

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Воронежский государственный технический университет

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ**

Учебное пособие



Воронеж

Издательско-полиграфический центр

«Научная книга»

2022

А в т о р ы:

В. А. Макагонов, А. В. Калгин,
А. В. Костюченко, К. Г. Королёв, М. Н. Копытин

Р е ц е н з е н т ы:

профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем
Воронежского государственного университета
д-р физ.-мат. наук, профессор *Е. К. Белоногов*;
директор Центра коллективного пользования научным оборудованием
Воронежского государственного университета
канд. физ.-мат. наук *А. А. Синельников*

П27 **Перспективные** композиционные термоэлектрические и магнитоэлектрические материалы : учебное пособие / [В. А. Макагонов, А. В. Калгин, А. В. Костюченко, К. Г. Королёв, М. Н. Копытин]. – Воронеж : Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2022. – 92 с. – ISBN 978-5-4446-1737-3. – Текст : непосредственный.

В учебном пособии рассматриваются термоэлектрические и магнитоэлектрические эффекты, обсуждаются функциональные свойства термоэлектрических и магнитоэлектрических композитов, а также физические основы улучшения термоэлектрических материалов при переводе их в наноструктурированное состояние и увеличения магнитоэлектрического отклика в композитных материалах сегнетоэлектрик-ферромагнетик.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлениям подготовки бакалавров 16.03.01 «Техническая физика» (профиль «Физическая электроника»), 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» (профиль «Компоненты микро- и наносистемной техники»).

УДК 620(075)
ББК 30.3я73

© Макагонов В. А., Калгин А. В.,
Костюченко А. В., Королёв К. Г.,
Копытин М. Н., 2022

© ВГТУ, 2022

© Оформление.

Издательско-полиграфический центр
«Научная книга», 2022

ISBN 978-5-4446-1737-3

ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе, посвященной физике конденсированного состояния и физическому материаловедению, на протяжении уже многих десятилетий отмечается неугасающий интерес к поиску новых, более эффективных, чем уже известные. Одновременно с этим также не прекращаются попытки улучшения рабочих характеристик материалов, ставших уже традиционными в той или иной отрасли. Одним из наиболее перспективных подходов, приводящих к увеличению эффективности, является получение композитов, состоящих из двух или более компонентов с различными физическими и/или химическими свойствами и обладающими координатно отличающимися характеристиками. При этом свойства композита не являются следствием суперпозиции составляющих его компонентов, что особенно сильно проявляется в материалах, в которых характерный размер одного или нескольких компонент составляет от единиц до сотен нанометров. Термоэлектрические материалы и композитные мультиферроики, физические принципы улучшения функциональных свойств которых путем получения композитов рассмотрены в данном пособии, являются ярким примером, где такой подход выглядит достаточно многообещающим.

Несмотря на активные исследования различных научных центров и лабораторий по созданию термоэлектриков с высокой добротностью, являющейся мерой эффективности термоэлектрического преобразователя, до настоящего времени не удавалось добиться существенных успехов на этом пути. Начиная с 50-х годов XX века, добротность термоэлектриков удалось повысить не более чем на 30 %, только в 90-е годы произошел определенный прорыв в этом направлении. Было предложено несколько принципиально новых идей по повышению термоэлектрической добротности [1,2]. К этим идеям, прежде всего, относится использование низкоразмерных структур: тонких пленок [3,4], сверхрешеток [3,5], нитевидных кристаллов [6], наноразмерных структур [7,8], квантовых ям [9,10], квантовых проволок [11,12,13] и др. [14]. Одной из важнейших особенностей физических свойств гетероструктур и систем пониженной размерности, приводящее к увеличению термоэлектрической добротности является понижение теплопроводности за счёт рассеяния фононов на поверхностях и гетерограницах. Однако уменьшение теплопроводности решетки — не единственный результат введения нановключений в термоэлектрический материал: в наноструктурах изменяются процессы распространения и рассеяния не только фононов, но и носителей заряда. Первые исследования проводились на регулярных структурах (сверхрешетках и структурах с квантовыми ямами или проволоками), свойства которых легче поддаются теоретическому описанию, но в последнее время большой интерес вызывают более простые в производстве и дешёвые композиты.

