5.7)$$

$$E_3 = U/h_{PZT}, \quad (5.8)$$

где B_m – амплитудная величина магнитной индукции в ферромагнитном слое образца композита; N – число витков в катушке индуктивности; S – площадь поперечного сечения ферромагнитного слоя композита TDF – PZT; f – частота переменного электрического поля; U – напряжение, прикладываемое к обкладкам пьезоэлектрического слоя и h_{PZT} – толщина пьезоэлектрического слоя.

5.2.1. Зависимости α_B от частоты электрического поля и определение типа резонансных колебаний композитных образцов

Зависимости коэффициента α_B от частоты электрического поля f_3 при комнатной температуре для композитов TDF – PZT в электрическом поле напряженностью 133,3 В/см и постоянном магнитном поле напряженностью 2,5 кЭ представлены на рис. 5.9.

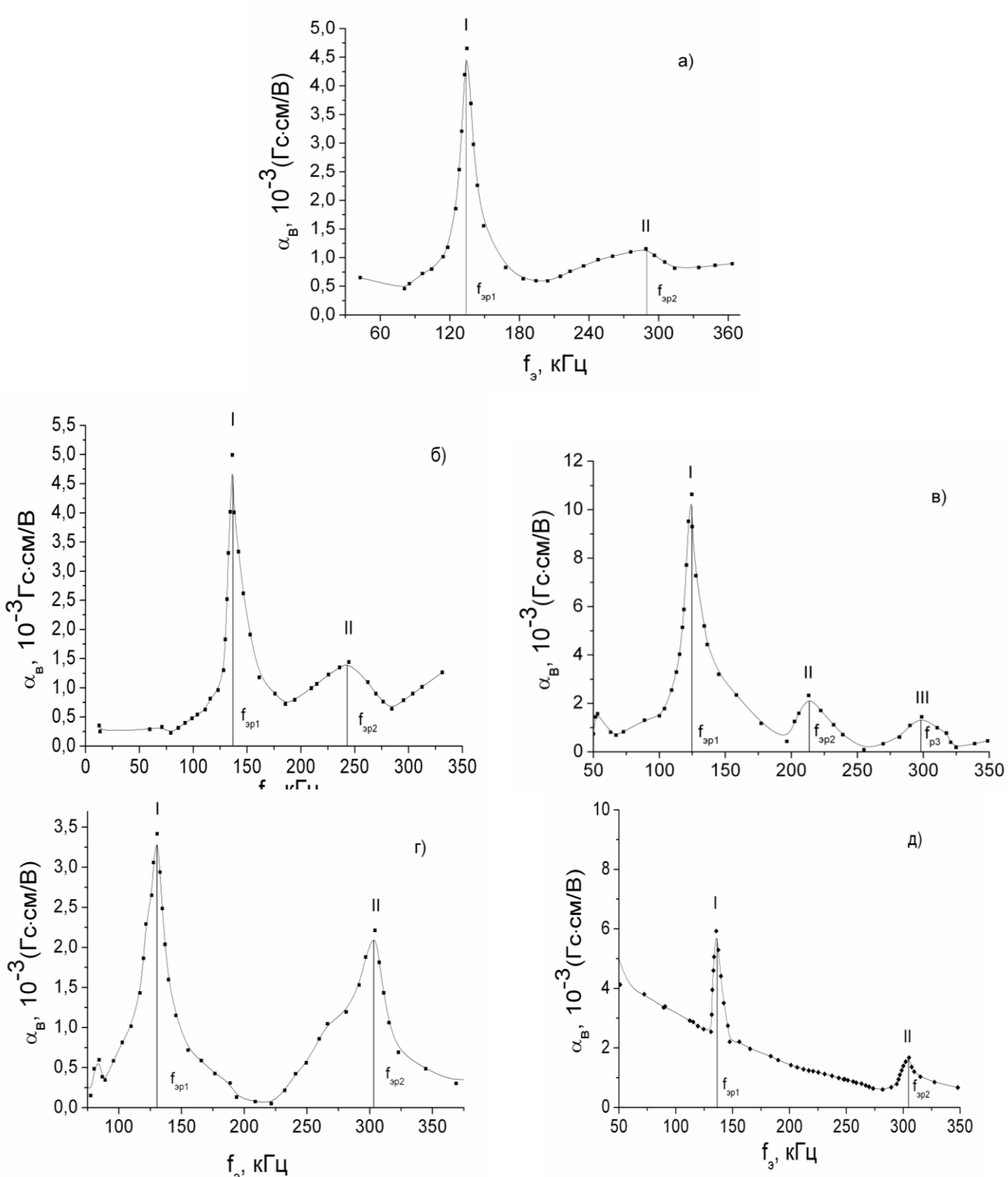


Рис. 5.9. Частотные зависимости α_B для композитов 0,3 TDF – 0,3 PZT (a); 0,6 TDF – 0,3 PZT (б); 0,9 TDF – 0,3 PZT (в); 1,2 TDF – 0,3 PZT (г) и 1,5 TDF – 0,3 PZT (д).

На резонансных частотах $f_{\text{эп1}}$, $f_{\text{эп2}}$ и $f_{\text{эп3}}$ происходит существенное возрастание $\alpha_{\text{В}}$ соответственно до $\alpha_{\text{В(1)}}$, $\alpha_{\text{В(2)}}$ и $\alpha_{\text{В(3)}}$, так как связано с резким увеличением деформаций в образцах композитов при возбуждении в них резонансных колебаний. Величины $f_{\text{эп1}}$, $f_{\text{эп2}}$, $f_{\text{эп3}}$, $\alpha_{\text{В(1)}}$, $\alpha_{\text{В(2)}}$ и $\alpha_{\text{В(3)}}$ представлены в табл. 5.2.

Табл. 5.2. Резонансные частоты образцов композитов TDF – PZT и соответствующие им коэффициенты обратного МЭ преобразования.

Композит	$f_{\text{эп1}}$, кГц	$\alpha_{\text{В(1)}}, 10^{-3}$ Гс·см/В при $H_{-} =$ 2,5кЭ	$f_{\text{эп2}}$, кГц	$\alpha_{\text{В(2)}}, 10^{-3}$ Гс·см/В при $H_{-} =$ 2,5кЭ	$f_{\text{эп3}}$, кГц	$\alpha_{\text{В(3)}}, 10^{-3}$ Гс·см/В при $H_{-} =$ 2,5кЭ
0,3 TDF – 0,3 PZT	133,3	4,6	289,1	1,2	–	–
0,6 TDF – 0,3 PZT	136,5	5,0	244,4	1,4	–	–
0,9 TDF – 0,3 PZT	124,4	10,6	213,0	2,2	298,1	1,3
1,2 TDF – 0,3 PZT	130,4	3,4	303,1	2,1	–	–
1,5 TDF – 0,3 PZT	135,6	2,2	303,9	1,5	–	–

Расчет резонансных частот по формулам (5.2) и (5.3) показал, что $f_{\text{эп1}}$ соответствует резонансной частоте первой гармоники продольных колебаний по длине образца, $f_{\text{эп2}}$ соответствует резонансной частоте третьей гармоники изгибных колебаний по длине образца, а $f_{\text{эп3}}$ для образца композита 0,9 TDF – 0,3 PZT соответствует резонансной частоте второй гармоники продольных колебаний по длине образца (рис. 5.10) [184, 185].