В последнее время также интенсивно исследуются магнитоэлектрические материалы. Интерес к таким материалам обусловлен возможностью прямого и перекрестного управления их свойствами электрическим и/или магнитным полями, то есть имеют место уникальные и чрезвычайно важные для практических применений физические свойства. К последним, в прежде всего, относятся магниторезистивные (изменение электрического сопротивления в магнитном поле), магнитоэлектрические (изменение электрической поляризации/намагниченности в магнитном/электрическом поле) и магнитодиэлектрические (изменение диэлектрической проницаемости в магнитном поле) свойства.

С учетом вышесказанного в настоящем пособии будут рассмотрены основные физические принципы повышения термоэлектрической добротности материалов при переводе их в наноструктурированное состояние, а также физика магнитоэлектрических композитов.

ГЛАВА 1. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1. Краткие сведения о термоэлектрической эффективности

Эффективность термоэлектрического преобразования тепловой энергии в электрическую и наоборот определяется величиной, называемой термоэлектрической добротностью [15]

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\chi}, \quad (1)$$

где σ – электропроводность; S – термоэдс; χ – теплопроводность.

Термоэлектрическая добротность Z зависит только от физических свойств материала и имеет размерность обратной температуры, но чаще ее используют в виде безразмерной комбинации:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\chi}, \quad (2)$$

где T – рабочая или средняя температура преобразователя, равная:

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad (3)$$

где T_1 и T_2 – температуры горячего и холодного спаев соответственно.

Формула термоэлектрической добротности отражает тот факт, что при данной разности температур преобразование тепла в электричество будет происходить тем эффективнее, чем больше термоэдс и чем ниже непродуктивные потери тепла в преобразователе: омические и за счет теплопроводности. Чтобы их минимизировать, термоэлектрический материал должен обладать высокой электрической проводимостью и низкой теплопроводностью [16].

Термоэлектрическая добротность непосредственно связана с эффективностью работы устройства, поэтому это очень удобный параметр для сравнения потенциальной эффективности преобразователей, использующих различные материалы. Значения $ZT = 1$ при комнатной температуре сегодня считаются хорошими. Возрастание добротности до 2 – 3 привело бы к увеличению коэффициента полезного действия (КПД) термоэлектрических преобразователей примерно до 20 % и к резкому расширению области их применения, а величина ZT около 3-4 представляется достаточной для того,

чтобы термоэлектрические устройства могли конкурировать по эффективности с электрическими генераторами и холодильными агрегатами, работающими на других принципах [16].

Термоэдс и электрическая проводимость определяются только электронными свойствами материала и поэтому их часто объединяют в величину, которую называют фактором мощности [17]

$$P = \sigma S^2. \quad (4)$$

Теплопроводность же есть сумма электронного вклада (χ_e) и вклада кристаллической решетки (χ_L)

$$\chi = \chi_L + \chi_e. \quad (5)$$

Следовательно, чтобы увеличить термоэлектрическую добротность, электронная проводимость должна быть как можно большей при наименьшей теплопроводности.

Однако, согласно закону Видемана-Франца, электрическая проводимость пропорционально связана с электронной теплопроводностью

$$\frac{\chi_e}{\sigma} = L_0 T, \quad (6)$$

где L_0 – постоянная Лоренца.

Для статистики вырожденного газа носителей заряда L_0 имеет значение

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \frac{Bm \times Om}{K^2}, \quad (7)$$

а для невырожденного газа –

$$L_0 = 2 \times \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,48 \times 10^{-8} \frac{Bm \times Om}{K^2}, \quad (8)$$

где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона.

Увеличение электрической проводимости сопровождается не только увеличением теплопроводности, но и падением термоэдс, так что оптимизировать величину ZT оказывается весьма непростой задачей.

1.2. Физические основы увеличения термоэлектрической добротности в наноструктурированных материалах

Традиционными путями улучшения термоэлектрических свойств материалов являются получение твердых растворов на основе известных и синтез новых материалов, оптимальное легирование [14, 16]. В настоящее время наиболее продуктивными являются подходы, связанные с изменением структуры материалов и позволяющие квазинеzависимо регулировать термоэдс, электро- и теплопроводность за счет использования квантовых эффектов. Обобщенно все эти подходы так или иначе связаны с наноструктурированием.

Повышение добротности в наноматериалах может быть обеспечено с помощью различных физических механизмов, приводящих к снижению решеточной теплопроводности или повышению фактора термоэлектрической мощности. Последний может быть увеличен либо при увеличении термоэдс, либо электропроводности наноструктуры.

Так решеточная теплопроводность в наноматериале может быть снижена за счет рассеяния фононов на границах раздела или эффекта фононного размерного ограничения (фононного «конфайнмента»); термоэдс в низкоразмерных структурах может быть увеличена при изменении вида плотности состояний вблизи уровня Ферми или благодаря эффекту энергетической фильтрации носителей заряда, а эффект модуляционного легирования позволяет достигать больших значений подвижности носителей заряда при их очень высокой концентрации [18].

1.2.1. Уменьшение решеточной теплопроводности в наноструктурах

Подходы, направленные на уменьшение решеточной теплопроводности в наноструктурированных материалах, становятся понятны при рассмотрении полученного из кинетической теории изотропного материала уравнения для χ_L , записанного в интегральной форме [19]:

$$\chi_L(T) = \frac{1}{3} \int C_\lambda(\lambda, T) v(\lambda) L(\lambda, T) d\lambda, \quad (9)$$

где T – температура, λ – длина волны фононов, C_λ – спектральная удельная теплоемкость на длину волны, v – спектральная групповая скорость, L – спектральная длина свободного пробега фононов.

Из уравнения (9) следуют два способа понижения χ_L :

1. Уменьшение произведения $C_\lambda v$ за счет изменения спектра фононов, что возможно в случае эффекта фононного размерного ограничения в сверхрешетках и нанопроволоках;

2. Уменьшение L за счет рассеяния на границах раздела, что также реализуется в сверхрешетках, нанопроволочках и наноккомпозитах.

Хорошо известно, что влияние размеров на протекание физических процессов начинает проявляться тогда, когда размер системы становится соизмерим с некоторым фундаментальным физическим параметром, имеющим размерность длины и определяющим свойства системы. К таким параметрам относят размеры магнитных или сегнетоэлектрических доменов, длину свободного пробега электрона, длину волны де-Бройля и т.д. Для процесса распространения тепла в твердом теле такими параметрами являются длина волны и длина свободного пробега фононов в объемном материале.

Длина волны фононов определяет, является ли рассеяние на межфазной границе диффузным или зеркальным, а длина свободного пробега в объемном материале служит для оценки вклада в уменьшение длины свободного пробега фононов, возникающего при рассеянии на границах раздела согласно правилу Матиссена:

$$L_{eff}^{-1} = L_i^{-1} + L_{umkl}^{-1} + L_{bdy}^{-1}, \quad (10)$$

где L_{eff} – результирующая длина свободного пробега фононов, L_i – длина свободного пробега фононов, определяемая рассеянием на примесях, L_{umkl} – длина свободного пробега фононов, определяемая механизмами переброса (umklapp-процессы), L_{bdy} – длина свободного пробега фононов, определяемая рассеянием на границах раздела.

Как правило, при обсуждении тепловых свойств используется некоторая средняя длина волны и средняя длина свободного пробега фононов при данной температуре. Однако в действительности имеется достаточно широкое распределение, описываемое распределениями Дебая, Борна-Кармана или в виде синусоиды [19].

Для наноструктур, где можно пренебречь частотной зависимостью длины свободного пробега, распределение фононов, взвешенных по теплопроводности, описывается выражением:

$$\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{\alpha}(T)} C_{\lambda}(\lambda, T) v(\lambda) d\lambda = \alpha \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} C_{\lambda}(\lambda, T) v(\lambda) d\lambda, \quad (11)$$

где C_{λ} – спектральная удельная теплоемкость на длину волны, v – спектральная групповая скорость, равная скорости звука с длиной волны λ_{α} , $\lambda_{\alpha}(T)$ – длина волны, ниже которой переносится часть тепла α .

Например, фононы с длиной волны λ_{50} переносят 50 % тепла, а оставшиеся 50 % тепла – переносятся фононами с длиной больше, чем λ_{50} . Также

для описания распределения фононов удобно ввести некоторые граничные длины волн для переноса тепла в 10 % (λ_{10}) и 90 % (λ_{90}).