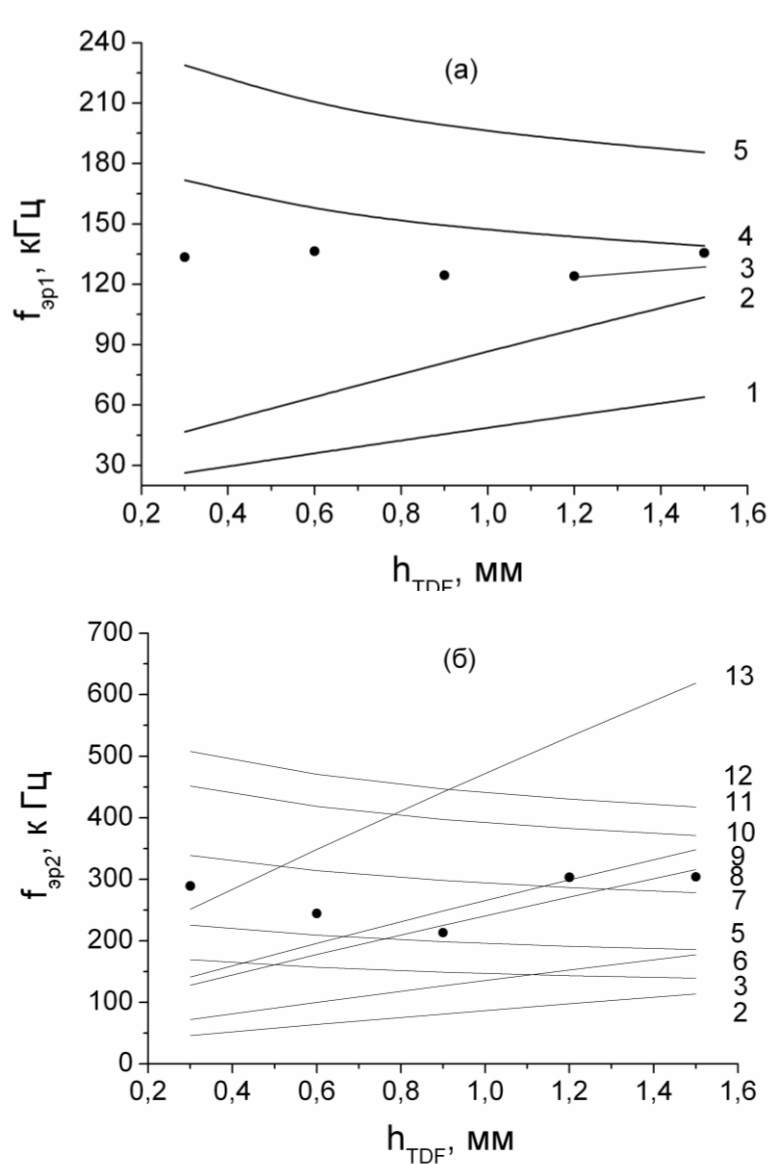


Рис. 5.10. Резонансные частоты изгибных и продольных колебаний образцов композитов TDF – PZT в зависимости от толщины ферромагнитного слоя. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет. 1, 6 и 10 – резонансные частоты соответственно первой, второй и третьей гармоник изгибных колебаний по длине образца; 2, 9 и 13 – резонансные частоты соответственно первой, второй и третьей гармоник изгибных колебаний по ширине образца; 3 и 8 – резонансные частоты, отвечающие соответственно пикам I и II на зависимости $\alpha_B(f_3)$; 4, 7 и 12 – резонансные частоты соответственно первой, второй и третьей гармоник продольных колебаний по длине образца; 5 и 11 – резонансные частоты соответственно первой и второй гармоник продольных колебаний по ширине образца.

5.2.2. Зависимости α_B от толщины слоя $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$

Из табл. 5.2 видно, что на частотах $f_{\text{эп1}}$, $f_{\text{эп2}}$ и $f_{\text{эп3}}$ коэффициент α_B в зависимости от толщины ферромагнитного слоя h_{TDF} проходит через пик, причем максимальное значение α_B соответствует композиту 0,9 TDF – 0,3 PZT. Наличие пиков на зависимостях $\alpha_B(h_{\text{TDF}})$ при различных резонансных частотах можно объяснить в рамках модели, описанной в работе [179]. Чтобы получить МЭ коэффициенты для двухслойных композитов ферромагнетик-пьезоэлектрик на резонансных частотах, в [179] решалось уравнение движения среды, принимая во внимание магнитостатические и электростатические уравнения, уравнения состояния, закон Гука и граничные условия. Магнито-электрические коэффициенты оцениваются с использованием начальных параметров материалов композита (пьезомагнитный и пьезоэлектрический коэффициенты, упругие константы и пр.). Согласно модели, коэффициент α_B зависит от величин объемной доли составляющих композит компонент, упругих констант s и плотности ρ ферромагнетика и пьезоэлектрика, пьезомагнитного коэффициента q_{11} , а также пьезоэлектрического коэффициента d_{31} :

$$\alpha_B = \frac{2V(1-V)^m q_{11}^p d_{31} \operatorname{tg}(kL/2)}{k[V^m s_{11} + (1-V)^p s_{11}]}, \quad (5.9)$$

где $V = \frac{\rho^p V + \rho^m V}{\rho^p V + \rho^m V}$, $k = \omega \sqrt{[\rho^p V + \rho^m (1-V)] \left[\frac{V}{\rho^p s_{11}} + \frac{1-V}{\rho^m s_{11}} \right]^{-1}}$, L – длина слоистой структуры ферромагнетик-пьезоэлектрик и $\omega_y = 2\pi f_y$ – угловая частота переменного электрического поля.

С увеличением h_{TDF} параметры s , ρ , q_{11} и d_{31} практически не изменяются, а объемная доля ферромагнитного порошка с эпоксидным клеем в композите проходит через максимум в соответствии с выражением $V(1-V)$, т.е. на зави-

симостях $\alpha_B(h_{\text{TDF}})$ на различных резонансных частотах должны наблюдаться пики [184, 185].

5.2.3. Зависимости α_B от напряженности переменного электрического поля и напряженности постоянного магнитного поля

Электрическим полем разной напряженности E_3 вследствие обратного пьезоэффекта в образцах композитов TDF – PZT можно управлять величиной деформации слоя PZT, которая растет с напряженностью электрического поля. Большие деформации слоя PZT в силу механической связи между пьезоэлектрическими и ферромагнитными слоями создают большие деформации ферромагнитного слоя, которые благодаря магнитоупругому эффекту вызывают большие изменения намагниченности и, следовательно, изменения величины B_m ферромагнитного слоя (рис. 5.11).

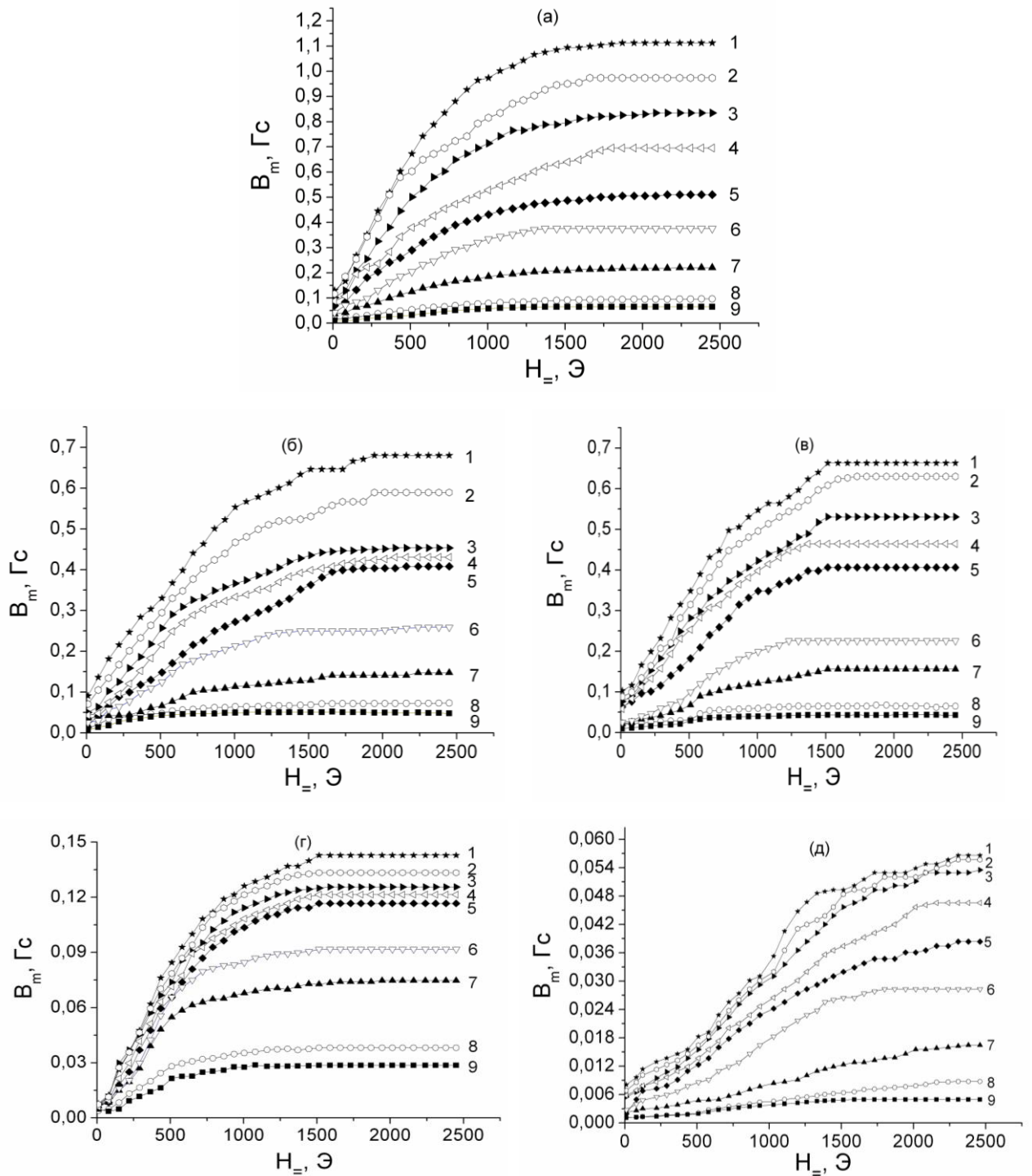


Рис. 5.11. Зависимости $B_m(H_{\pm})$ при резонансной частоте $f_{\text{рп1}}$ и комнатной температуре для композитов 0,3 TDF – 0,3 PZT (а); 0,6 TDF – 0,3 PZT (б); 0,9 TDF – 0,3 PZT (в); 1,2 TDF – 0,3 PZT (г) и 1,5 TDF – 0,3 PZT (д), образцы которых помещены в переменное электрическое поле различной напряженности E_3 , В/см: 1 – 266,7; 2 – 233,3; 3 – 200; 4 – 166,7; 5 – 133,3; 6 – 99,9; 7 – 66,7; 8 – 33,3 и 9 – 16,7.

Кроме того, на рисунке имеет место рост B_m с напряженностью H_- . Причиной такого роста служит перестройка доменной структуры в ферромагнитном слое, так как при увеличении H_- все большее число доменов в ферромагнитном слое выстраивается по направлению магнитного поля. При этом увеличивается намагниченность ферромагнитного слоя, а значит, возрастает B_m .

Если для всех изученных композитов перестроить зависимости $B_m(H_-)$ при различных E_3 (рис. 5.11) в координатах $B_m(E_3)$ при $H_- = 510$ Э, то можно видеть, что с ростом E_3 происходит увеличение B_m тем большее, чем меньше толщина ферромагнитного слоя образца композита (рис. 5.12).