Количественные оценки показывают, что для материала со скоростью звука $v = 5000$ м/с при температуре 10 К и длиной свободного пробега, ограниченной рассеянием фононов на границах зерен, 90 % тепла переносится фононами с $\lambda < 11,3$ нм. Однако, решение уравнения, аналогичного (10) для фононов, взвешенных по их числу, показывает, что 50% фононов обладают длиной волны меньше чем 10,2 нм. Т.е. для этого примера около 90 % тепла переносят 50 % фононов.

Малые значения длин волн приводят к преобладанию диффузного рассеяния фононов над зеркальным при нормальных температурах. При абсолютном диффузном рассеянии фононы рассеиваются случайным образом, что приводит к малому значению решеточной теплопроводности как параллельно, так и перпендикулярно поверхности раздела. Длины волн электронов при нормальных температурах значительно больше, чем длины волн фононов. Это означает, что поверхности раздела могут рассеивать фононы диффузно, а электроны – зеркально.

На рисунке 1 приведены температурные зависимости средних длин свободного пробега фононов, переносящих 90, 50 и 10 % тепла для PbTe и Si. Длина свободного пробега фононов, участвующих в теплопереносе, изменяется от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров, а распределение длин свободного пробега фононов значительно отличается от материала к материалу. Теплопроводность кремния гораздо более чувствительна к уменьшению размера зерна, чем в PbTe. Несмотря на то, что экспериментальное определение длины свободного пробега фононов крайне затруднительно, есть ряд экспериментальных работ, посвященных данному вопросу [20,21].

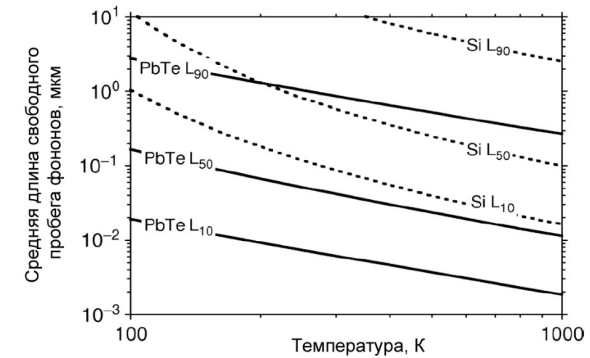


Рис. 1. Температурные зависимости средних длин свободного пробега фононов, переносящих 90, 50 и 10 % тепла для PbTe и Si [19]

Граничное тепловое сопротивление или сопротивление Капицы R_K , обуславливается из-за нарушения периодичности кристаллической решетки в направлении распространения фононов. Существуют две основные теоретические модели, использующиеся для интерпретации теплового сопротивления границ раздела: модель акустического импеданса и модель диффузионного импеданса [22]. Несмотря на то, что обе модели являются полезными, следует отметить их очевидные недостатки. Модель акустического импеданса учитывает только изменение скорости звука и плотности при переходе через границу раздела из одной области материала в другую, что не дает представления о тепловом сопротивлении границ двойникования. Аналогично, модель диффузионного импеданса предполагает, что все фононы, ударяясь о границу раздела, «забывают», откуда они пришли, а тепловое сопротивление определяется только изменением плотности фононов вдоль границы раздела. Тем не менее, тепловое сопротивление граничной области зависит не только от изменения свойств материала в направлении, нормальном к границе раздела, но также взаимной ориентацией кристаллов на границе и типом связей на ней. В рамках модели эффективной среды k_L поликристаллического материала с изотропными сферическими зёрнами одинакового размера может быть выражена в виде простой формулы, предложенной Наном и Биррингером [23]:

$$\frac{1}{\chi_L} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{2R_K}{d}, \quad (12)$$

где χ_0 – теплопроводность материала зёрна, d – размер зёрна и R_K – граничное тепловое сопротивление.

Из анализа выражения (12) можно сделать выводы, что существуют следующие способы снижения решеточной теплопроводности:

1. Уменьшение размера зёрна с целью увеличения концентрации границ раздела, что приведет к тому, что фононы со средней длиной свободного пробега большей, чем размеры зёрен, будут сильно рассеиваться (рис. 2а-в);
2. Введение наночастиц с отличным от основного материала составом по границам зёрен с целью создания гетерогенных границ раздела с высоким граничным термосопротивлением (рис. 2г, д);
3. Введение нановключений внутрь зёрен, с целью разделения зёрна на меньшие по размерам подзёрна (рис. 2е).

Первый подход становится эффективным, когда размер нанозёрен становится меньше длины свободного пробега фонона в объемном материале [25-29].

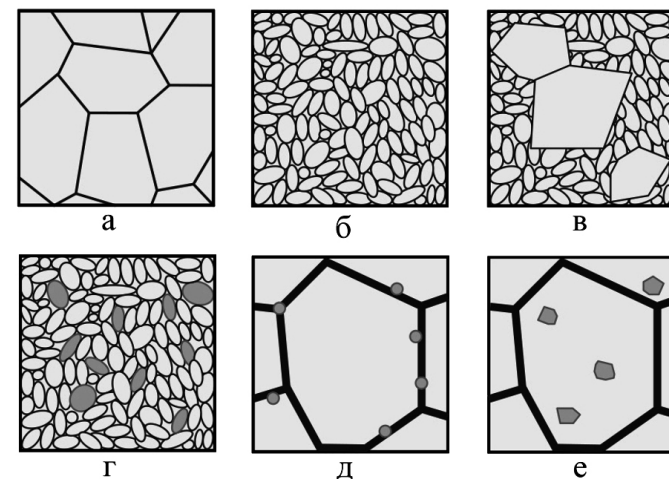


Рис. 2. Разновидности объемных термоэлектрических нанокомпозитов: а, б, в – поликристаллический материал с зёрнами одной фазы: микронного размера (а), наногранулы (б), композит, содержащий гранулы, разного размера (в); г – композит, содержащий наночастицы разных составов; д, е – композиты, содержащие нановключения в объеме матрицы: д – полученные методом компактирования физической смеси двух компонент, е – полученные при выпадении из объема матрицы в процессе охлаждения расплава или термообработки [24]

В частности, получение наногранулированного композита $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ методами размолва в высокоэнергетической мельнице и горячего прессования приводит к увеличению ZT на 30–40% в сравнении материалом того же состава, полученным методом зонной плавки (с ZT = 1,4 при 100°C) [25].

Теплопроводность такого композита ниже в сравнении с объемным аналогом более чем на 40%, однако электротранспортные свойства не претерпели значительных изменений. Аналогичные результаты наблюдаются при использовании обработки в высокоэнергетической мельнице в процессе получения других традиционных термоэлектрических нанокомпозитов, таких как $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [26], n - и $p\text{-SiGe}$ [27,28], и $n\text{-Si}$ [29].

Однако наибольший интерес вызывают многофазные нанокомпозиты, которые содержат большое количество нановключений второй фазы (рис. 2г-е). Нановключения способствуют понижению χ_L а также увеличению S , благодаря изменениям электронной структуры.

Существует три главных подхода к формированию микроstructures из матрицы термоэлектрического материала с распределенными нановключениями:

1. Использование фазовых превращений в твердом состоянии, таких как выделение вторичной фазы, разложение неустойчивого соединения или эвтектическое превращение;

2. Непосредственное смешивание наночастиц и порошков термоэлектрических материалов;

3. Синтез гетероструктурных нанопорошков.

Первый способ получил широкое распространение в материалах на основе PbTe благодаря спинодальному распаду, происходящему при охлаждении расплава. При использовании этого подхода распределение наночастиц вторичной фазы достаточно равномерное, что является очень важным для усиления рассеивания фононов без увеличения рассеяния носителей заряда. Для наноматериалов на основе PbTe приводятся высокие значения $ZT = 1,7$ при 700К.

Получение из расплава - наиболее простой и удобный способ получения объемных термоэлектриков, содержащих наноразмерные включения, которые формируются в процессе охлаждения при переходе из однофазной области диаграммы состояния к двухфазной, процессе распада метастабильной фазы или комбинацией из быстрого охлаждения (заковки), приводящего к формированию аморфной структуры и последующей термообработки. Подобный подход формирования наноструктуры используется при получении PbTe [30-34], PbS [35], Mg₂Si [36], CoSb₃ [37] и Bi₂Te₃ [38]. На рисунке 3 приведены микрофотографии наночастиц, образующихся на раннем этапе выпадения второй фазы. Фононы с длиной волны больше размера нановключений не могут распространяться из-за эффекта размерного ограничения, или иными словами – эффекта фононного фильтра.