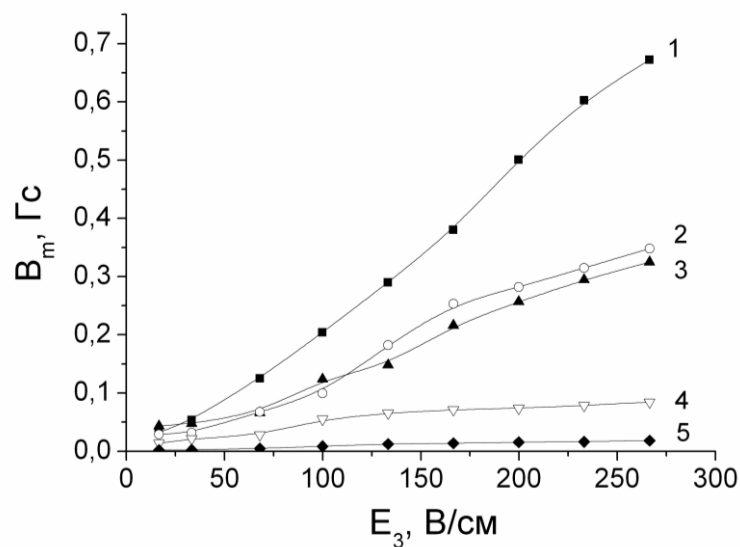


Рис. 5.12. Зависимости $B_m(E_3)$ при комнатной температуре для композитов 0,3 TDF – 0,3 PZT (1); 0,6 TDF – 0,3 PZT (2); 0,9 TDF – 0,3 PZT (3); 1,2 TDF – 0,3 PZT (4) и 1,5 TDF – 0,3 PZT (5).

По всей вероятности, это обусловлено тем, что в тонком ферромагнитном слое общая площадь поверхности гранул TDF меньше, чем в толстом слое, тогда на поверхности гранул будет меньше дефектов, которые являются стопорами при движении магнитных доменных стенок. В таком случае при одной величине E_m изменения намагниченности и, соответственно, величины B_m в тонком ферромагнитном слое должны быть больше, чем в толстом ферромагнитном слое. Это предположение подтверждается экспериментом по

измерению кривых намагничивания, проведенным на ферромагнитных образцах различной толщины (рис. 5.5) [184, 185].

5.2.4. Зависимости α_B от среднего размера гранул $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$

Так как обратный МЭ эффект в слоистых композитах TDF – PZT возникает благодаря передаче деформаций от пьезоэлектрического слоя к ферромагнитному слою, а эффективность передачи деформаций зависит от размеров гранул в ферромагнитных и пьезоэлектрических слоях, следовательно, размеры гранул в ферромагнитных слоях могут сказываться на величине параметра α_B . Такие соображения находят свое обоснование в эксперименте (рис. 5.13).

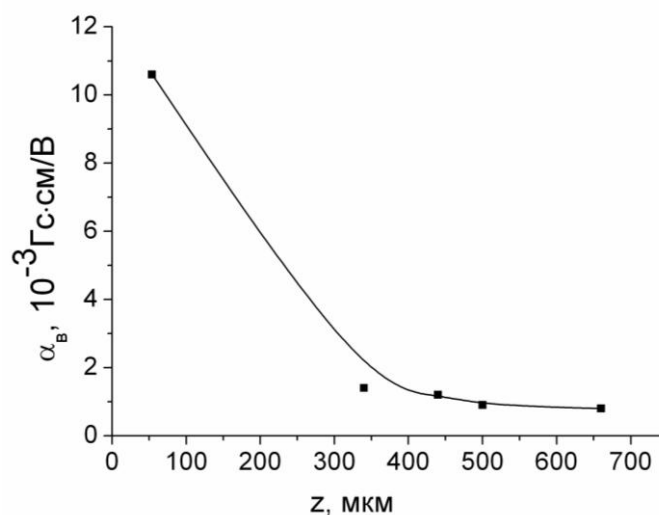


Рис. 5.13. Зависимость коэффициента α_B от среднего размера гранул в ферромагнитном слое при $H_{\pm} = 2,5$ кЭ и частоте $f_{\text{зр1}}$ для композита 0,9 TDF – 0,3 PZT.

Увеличение α_B при уменьшении среднего размера гранул z в ферромагнитном слое от 660 до 54 мкм (рис. 5.13) обусловлено увеличением общей площади соприкосновения между гранулами и, соответственно, более эффективной передачей деформаций в ферромагнитном слое. Максимальная вели-

чина $\alpha_B = 10,6 \cdot 10^{-3}$ Гс·см/В обнаружена для композита 0,9 TDF – 0,3 PZT с $z = 54$ мкм.

Отметим, что максимум на зависимости $\alpha_B(h_{TDF})$ не смещается по шкале h_{TDF} , когда изменяется средний размер гранул в ферромагнитном слое (рис. 5.14).

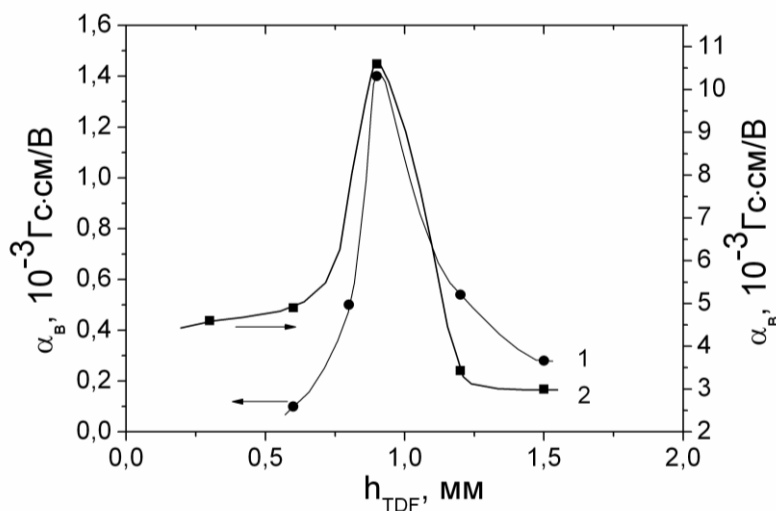


Рис. 5.14. Зависимости α_B от h_{TDF} при напряженности $H_{\pm} = 2,5$ кЭ, частоте $f_{\text{эр1}}$ и комнатной температуре для композитов TDF – PZT с различным средним размером гранул в ферромагнитном слое: 1 – 54 и 2 – 340 мкм.

По-видимому, это связано с тем, что объемная доля фаз композитов с различным средним размером гранул в ферромагнитных слоях одинаковая [184, 185].

5.2.5. Зависимости α_B от температуры

Обратный МЭ эффект определяется цепочкой связей «пьезоэлектрический эффект – упругая деформация – магнитострикция», в которой пьезоэлектрические, упругие и магнитострикционные коэффициенты зависят от температуры, поэтому температура должна влиять на коэффициент α_B . В связи с этим в работе были проведены эксперименты по установлению зависимости $\alpha_B(T)$ для композитов TDF – PZT (рис. 5.15).

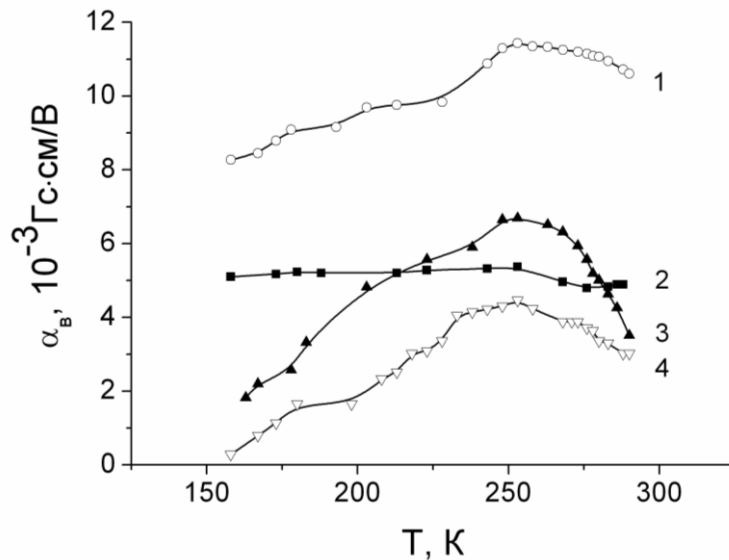


Рис. 5.15. Температурные зависимости α_B при постоянном магнитном поле напряженностью 2,5 кЭ, электрическом поле напряженностью 133,3 В/см и резонансной частоте $f_{\text{эп1}}$ для композитов 0,9 TDF – 0,3 PZT (1); 0,6 TDF – 0,3 PZT (2); 1,2 TDF – 0,3 PZT (3) и 1,5 TDF – 0,3 PZT (4).

Как видно на рисунке, в интервале температур 158-290 К для всех композитов коэффициент α_B при 253 К проходит через пик. Наибольшая величина α_B достигнута для композита 0,9 TDF – 0,3 PZT и составляет $11,4 \cdot 10^{-3}$ Гс·см/В. Кривые $\alpha_B(T)$ качественно повторяют кривую продольной магнитострикции как функции температуры [181], свидетельствуя о связи природы обнаруженного пика с особенностями изменения с температурой магнитострикционных свойств ферромагнитной компоненты композитов.

Итак, среди всех композитов TDF – PZT наибольшим коэффициентом $\alpha_B = 11,4 \cdot 10^{-3}$ Гс·см/В обладает композит 0,9 TDF – 0,3 PZT со средним размером гранул TDF в ферромагнитном слое 54 мкм в постоянном магнитном поле напряженностью 2,5 кЭ, электрическом поле напряженностью 133,3 В/см, на резонансной частоте 124,4 кГц и при температуре 253 К [184, 185].

Основные результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [184, 185].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Тонкопленочные нанокompозиты $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ были получены ионно-лучевым распылением составной мишени на ситалловую подложку, а двухслойные композиты $\text{TDF} - \text{PZT}$ создавались путем нанесения ферромагнитных слоев разной толщины, состоящих из тщательно перемешанного ферромагнитного порошка TDF с эпоксидным компаундом, на предварительно поляризованные в промышленных условиях пьезокерамические пластины PZT . Достоинством образцов, полученных вторым методом, является получение более прочных ферромагнитных слоев с меньшими потерями на вихревые токи по сравнению с чистым сплавом TDF , не требующими склейки с пластинами PZT .

2. Обнаружено, что в тонкопленочных наногранулированных композитах $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ с составами ниже порога перколяции ($x_c = 35$ ат.%) происходит последовательная смена механизмов электропроводности при изменении температуры: прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по Мотту в интервале температур от 77 до 188 К сменяется неупругим резонансным туннелированием электронов между соседними наногранулами в интервале температур от 188 до 287 К, далее при температурах от 287 до 299 К происходит прыжковая проводимость электронов между соседними локализованными состояниями и в интервале температур от 299 до 375 К – зонная проводимость, обусловленная тепловой генерацией электронов с примесных уровней в зону проводимости. В отличие от нанокompозитов в двухслойных композитах $\text{TDF} - \text{PZT}$ в широком интервале выше комнатной температуры осуществляется примесная электронная проводимость.

3. Экспериментально установлено, что тонкопленочные композиты $(x) \text{Ni} - (1-x) \text{PZT}$ доперколяционных составов обладают отрицательным магнитосопротивлением в постоянном магнитном поле, изменяющимся от 24 до 8000 Э. Величина магнитосопротивления в зависимости от содержания Ni

проходит через максимум при концентрации, близкой к порогу перколяции, и существенно увеличивается при понижении температуры. Установленные особенности изменения электрического сопротивления в постоянном магнитном поле объясняются в рамках модели спин-зависимого туннелирования поляризованных электронов через диэлектрическую прослойку PZT между соседними ферромагнитными наногранулами Ni.

4. На полевых зависимостях поперечного МЭ коэффициента по напряжению α_{31} для двухслойных композитов TDF – PZT при напряженности постоянного магнитного поля $H_- = 720$ Э обнаружен максимум, который объясняется видом зависимости коэффициента продольной магнитострикции λ_{11} от H_- для TDF. Кривые $\alpha_{31}(H_-)$, снятые при увеличении H_- от нуля до максимального значения и при последующем уменьшении поля до нуля, не совпадают. Наблюдаемый МЭ гистерезис связан с наличием в слое TDF дефектов структуры и их взаимодействием с доменными границами.

5. Для определения типа колебаний, возбуждаемых в образцах композитов TDF – PZT на резонансных частотах при прямом и обратном МЭ эффекте, был проведен расчет резонансных частот при изгибных и продольных колебаниях. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных зависимостей резонансных частот колебаний образцов от толщины ферромагнитного слоя позволило идентифицировать основные типы резонансов при изгибных и продольных колебаниях по длине и ширине образца, а также некоторые высшие гармоники колебаний.

6. Экспериментально обнаружено, что величина обратного МЭ коэффициента α_B в композитах TDF – PZT зависит от размера гранул TDF в ферромагнитном слое и принимает максимальное значение $10,6 \cdot 10^{-3}$ Гс·см/В при комнатной температуре в образце композита 0,9 TDF – 0,3 PZT с самым малым средним размером гранул 54 мкм. Это обстоятельство связано с более эффективной передачей деформаций через эпоксидный компаунд в ферромагнитном слое, так как при этом увеличивается общая площадь соприкос-

новения гранул с компаундом. Установлено, что средний размер гранул TDF не оказывает влияния на положение пика на зависимости $\alpha_B(h_{TDF})$.

7. Установлено, что при изменении частоты и напряженности переменного электрического поля E_3 изменение напряжения, наводимого в катушке индуктивности, намотанной вокруг образца композита TDF – PZT, обусловлено изменением намагниченности TDF в результате эффекта Виллари, а не изменением амплитуды и/или частоты колебаний образца в катушке индуктивности. Для всех композитов TDF – PZT при различных величинах напряженности электрического поля E_3 коэффициент обратного МЭ преобразования α_B достигает максимальных значений при значениях H_- , превышающих значение магнитного поля насыщения. Вместе с этим, величина МЭ отклика тем больше, чем больше величина E_3 . Полученные результаты объясняются на основе представлений о воздействии механических деформаций, создаваемых слоем PZT, на доменную структуру ферромагнитного слоя.

8. Коэффициенты α_{31} и α_B зависят от толщины ферромагнитного слоя образцов композитов TDF – PZT и принимают максимальные значения на частотах электромеханического резонанса для образца композита 0,9 TDF – 0,3 PZT. При комнатной температуре для образца 0,9 TDF – 0,3 PZT коэффициент $\alpha_{31} = 23,3$ мВ/(см·Э) при $H_+ = 5$ Э, $H_- = 720$ Э и частоте изгибных колебаний по длине образца $f_{мп1} = 15,7$ кГц, в то время как коэффициент α_B составляет $10,6 \cdot 10^{-3}$ Гс·см/В при $E_3 = 133,3$ В/см, $H_- = 2,5$ кЭ и частоте продольных колебаний по длине образца $f_{эп1} = 124,4$ кГц. Установленные закономерности обсуждаются в рамках модели эффективных параметров гетерогенной среды.

9. Максимальные величины α_{31} и α_B в интервале температур от 79 до 290 К для всех композитов TDF – PZT обнаружены при температуре 253 К, соответствующей максимуму на температурной зависимости продольной магнитострикции TDF. Наилучшим образом прямой МЭ эффект с $\alpha_{31} = 33,3$ мВ/(см·Э) проявляется при 253 К для образца композита 0,9 TDF – 0,3 PZT в

постоянном магнитном поле напряженностью 720 Э, переменном магнитном поле напряженностью 5 Э и на частоте $f_{\text{мп1}} = 15,7$ кГц, а обратный МЭ эффект с $\alpha_{\text{В}} = 11,4 \cdot 10^{-3}$ Гс·см/В – при 253 К для образца композита 0,9 TDF – 0,3 PZT в электрическом поле напряженностью 133,3 В/см, постоянном магнитном поле напряженностью 2,5 кЭ и на частоте $f_{\text{эп1}} = 124,4$ кГц.

Прежде всего, автор выражает глубокую признательность своему **дорогому отцу**, который не дожил до настоящего времени, но успел внести существенный вклад в становление автора как личности. Автор не менее признателен своей дорогой **матери, братьям и сестрам** в Ираке за моральную поддержку, которая чувствовалась на огромном расстоянии, а также **жене и детям** за помощь, понимание и терпение, которые они ему оказали и проявляли во время написания диссертации.

Автор сердечно благодарен своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Воронежского государственного технического университета **Гридневу Станиславу Александровичу** за предложенную тему исследования и постоянное внимание к настоящей работе; заведующему кафедрой физики твердого тела Воронежского государственного технического университета, доктору физико-математических наук, профессору **Калинину Юрию Егоровичу** за конструктивные замечания по работе; кандидату физико-математических наук Воронежского государственного технического университета **Калгину Александру Владимировичу** за ценные советы при постановке экспериментов и их обсуждение; инженеру Воронежского государственного технического университета **Каширина Максиму Александровичу** за получение нанокompозитов и совместное проведение исследований по изучению механизмов проводимости и магниторезистивного эффекта; кандидату физико-математических наук Военного учебно-научного центра ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» **Григорьеву Евгению Сергеевичу** за помощь при исследовании магнитоэлектрических свойств двухслойных микрокомпозитов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников и др.; под ред. С.А. Гриднева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 352 с.
- 2 Калгин А.В. Магнитоэлектрический эффект: история, современное состояние исследований и перспективы применения / А.В. Калгин, Е.С. Григорьев, З.Х. Граби // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – Вып. 3. – Ч. 2. – С. 49 – 63.
- 3 Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38. – P. 123 – 152.
- 4 Ma Jing. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films/ Jing Ma, Jiamian Hu, Zheng Li et al // Adv. Mater. –2011. – V. 23. – P. 1062 – 1087.
- 5 Nan Ce-Wen. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions / Ce-Wen Nan, M.I. Bichurin, Shuxiang Dong et al // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103. – P. 031101 – 35.
- 6 Rahul C. Kambale. Current status of magnetoelectric composite thin / thick films / Kambale Rahul C., Dae-Yong Jeong, Jungho Ryu. // Advances in Condensed Matter Physics, – 2012. – Article ID824643, 15 pages, doi:10.1155/2012/824643.
- 7 Барьяхтар В.Г. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь. Том 1/под ред. В.Г. Барьяхтара. – Киев: Наукова думка, 1996. – 652 с.
- 8 Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
- 9 Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К. Кирина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
- 10 Шалимова К.В. Физика полупроводников. / К.В. Шалимова – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.