Поскольку длина свободного пробега фононов ограничена средним расстоянием между ближайшими нановключениями, размер и объемная доля наночастиц определяют тепловое сопротивление нанокompозита. Более того, особенности строения границы между наночастицами и матрицей также играют важную роль в определении термоэлектрических свойств наноструктурированного материала. Согласно Хи [40] рассматриваются три типа интерфейсов матрица-наполнитель согласно механизму локальной межфазной релаксации: когерентные (возможно присутствие упругих деформаций), полукogerентные (дислокации несоответствия окружены упругими деформациями) и некогерентные (взаимодействие между фазами минимально) (рис. 4).

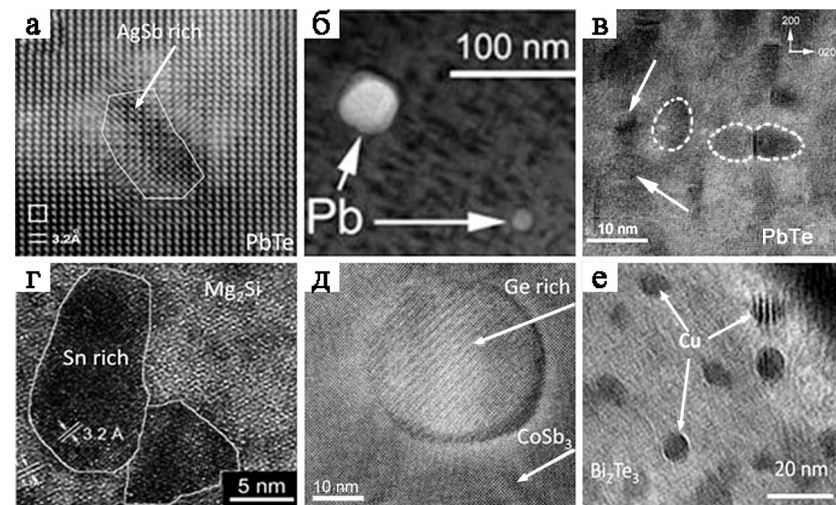


Рис. 3. Микрофотографии некоторых нанокompозитов:

a – AgPb₂₀SbTe₂₂ с включениями, богатыми AgSb [32]; *б* – Pb_{1,3}Te с включениями, богатыми Pb [39]; *в* – PbTe с пластинками, образованными областями, обедненными Pb [39]; *г* – Mg₂Si_{0,3925}Sn_{0,6}Sb_{0,0075} с включениями, богатыми Sn [36]; *д* – CoSb_{2,75}Te_{0,2}Ge_{0,05} с включениями, богатыми Ge [37]; *e* – Cu_{0,07}Bi₂Te₃ с включениями Cu [38]

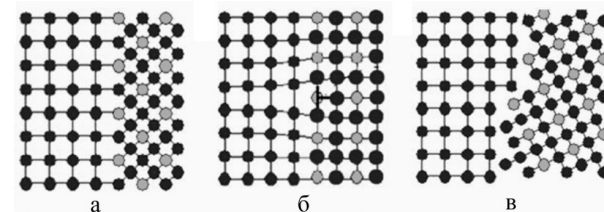


Рис. 4. Схематическое изображение границ раздела, возникающих в нанокompозитах: *a* – когерентная граница, *б* – полукogerентная граница, *в* – некогерентная граница

Все три типа границ могут значительно понижать решеточную теплопроводность, однако механизмы рассеяния фононов немного различаются. Во-первых, механические напряжения в случае когерентных границ значительно выше, чем в случае некогерентных. Рассеяние фононов на когерентных границах происходит на концентрациях напряжений из-за слабого несоответствия кристаллических решеток. Подобный эффект наблюдается в случае точечных дефектов в материале. Для некогерентных же границ понижение решеточной теплопроводности осуществляется благодаря несоответствию фононных мод. Полукogerентные границы обладают свойствами как когерентных, так и некогерентных границ. Несмотря на то, что некоге-