- 11 Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников. / В.Л. Бонч-Бруевич, Калашников С.Г. – М.: Наука, 1977. – 672 с.
- 12 Зеегер К. Физика полупроводников. / К. Зеегер – М.: Мир, 1977. – 615 с.
- 13 Bercowitz A.E. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu–Co alloys / A.E. Bercowitz, Mitchell J.R., Carey M.J. // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V.68. – P. 3745–3748.
- 14 Chien C.L. Giant magneto-transport phenomena in granular magnetic systems / C.L. Chien // *Mater. Sci. & Eng.* – 1995. – V. B31. – P. 127–131.
- 15 Xiao G., magnetoresistance and anomalous Hall effect in Co-Ag and Fe-Cu, Ag, Au, Pt granular alloys / G. Xiao, Wang Q., Xiong P. // *IEEE Trans. Magn.*, – 1993. – V. 29. – No 6. – P. 2694–2699.
- 16 Xu C., field dependence of giant magnetoresistance of AuFe alloys at low temperature / C. Xu, Li Z.-Y. // *JMMM*, 1999. – V. 206. – P. 113–117.
- 17 Sato H. Field dependence of transport properties correlated with the giant magnetoresistance / H. Sato // *Mater. Sci. & Eng.*, – 1995. – V. B31. – P. 101-109.
- 18 Gittleman J.L. Magnetic properties of granular nickel films / J.L. Gittleman, Goldstain Y., Borowski S. // *Phys. Rev. B*, – 1972. – V.B5. – P. 3609-3621.
- 19 Helman J.S. Tunneling of spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films / J.S. Helman, Abeles B. // *Phys. Rev. Lett.*, – 1976. – V. 37. № 21. – P. 1429–1433.
- 20 Sheng P. Hopping conductivity in granular metals / P. Sheng, Abeles B., Arie Y. // *Phys. Rev. Lett.*, – 1973. – V. 31. – № 1. – P. 44–47.
- 21 Копытин М.Н. Электроперенос и магнитотранспортные свойства гранулированных нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ в сильных электрических полях: дис. канд. физ.– мат. наук: 01.04.07 / Копытин Михаил Николаевич. – Воронеж, 2006. – 162 с.

22 Abeles B. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, Sheng P., Coutts M.D., et al // *Advanced in Physics*. – 1975. – V. 24. – P. 407 – 461.

23 Kodama R.H. Magnetic nanoparticles / R.H. Kodama // *JMMM*. – 1999. – V. 200. – P. 359 – 372.

24 De Heer Walt A., Milani P., Chtelain A. Spin relaxation in small free iron clusters / Walt A. De Heer, Milani P., Chtelain A. // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 65. № 4. – P. 488 – 491.

25 Кимель А.В. Магнитооптическое исследование гранулированных пленок оксида кремния с ферромагнитными частицами CoNbTa / А.В. Кимель, Р.В. Писарев, А.А. Ржевский // *ФТТ*. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С.269 – 272.

26 Панфиленок А.С., Колебания туннельного магнитосопротивления в структуре ферромагнетик – диэлектрик – ферромагнетик / А.С. Панфиленок, А.Л. Данилюк, В.Е. Борисенко // *ЖТФ*. – 2008. – Т.78. – №4. – С.89-94.

27 Ацаркин В.А. Резонансное магнитосопротивление в окрестности фазового перехода / В.А. Ацаркин, В.В. Демидов // *ЖЭТФ*. – 2013. – Т. 143. – №1. – С. 109 – 115.

28 Itoh H. Theory of tunnel magnetoresistance and spin filter effect in magnetic tunnel junctions / H. Itoh // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – P. 1228–1233.

29 Nogi Y. Preparation and magnetotransport properties of MgO-barrier-based magnetic double tunnel junctions including nonmagnetic nanoparticles / Y. Nogi, Wang H., Ernult F. et al // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – P. 1242 – 1246.

30 Jiang L. Tunnel Magnetoresistance of 1056% at Room Temperature in MgO Based Double Barrier Magnetic Tunnel Junction / L. Jiang, Naganuma H., Oogane M. et al // *Applied Physics Express*. – 2009. – V. 2. – P. 083002.

31 De Teresa J.M. Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions / J.M. De Teresa, Barthelemy A., Fert A., et al // Science. – 1999. – V. 286.(5439) – P. 507 – 509.

32 Bowen M. Cornet Large magnetoresistance in FeCo/MgO/Fe(001) epitaxial tunnel junctions on GaAs(001) / M. Bowen V. Cros F., Petroff A. et al // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 79. – P. 1655.

33 Moodera J.S. Quantum well states in Spin-Dependent Tunnel structures / J.S. Moodera, Nowak J., Kinder L.R. et al // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V.83. – P. 3029.

34 Sun J.J. Dependence of tunneling magnetoresistance on ferromagnetic electrode thickness of a Cu layer inserted at the Al₂O₃/CoFe interface / J.J. Sun, P.P. Freitas // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – P. 3264 – 5266.

35 Yassa S. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions / S. Yassa, T. Nagahama, A. Fukushima. et al // Nature Mater. – 2004. – V. 3. – P. 868 – 871.

36 Parkin S.S.P. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers / S.S.P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchule. Et al // Nature mater. – 2004. – V. 3. – P. 862.

37 Butler W.H. Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches / W.H. Butler, S.H. Zhang, T.C. Schulthess. et al // Phys. Rev. B. – 2001. V. 63. – P. 054416.

38 Mathon J. Tight-binding theory of tunneling giant magnetoresistance / J. Mathon // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – P. 11810.

39 Mathon J. Coupled cluster treatment of an interpolating triangle-kagome antiferromagnet / J. Mathon A. Umerski // Phys. Rev. B. 2001. – V. – P. 220403 (R).

40 Jonkers P.A.E. Current perpendicular to plan giant magnetoresistance and tunneling magnetoresistance treated with unified model / P.A.E. Jonkers // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – P. 144444.

41 Mathon J. Theory of resonant tunneling in an epitaxial Fe/Au/MgO/Au/Fe(001) junction / J. Mathon A. Umerski // Phys. Rev.B. – 2005. V. 71. – P. 220421(R).

42 Silva H.G. Matrix description of magnetotransport in perfect multilayered structures / H.G. Silva Y.G. Pogorelov // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V.42. – P. 195003 – 195010.

43 Julliere M. Tunneling between ferromagnetic films / M. Julliere // Phys. Lett. – 1975. – V. 54 A. – № 3. – P. 225 – 226.

44 Moodera J.S. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin films tunnel junction / J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong. et al // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V.74. – № 16. – P. 3273 – 3276.

45 Moodera J.S. Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions / J.S. Moodera, G. Mathon // JMMM. – 1999. – V. 200. – P. 248 – 273.

46 Meservey R. Spin-polarized electron tunneling / R. Meservey, P.M. Tedrow // Phys. Rep. – 1994. – V. 238. – № 4. – P. 173 – 243.

47 Schelp L.F. Spin-dependent tunneling with Coulomb blockade / L.F. Schelp, A. Fert, F. Fettar et al. // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – №10. – P. R5747 – R5750.

48 Fudjimori H. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films/ H. Fudjimori, S. Mitani, S. Ohnuma // Mater. Sci. & Eng. – 1995. – V. B31. – P. 210 – 223.

49 Sato H. Thermoelectric power and Hall effect in Co – Al – O granular films / H. Sato et al // J. Phys. Soc. Japan. – 1998. – V. 67. – № 7. – P. 2193 – 2196.

50 Fudjimori H. Giant magnetoresistance in insulating granular films and planar tunneling junctions/ H. Fudjimori, S. Mitani, K. Takanashi // Mat. Sci. Eng. A. – 1999. – V. A267. – P. 184 – 192.

51 Mitani S. Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems / S. Mitani, H. Fudjimori, S. Ohnuma // JMMM. – 1997. – V. 165. – P. 141 – 148.

52 Mitani S. Temperature dependence of tunnel-type GMR in insulating granular systems / S. Mitani, H. Fudjimori, S. Ohnuma // JMMM. – 1998. – V. 177-181. – P. 919 – 920.

53 Yakushiji K. Composition dependence of particle size distribution and giant magnetoresistance in Co-Al-O granular films / K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi et al. // JMMM. – 2000. – V. 212. – P. 75 – 81.

54 Sankar S. Spin-dependent transport of Co-SiO₂ granular films approaching percolation / S. Sankar, A.E. Berkowitz, D.J. Smith // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. - № 21. – P. 14273 – 14278.

55 Diény B. Spin-dependent tunneling in discontinuous metal/insulator multilayers / B. Diény, S. Sankar, M.R. McCartney et al. // JMMM. – 1998. – V. 185. – P. 283 – 292.

56 Mitani S. Tunnel MR and spin electronics in metal-nonmetal granular systems / S. Mitani, H. Fudjimori, K. Takanashi et al. // JMMM. – 1999. – V. 198-199. – P. 179 – 184.

57 Anas M. Tunneling giant magnetoresistance in coevaporated Fe_x(SiO)_{1-x} thin films / M. Anas, C. Bellouard, M. Vergnat // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88. – № 10. – P. 6075 – 6077.

58 Slonczewski J.C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by tunneling barrier / J.C. Slonczewski // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – № 10. – P. 6995 – 7002.

59 Pomerantz M. Strongly coupled ferromagnetic resonances of Fe films / M. Pomerantz, J.C. Slonczewski, E. Spiller // J. Appl. Phys. – 1987. – V. 61. – P. 3747 – 3749.

60 Inoue J. Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films / J. Inoue, S. Maekawa // Phys. Rev. – 1996. – V. B53. – № 18. – P. R11927 – R11929.

61 Furubayashi T. Giant magnetoresistance in granular Fe-MgF₂ films / T. Furubayashi, I. Nakatani // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79. – № 8. – P. 6258 – 6260.

62 Дзялошинский И.Е. К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках / И.Е. Дзялошинский // ЖЭТФ. – 1959. – Т. 37. – Вып. 3. – С. 881 – 882.

63 Астров Д.Н. О магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках / Д.Н. Астров // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 38. – Вып. 3. – С. 984 – 985.

64 Астров Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома / Д.Н. Астров // ЖЭТФ. – 1961. – Т. 40. – Вып. 4. – С. 1035 – 1041.

65 Гуревич Л.Э. К теории линейного магнитоэлектрического эффекта в антиферромагнетиках / Л.Э. Гуревич, Д.А. Филиппов // ФТТ. – 1986. – Т. 28. – Вып. 9. – С. 2696 – 2699.

66 Folen V.J. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 / V.J. Folen, G.T. Rado, E.W. Stalder // Phys. Rev. Lett. – 1961. – Vol. 6. – № 11. – P. 607 – 608.

67 Альшин Б.И. О магнитоэлектрическом эффекте в окиси титана Ti_2O_3 / Б.И. Альшин, Д.Н. Астров // ЖЭТФ. – 1963. – Т. 44. – Вып. 4. – С. 1195 – 1198.

68 Альшин Б.И. Магнитоэлектрический эффект в BaCoF_4 / Б.И. Альшин, Д.Н. Астров, А.В. Тищенко и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1970. – Т. 12. – Вып. 5. – С. 206 – 209.

69 Зорин Р.В. Низкочастотные магнитоэлектрические резонансы в BaCoF_4 / Р.В. Зорин, Б.И. Альшин, Д.Н. Астров // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 62. – Вып. 3. – С. 1201 – 1205.

70 Шмид Г. Двойникование и секториальный рост в кристаллах борацитов никеля, выращенных транспортными реакциями / Г. Шмид // Рост кристаллов. – 1967. – Т. 7. – Ч. 1. – С. 32 – 65.

71 Батуров Л.Н. Нелинейные магнитоэлектрические и диэлектрические свойства Ni-I - борацита / Л.Н. Батуров, Б.И. Альшин, Ю.Н. Ярмухамедов // ФТТ. – 1978. – Т. 20. – Вып. 8. – С. 2254 – 2259.

72 Батуров Л.Н. Обнаружение новых компонент магнитоэлектрического тензора в никель-иодистом бораците / Л. Н. Батуров, Б. И. Альшин // ФТТ. – 1979. – Т. 21. – Вып. 1. – С. 3 – 9.

73 Альшин Б.И. Магнитоэлектрический эффект в манганате свинца / Б.И. Альшин, Д.Н. Астров, Л.Н. Батуров // Письма в ЖЭТФ. – 1975. – Т. 22. – Вып. 9. – С. 444 – 446.

74 Перекалина Т.М. Магнитные свойства и магнитоэлектрический эффект кристаллов $\text{Co}_{1,75}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$ / Т.М. Перекалина, Е.В. Сидненко, С.А. Черкезян и др. // ЖЭТФ. – 1980. – Т. 79. – Вып. 6. – С. 2328 – 2333.

75 Томашпольский Ю.Я. К вопросу о взаимосвязи особых диэлектрических и магнитных свойств в «сегнетомагнетиках» / Ю.Я. Томашпольский, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов // ЖЭТФ. – 1964. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 1921 – 1923.

76 Веневцев Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н. Веневцев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов. – М.: Наука, 1982. – 284 с.

77 Смоленский Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис // УФН. – 1982. – Т. 137. – Вып. 3. – С. 415 – 448.

78 Веневцева Ю.Н. Сегнетомагнитные вещества: сб. науч. трудов / Под ред. Ю.Н. Веневцева, В.Н. Любимова. – М.: Наука, 1990. – 184 с.

79 Чупис И.Е. Прогресс в изучении сегнетомагнитных кристаллов / И.Е. Чупис // ФНТ. – 2010. – Т. 36. – Вып. 6. – С. 597 – 612.

80 Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // Ferroelectrics. – 1994. – V. – 162. – P. 317 – 338.

81 Proceedings of the 3rd International Conference on Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals (MEIPIC-3, Novgorod). Ed. M.I. Bichurin // Ferroelectrics. – 1997. – V. 204 – 356 P.

82 Proceedings of the Fourth Conference on Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals (MEIPIC-4, Veliky Novgorod). Ed. M.I. Bichurin // Ferroelectrics. – 2002. – V. 279 – 280 – 386 P.

83 Камынин А.А. Увеличение магнитного отклика в BiFeO_3 / А.А. Камынин, С.А. Гриднев // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – Т. – № 18. – С.

84 Магнитоэлектрические материалы / М.И. Бичурин, В.М. Петров, Д.А. Филиппов, и др. ; под ред. М.И. Бичурин – М.: Академия естествознания, 2006. – 156 с.

85 Newnham R.E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites / R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Mater. Res. Bull., 1978. – V. 13. – P. 525.

86 Nan C.W. Magnetolectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases / C.W. Nan // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 6082.

87 Boomgard J. An In situ grown eutectic magnetolectric composite materials: part 1 / J. Boomgard, D.R. Terrell, R.A.J. Born // J. Mater. Sci. – 1974. – V.9. – P.1705.

88 Lopatin S. Magnetolectric PZT/Ferrite composite materials / S. Lopatin, I. Lopatin, I. Lisnevskaya // Ferroelectrics. – 1994. – V.162. – P.63.

89 Лупейко Т.Г. Слоистые магнитоэлектрические композиты на основе феррита никеля и цирконата-титаната свинца / Т.Г. Лупейко, И.В. Лисневская, М.Д. Чхеидзе и др. // Неорганические материалы. – 1995. – Т.31. – С.1245.

90 Bichurin M.I. Investigation of magnetolectric interaction in composite / M.I. Bichurin, I.A. Kornev, V.M. Petrov et al // Ferroelectrics. – 1997. – V.204. – P.289.

91 Patankar K.K. Role of sintering on magneto-lectric effect in $\text{CuFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{-Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ composite ceramics/ K.K. Patankar, R.P. Nipankar, V.L. Mathe et al // Ceram. Int. – 2001. – V.27. – P.853.

92 Srinivasan G. Magnetolectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides / G. Srinivasan, E.T. Rasmussen, J. Gallegos et al // Phys. Rev. B. – 2001. – V.64. – P.214408.

93 Srinivasan G. Magnetolectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides / G. Srinivasan, E.T. Rasmussen, B.J. Levin, et al // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V.65. – P.134402.

94 Srinivasan G.E. Magnetolectric effect in ferrite-lead zirconate titanate layered composites: studies on the influence of zinc substitution in ferrites / G.E. Srinivasan, T. Rasmussen, R. Hayes // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V.67. – P.014418.

95 Zhai J.Y. Coupled magnetodielectric properties of laminated $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ceramics / J.Y. Zhai, N. Cai, Z. Shi et al // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V.95 – P.5685

96 Гриднев С.А., Калгин А.В. Фазовые переходы в магнитоэлектрических композитах $x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - (1-x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / С.А. Гриднев, А.В. Калгин // *ФТТ.* – 2009. – Т.51. – Вып.8. – С.1378 – 1381.

97 Гриднев С.А. Магнитные, сегнетоэлектрические, упругие и неупругие свойства композитов $(x)\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ / С.А. Гриднев, А.Г. Горшков, О.Н. Королевская // *ФТТ.* – 2009. – Т.51. – Вып.8. – С.1464 – 1467.

98 Gridnev S.A. Mutual doping of components in magnetolectric particulate $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - \text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite / S.A. Gridnev, A.V. Kalgin // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2010. – V. 247. – №7. – P. 1769 – 1772.

99 Гриднев С.А. Концентрационные зависимости электрических и диэлектрических свойств смесового магнитоэлектрического композита $(x)\text{PZT} - (1-x)\text{MZF}$ / С.А. Гриднев, А.В. Калгин // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2011. – №7 (99). – С. 37 – 42.

100 Kalgin A.V. Internal friction in the particulate magnetolectric composite $(x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - (1-x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / A.V. Kalgin, S.A. Gridnev // *Phys. Stat. Sol.(b).* – 2013. – V. 250. – № 8. – P.1568 – 1571.

101 Gridnev S.A. The study of the isothermal crystallization and electric properties of heterogeneous metal-ferroelectric nano-composites / S.A. Gridnev, A.G. Gorshkov, A.V. Sitnikov // *Ferroelectrics.* – 2008. – V.374. – №1. – P. 50 – 57.

102 Gridnev S.A. Magnetic and magnetoelectric properties of particulate $(x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - (1-x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites / S.A. Gridnev, A.V. Kalgin, A.A. Amirov et al // *Ferroelectrics*. – 2010. – V.397 – P.142 – 150.

103 Dong S.X. Characterization of Magnetoelectric Laminate Composites Operated in Longitudinal-Transverse and Transverse-Transverse Modes / S.X. Dong, J.F. Li, D. Viehland // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V.95. – P.2625.

104 Zhai J.Y. A Quasi (unidirectional) Tellegen Gyrotator / J.Y. Zhai, J.F. Li, S.X. Dong et al // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V.100. – P.124509.