рентные границы способны значительно понижать решеточную теплопроводность, они также оказывают негативное влияние на электроперенос. Вот почему высокие $ZT \sim 1,7 - 1,8$ наблюдаются в композитах $PbTe$ с когерентными нановключениями $SrTe$ [31], $AgSbTe_2$ [32] и $NaSbTe_2$ [33], в то время как для некогерентных нановключений Sb [30] и Ag_2Te [34] значения термоэлектрической добротности составляют всего 1,4 - 1,5. Известно также о положительном влиянии когерентных границ на термоэлектрические свойства композитов $CoSn_{1.5}Te_{1.5}/CoSb_3$ [41], $Ag_{1.5}Sb_{1.5}Te/PbTe$ [42], полученных методами порошковой металлургии. Последующая термообработка позволяет изменять размер нановключений [43]. Таким образом границы раздела нановключение-матрица играют определяющую роль в рассеянии фононов, а возможность контроля морфологии границ раздела является одним из многообещающих способов улучшения термоэлектрических свойств материалов. Следует также упомянуть, что поры с размерами порядка нескольких нанометров также являются эффективными центрами рассеяния фононов [39,44].

Метод формирования микроstructures с распределенными нановключениями смешиванием наночастиц наполнителя и порошков термоэлектрических материалов может быть использован для любых материалов, благодаря простоте процесса. Согласно [45-53] добавление различных наночастиц (Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , TiO , SiC , CNT , Al_2O_3 и C_{60}) в традиционные термоэлектрические материалы ($FeSi_2$, $CoSb_3$, $ZrNiSn$ и Bi_2Te_3) приводит к увеличению теплового сопротивления на границах раздела фаз (таблицы 1, 2). Однако в то же время происходит сильное рассеяние электронов (таблица 1). Таким образом, выигрыш от снижения решеточной теплопроводности компенсируется уменьшением подвижности носителей и, как результат, наблюдается снижение ZT .

Таблица 1 Термоэлектрические свойства некоторых нанокompозитов с керамическими наночастицами в качестве наполнителя

Композит	σ , 10^5См	S , мкВ/К	k , Вт/(м·К)	ZT_{\max} (T_{\max} , °С)	Источ- ник
$FeSi_2 + Y_2O_3$ (0 об.%)	0,025	-180	5,7	0,04 (380)	[45]
$FeSi_2 + Y_2O_3$ (2 об.%)	0,012	-320	4,6	0,06 (420)	[45]
$FeSi_2 + SiO_2$ (0 вес.%)	0,025	-200	6,4	0,04 (400)	[46]
$FeSi_2 + SiO_2$ (4 вес.%)	0,025	-270	4,5	0,08 (400)	[46]
$FeSi_2 + TiO$ (0 вес.%)	0,025	-200	6,4	0,04 (400)	[46]
$FeSi_2 + TiO$ (4 вес.%)	0,033	-200	5,6	0,07 (400)	[46]
$ZrNiSn + ZrO_2$ (0 об.%)	0,18	-100	11,5	0,21 (580)	[47]
$ZrNiSn + ZrO_2$ (6 об.%)	0,15	-120	7,5	0,25 (630)	[47]
$CoSb_3 + ZrO_2$ (0 об.%)	0,7	52	3,9	0,18 (450)	[48]
$CoSb_3 + ZrO_2$ (6 об.%)	0,64	38	3,58	0,2 (450)	[48]

Таблица 2 Термоэлектрические свойства некоторых наногранулированных композитов на основе $Bi-Te$

Нанокompозит [тип проводимости]	Метод получения	ZT (T , °С)	k_L , Вт/(м·К)	Источ- ник
Bi_2Te_3 [n] + SiC	Измельчение в шаровой мельнице + ИПС*	0,66 (440)	-	[49]
$Bi_2(Te, Se)_3$ [n] + CNT	Измельчение в шаровой мельнице + ИПС	0,98 (423)	-	[50]
$Bi_2(Te, Se)_3$ [n] + Al_2O_3	Измельчение в шаровой мельнице + ИПС	0,99 (400)	0,43	[51]
$(Bi, Sb)_2Te_3$ [p] + C_{60}	Измельчение в шаровой мельнице + ГП**	1,17 (450)	0,40	[52,53]

* ИПС - искровое плазменное спекание

** ГП – горячее прессование

Достигнуть увеличения ZT (до 20%) можно оптимизацией количества наполнителя (табл. 2) [49-53]. Нановключения рассеивают главным образом низкочастотные фононы, в то время как наногранулы рассеивают фононы в очень широком диапазоне частот.