105 Li P. Enhanced magnetoelectric effects in composite of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys, and ultrasonic horn / P. Li, Y.M. Wen, L.X. Bian // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.90. – P.022503.

106 Гриднев С.А. Магнитоэлектрический эффект в слоистых композициях $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - \text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Калгин и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2009. – Т.45. – № 5. – С. 529 – 533.

107 Gridnev S.A. Magnetodielectric effect in two layer magnetoelectric PZT-MZF composite / S.A. Gridnev, A.V. Kalgin, V.A. Chernykh // *Integrated Ferroelectrics*. – 2009. – V.109. – P.70 – 75.

108 Gridnev S.A. Inverse magnetoelectric effect in two-layer $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - \text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite / S.A. Gridnev A.V. Kalgin // *Ferroelectrics*. – 2010. – V.397. – P.128 – 134.

109 С.А. Гриднев, Магнитоэлектрический эффект в слоистых композициях никель-цинковый феррит – цирконат-титанат свинца / С.А. Гриднев, А.Г. Горшков, Е.С. Григорьев и др. // *Изв. РАН, сер. физ.* – 2010. – Т.74. – № 9. – С. 1328 – 1332.

110 А.А. Богомоллов Пирозэлектрический эффект в магнитоэлектрических композитах 0.8 PZT-0.2 MZF и 0.8 PZT-0.2 NZF / А.А. Богомоллов, А.В. Солнышкин, А.В. Калгин и др. // *Изв. РАН, сер. физ.* – 2011. – Т.75. – № 10. – С. 1452 – 1455.

111 Гриднев С.А. Особенности прямого магнитоэлектрического эффекта в двухслойных композитах $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68} - PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Калгин и др. // Известия РАН, сер. физ. – 2013. – Т. 77. – № 8. – с. 1118 – 1121.

112 Nan C.W. Coupled magnetic-electric properties and critical behavior in multiferroic particulate composites. Journal of Applied Physics / C.W. Nan, N. Cai, L. Liu et al // J. Appl. Phys. – 2003. – V.94. – P.5930.

113 Cai N. Dielectric, ferroelectric, magnetic and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites / N. Cai, J. Zhai, C.W. Nan et al // Phys. Rev. B. – 2003. – V.68. – P. 224103.

114 Nan C.W. Large magnetoelectric response in multiferroic polymer-based composites / C.W. Nan, N. Cai, Z. Shi, et al // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 014102.

115 Shi Z. Magnetoelectric response behavior of simple $Pb(Zr,Ti)O_3 - (Tb,Dy)Fe_2/epoxy$ composites / Z. Shi, J. Ma, Y.H. Lin, et al // J. Appl. Phys. – 2007. – V.101. – P. 043902.

116 Zheng H. Multiferroic $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ nanostructures / H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland // Science. – 2004. – V.303. – P.661.

117 Singh M.P. Correlation between structure and properties in multiferroic $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3/BaTiO_3$ / M.P. Singh, W. Prellier, L. Mechin et al // J. Appl. Phys. – 2006. – V.99. – P.024105.

118 Wu T. Spin drift diffusion studies of magnetoresistance effect in current-perpendicular-to-plane spin valves with half-metallic insertions / T. Wu, M.A. Zurbuchen, S. Saha et al // Phys. Rev. B. – 2006. – V.73. – P.134416.

119 Ma Y.G. Magnetoelectric effect in epitaxial $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3/La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ composite thin film / Y.G. Ma, W.N. Cheng, M. Ning et al // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V.90. – P. 152911.

120 Gridnev S.A. Electronic properties of thin film nanocomposites $Co_x(LiNbO_3)_{100-x}$ / S.A. Gridnev, A.G. Gorshkov, Yu.E. Kalinin et al // Ferroelectrics. – 2007. – V.360. – P. 73 – 83.

121 Горшков А.Г. Влияние электрического поля на процесс кристаллизации тонкопленочных аморфных нанокomпозитов металл-сегнетоэлектрик / А.Г. Горшков, С.А. Гриднев, Н.В. Самалюк и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – №1. – С. 38 – 41.

122 Горшков А.Г., Гриднев С.А. Тонкопленочные магнитоэлектрические нанокomпозиты ферромагнетик-сегнетоэлектрик / А.Г. Горшков, С.А. Гриднев // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – № 9 (101). – С. 76 – 82.

123 Topolov V.Yu. Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics. / V.Yu. Topolov, C.R. Bowen. – London: Springer-Verlag, 2009. – 202 p.

124 Newnham R.E. Flexible composite transducers / R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross // Mater. Res. Bull. – 1978. – V.13. – P.525.

125 Harshe G. Theoretical modelling of multilayer magnetoelectric composites / G. Harshe, J.P. Dougherty, R.E. Newnham // Int. J. Appl. Electromagn. Mater. – 1993. – V. 4. – P.145.

126 Nan C.W. Effective properties of ferroelectric and/or ferromagnetic composites: a unified approach and its application / C.W. Nan and D.R. Clarke // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – V.80. – P.1333.

127 Benveniste Y. Magnetoelectric effect in fibrous composites with piezoelectric and piezomagnetic phases / Y. Benveniste // Phys. Rev. B. – 1995. – V.51. – P.16424.

128 Zhou Y. Magnetoelectric effect of mildly conducting magnetostrictive/piezoelectric particulate composites / Y. Zhou, F.G. Shin // J. Appl. Phys. – 2006. – V.100. – P.043910.

129 Srinivasan G. Novel magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides / G. Srinivasan, E.T. Rasmussen, J. Gallegos et al // Phys. Rev. B. – 2001. – V.64. – P.214408.

130 Ryu J. Effect of the magnetostrictive layer on magnetoelectric properties in lead zirconate titanate/terfenol-D laminate composites / J. Ryu, S. Priya, A.V. Carazo et al // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V.84. – P.2905.

131 Nan C.W. Calculations of giant magnetoelectric effects in ferroic composites of rare-earth-iron alloys and ferroelectric polymers / C.W. Nan, M. Li, J.H. Huang // Phys. Rev. B. – 2001. – V.63. – P.144415.

132 Dong S.X. Ultrahigh magnetic field sensitivity in laminate of terfenol-D and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ crystals / S.X. Dong, J.F. Li, D. Viehland // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V.83. – P.2265.

133 Mori K. Magnetoelectric coupling in terfenol-D / polyvinylidenedifluoride composites / K. Mori and M. Wuttig // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.81. – P.100.

134 Wan J.G. Giant magnetoelectric effect of a hybrid of magnetostrictive and piezoelectric composites / J.G. Wan, J.-M. Liu, H.L.W. Chand et al // J. Appl. Phys. – 2003. – V.93. – P.9916.

135 Zheng H. Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures / H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland et al // Science. – 2004. – V. 303. – P. 661.

136 Wu T. Observation of magnetoelectric effect in epitaxial ferroelectric film/manganite crystal heterostructures / T. Wu, M.A. Zurbuchen, S. Saha et al // Phys. Rev. B. – 2006. – V.73. – P.134416.

137 Ortega N. Multiferroic properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite thin films / N. Ortega, P. Bhattacharya, and R.S. Katiyar et al // J. Appl. Phys. – 2006. – V.100. – P.126105.

138 Eerenstein W. Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures / W. Eerenstein, M. Wiora, J.L. Prieto et al // Nat.Mater. – 2007. – V.6. – P.348.

139 He H.C. Ferroelectric and ferromagnetic behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ multilayered thin films prepared via solution processing / H.C. He, J.P. Zhou, J. Wang et al // Adv. Funct. Mater. – 2007. – V.17. v P.1333.

140 Nan C.W. Magnetic-Field-Induced Electric Polarization in Multiferroic Nanostructures / C.W. Nan, G. Liu, Y.H. Lin et al // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V.94. – P.197203.

141 Duan C.G. Predicted magnetoelectric effect in Fe/BaTiO₃ multilayers: Ferroelectric Control of Magnetism / C.G. Duan, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymbal // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.97. – P.047201.

142 Zhang J.X. Phase-field model for epitaxial ferroelectric and magnetic nanocomposite thin films / J.X. Zhang, Y.L. Li, D.G. Schlom et al // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V.90. – P.052909.

143 Harshe G. Theoretical modelling of multilayer magnetoelectric composites / G. Harshe, J.P. Dougherty, R.E. Newnham // Int. J. Appl. Electromagn. Mater. – 1993. – V.4. – P.145.

144 Bichurin M.I. Theory of magnetoelectric effects at magnetoacoustic resonance in single-crystal ferromagnetic-ferroelectric heterostructures / M.I. Bichurin, V.M. Petrov, O.V. Ryabkov et al // Phys. Rev. B. – 2005. – V.72. – P.060408.

145 Филиппов Д.А. Гигантский магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах в области электромеханического резонанса / Д.А. Филиппов // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т.30. – С. 15 – 21.

146 М.И. Бичурин Магнитный резонанс в слоистых феррит-сегнетоэлектрических структурах / М.И. Бичурин, В.М. Петров // ЖТФ. – 1988. – №11. – Т.58 – С. 2277 – 2278.

147 Li L.J. Electromagnetic fields induced in a uniaxial multiferroic material by a point source or an ellipsoidal inclusion / L.J. Li, J.Y. Li // Phys. Rev. B. – 2006. – V.73. – P.184416.

148 Huang J.H. Analytical predictions for the magnetoelectric coupling in piezomagnetic materials reinforced by piezoelectric ellipsoidal inclusions / J.H. Huang // Phys. Rev. B. – 1998. – V.58. – P.12 – 15.

149 C.W. Nan Comment on the analysis of piezoelectric/piezomagnetic composite materials containing ellipsoidal inclusions / C.W. Nan // J. Appl. Phys. – 1997. – V.82. – P.5268.

150 Benveniste Y. Magnetolectric effect in fibrous composites with piezoelectric and piezomagnetic phases / Y. Benveniste // Phys. Rev. B. – 1995. – V.51. – P.16424.

151 Chen T.Y. Exact moduli and bounds of two-phase composites with coupled multifield linear responses / T.Y. Chen // J. Mech. Phys. Solids. – 1997. – V.45. – P.385 – 398.

152 Hill R. Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials: I. Elastic behavior / R. Hill // J. Mech. Phys. Solids. – 1964. – V.12. – P.199.

153 Getman I. Magnetolectric composite materials: Theoretical approach to determine their properties / I. Getman // Ferroelectrics. – 1994. – V.162. – P.45.

154 Avellaneda M. Magnetolectric Effect in Piezoelectric / Magnetostrictive Multilayer (2–2) Composites / M. Avellaneda G. Harshe // J. Intell. Mater. Syst. Struct. – 1994. – V.5. – P. 501.

155 Bichurin M. I. Theory of low-frequency magnetolectric coupling in magnetostrictive-piezoelectric bilayers / M. I. Bichurin, V. M. Petrov, G. Srinivasan // Phys. Rev. B. – 2003. – V.68. – P.054402.

156 Boomgard J. Magnetolectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites / J. Boomgard, A.M.J.G. Run, J. Suchtelen // Ferroelectrics. – 1976. – V.10. – P.295.

157 Patterson A. L. The Scherrer formula for X-Ray particle size determination / A. L. Patterson // Phys. Rev. – 1939. – V. 56. – P. 978 – 982.

158 Timoshenko S.P. Vibration problems in engineering. S.P. Timoshenko, D.H. Young. – Van Nostrand Co., N.Y., 1955. – 610 p.

159 Чашин Д.В. Радиотехника и электроника / Д.В. Чашин, К.Е. Каменцев, Ю.К. Фетисов. 2008. – Т. 53. – 1521с.

160 Граби З.Х. Определение порога перколяции в аморфных тонкопленочных нанокompозитах $(x)Ni - (1-x)PZT$ / З.Х. Граби, С.А. Гриднев, М.А.

Каширин, А.В. Калгин // 54 Отчётная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. Секция «Физика твёрдого тела»: тез. докл. – Воронеж: ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2014. – С. 13.

161 Калгин А.В. Последовательная смена механизмов электропроводности в наногранулированных композитах $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ при изменении температуры / А.В. Калгин, С.А. Гриднев, М.А. Каширин, Z.H. Gribе // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2014. – Т. 8. – № 2. – С. 56 – 59.

162 Граби З.Х. Механизмы электропроводности в аморфных тонкоплёночных наногранулированных композитах $(x)\text{Ni} - (1-x)\text{PZT}$ / З.Х. Граби, С.А. Гриднев, М.А. Каширин, А.В. Калгин // 54 Отчётная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. Секция «Физика твёрдого тела»: тез. докл. – Воронеж: ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет». – 2014. – С. 12.

163 Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт Э. Девис. – М.: Мир, 1994. – 623 с.

164 Глазман Л.И. Неупругое туннелирование через тонкие аморфные пленки / Л.И. Глазман, Р.И. Шехтер // ЖЭТФ. – 1988. – Т. 94. Вып. 1. – С. 292 – 306.

165 Л.В. Луцев Электронный транспорт в магнитном поле в гранулированных пленках аморфной двуокиси кремния с ферромагнитными наночастицами / Л.В. Луцев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней // ФТТ. – 2002. – Т. 44. Вып. 10. – С. 1802 – 1810.

166 Гуревич В.М. Электропроводность сегнетоэлектриков / В.М. Гуревич. – М.: Издательство комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете министров СССР, 1969. – 384 с.

167 Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах / Гантмахер В.Ф. – М.: Физматлит, 2013. – 288 с.

168 Граби З.Х. Магнитосопротивление тонкопленочных нанокомпозитов на основе ферромагнетика и пьезоэлектрика / З.Х. Граби, С.А. Гриднев, М.А. Каширин, А.В. Калгин // 54 Отчётная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. Секция «Физика твёрдого тела»: тез. докл. – Воронеж: ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет». – 2014. – С. 11.

169 Калгин А.В. Магниторезистивные свойства аморфных тонкопленочных нанокомпозитов $(x)Ni - (1-x)PZT$ / А.В. Калгин, М.А. Каширин, С.А. Гриднев, З.Х. Граби, А.В. Ситников // XX Всероссийская конференция по физике егнетоэлектриков: тез. докл. – Красноярск: ИФ СО РАН, 18-22 августа 2014. – С. 91 – 92.

170 Калгин А.В. Магнитосопротивление тонкопленочных наногранулированных композитов $(x)Ni - (1-x)PZT$ / Калгин А.В., Гриднев С.А., Каширин М.А., Граби З.Х. // Материалы IV Международной научной конференции по наноструктурные материалы – Минск: Беларуская навука, 7-10 октября. – 2014. – С. 171.

171 Moodera J. S. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions / J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 74. – № 16. – P. 3273 – 3276.

172 Moodera J. S. Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions / J. S. Moodera, G. Mathon // JMMM. – 1999. – V. 200. – P. 248 – 273.

173 yakushiji K. composition dependence of particle size distribution and giant magnetoresistance in co-Al-o granular / K. yakushiji, S. mitani, K. Takanashi et al. // JMMM. – 2000. – V. 212. – P. 75 – 81.

174 Gridnev S.A. Two-Layered Magnetoelectric Composites TDF – PZT: New Approach to Preparation and Properties / S.A. Gridnev, Z.H. Gribe, A.V. Kalgin // Abstract book of the VII International Seminar on Ferroelastic Physics, September 10-13 Voronezh, Russia. – 2012. – P. 42.

175 Wan J.G. Strong flexural resonant magnetoelectric effect in Terfenol-D/epoxy-Pb(Zr,Ti)O₃ bilayer / J.G. Wan, Z.Y. Li, Y. Wang, M. Zeng, G.H. Wang, J.-M. Liu. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. P. 202504 – 202507.

176 Dong X.W. Phase shift of electric-field-induced magnetization in magnetoelectric laminate composite / X.W. Dong, Y.J. Wu, J.G. Wan, T. Wei, Z.H. Zhang, S. Chen, H. Yu, J.-M. Liu. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V.41. – P. 035003 – 035007.

177 Kalgin A.V. Magnetoelectric Properties of Two-Layered Composites Tb_{0.12}Dy_{0.2}Fe_{0.68} – PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ / A.V. Kalgin, S.A. Gridnev, Z.H. Gribе // *Ferroelectrics.* – 2013. – V. 444. – P. 40 – 46.

178 Калгин А.В. Прямой магнитоэлектрический эффект в двухслойных композитных структурах Tb_{0.12}Dy_{0.2}Fe_{0.68} – PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ при изгибных и продольных колебаниях / А.В. Калгин, С.А. Гриднев, Z.H. Gribе // *Физика твердого тела.* – 2014. – Т.56. – Вып. 11. – С. 2111 – 2114.

179 Bichurin M.I. Direct and inverse magnetoelectric effect in layered composites in electromechanical resonance range: A review / M.I. Bichurin, V.M. Petrov, R.V. Petrov // *JMMM.* – 2012. – V. 324. – P. 3548 – 3550.

180 Ryu J. Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites / J. Ryu, A.V. Carazo, K. Uchino, H. E. Kim // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 40. Pt. 1. – № 8. – P. 4948 – 4951

181 Политова Г.А. Влияние гидрирования на магнитные и магнитоупругие свойства соединений Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe₂ и Tb_{0,27}Dy_{0,73}Co₂ с компенсированной магнитной анизотропией / Г.А. Политова, И.С. Терешина, С.А. Никитин, Т.Г. Соченкова, В.Н. Вербецкий, А.А. Саламова, М.В. Макарова // *Физика твердого тела.* – 2005. – Т. 47. – Вып. 10. – С. 1834 – 1838.

182 Смажевская Е.Г. Пьезоэлектрическая керамика / Смажевская Е.Г., Фельдман Н.Б. – М.: Советское радио, 1971.

183 Буш А.А. Низкочастотный магнитоэлектрический эффект в оппозитной планарной структуре галфенол–цирконат-титанат свинца / А.А. Буш,

К.Е. Каменцев, В.Ф. Мещеряков, Ю.К. Фетисов, Д.В. Чашин, Л.Ю. Фетисов // ЖТФ. – 2009. – Т. 79. С. 71 – 77.

184 Калгин А.В. Особенности обратного магнитоэлектрического эффекта в двухслойных композитах $Tb_{0.12}Dy_{0.2}Fe_{0.68} - PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ / А.В. Калгин, С.А. Гриднев, Z.H. Gripe // Физика твердого тела. – 2014. – Т.56. – Вып. 7. – С. 1278 – 1283.

185 Калгин А.В. Инверсный магнитоэлектрический эффект в двухслойных композитах TDF – PZT / А.В. Калгин, З.Х. Граби // 53 Отчётная научно-техническая конференция профессорско- преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. Секция «Физика твёрдого тела»: тез. докл. – Воронеж : ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет». – 2013. – С. 12.