Очевидные преимущества перед методом добавления уже готовых оксидных наночастиц демонстрирует способ непосредственного формирования оксидных наночастиц на поверхности зерен в процессе получения нанопорошка. Так формирование наночастиц Yb_2O_3 внутри и на поверхности частиц $Yb_xCo_4Sb_{12}$ методом контролируемого окисления порошка $Yb_xCo_4Sb_{12}$ с избытком Yb приводит к значительному рассеянию фононов при относительно слабом уменьшении подвижности электронов, и, соответственно, увеличению ZT (до 1,3) [54].

Так как большинство оксидов обладают плохой электропроводностью, ожидается, что при использовании в качестве наполнителя полупроводниковых или металлических наночастиц тепловое сопротивление нанокompозита должно возрасти, но при этом подвижность носителей тока изменится незначительно. Одновременное увеличение электрической проводимости и подавление решеточной теплопроводности наблюдается при введении избыточного Sb в $Yb_{0.2}Co_4Sb_{12}$, полученного методами спинингования расплава и последующего ИПС спекания. Частицы Sb с размерами несколько десятков нанометров располагаются по границам зерен, что приводит к увеличению ZT до 1,26 при 800К [55]. Похожий эффект, включающий уменьшение теплопроводности и увеличение электропроводности, также наблюдается в нанокompозите $Ag/CoSb_3$, в котором наночастицы Ag введены методом пропитки скомпактированного порошка раствором $AgNO_3$ в этаноле и последующего термического разложения $AgNO_3$ до наночастиц Ag с размером порядка 10 нм [56]. Подобным способом могут быть введены благо-

родные металлы, такие как золото и медь. Известно, что большинство объемных материалов, полученных химическим способом из синтезированных нанопорошков, обладают низкими значениями фактора мощности из-за присутствия поверхностно-активных веществ и частиц прекурсора на поверхности наночастиц. Например, химическое осаждение слоев Na, K и Ru на поверхности наночастиц Bi_2Te_3 , синтезированных гидротермальным способом, приводит к увеличению фактора мощности композита, полученного из этих частиц, в сравнении с образцом, полученным из частиц без покрытия [58]. Увеличение фактора мощности подобных композитов связывается с увеличением подвижности носителей заряда из-за лучшего контакта между зернами.

1.2.2. Увеличение фактора мощности

Понижение решеточной теплопроводности в наноструктурированных материалах в ранних работах рассматривалось как основной способ увеличения ZT . Однако последние экспериментальные работы, посвященные изучению объемных термоэлектрических материалов с наноразмерными включениями и гранулированных наноконпозитов, подтверждают, что термоэлектрические свойства могут быть улучшены за счет увеличения фактора термоэлектрической мощности $S^2\sigma$. Например, в сверхрешетке квантовых точек $\text{PbTe}/\text{PbTeSe}$ наблюдается двукратное увеличение ZT при комнатной температуре по сравнению с объемным PbTe [9,58]. Такое увеличение ZT наблюдается также в наногранулированных PbTe [59], Si и Ge [60]. Ниже будут рассмотрены физические основы увеличения фактора термоэлектрической мощности $S^2\sigma$ (где S – коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность) в наноструктурированных термоэлектриках.

1.2.2.1 Увеличение коэффициента Зеебека

Поскольку S определяется производными по энергии от электронной плотности состояний $N(E)$ и времени релаксации носителей заряда τ через зависимость Мотта, записанную в виде

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln g(E)}{dE} + \frac{d \ln \tau(E) \nu(E)^2}{dE} \right)_{E=E_F}, \quad (13)$$

коэффициент Зеебека может быть увеличен, если увеличится хотя бы одно слагаемое в скобках (13).

Квантовый размерный эффект может создавать резкие изменения в плотности состояний (первое слагаемое формулы (13)), что приводит к увеличению S [61]. Вторым слагаемым также можно управлять, благодаря эффекту энергетической фильтрации носителей [62-64]

Рассмотрим эти явления подробнее.

Квантовый размерный эффект. Из формулы Мотта (13) видно, что для получения высоких значений S необходимо обеспечить резкое изменение плотности состояний вблизи уровня Ферми. Этого можно добиться при переходе к низкоразмерным структурам. Так, плотность состояний в материале в зависимости от размеров определяется следующими выражениями

$$g_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_d}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}, \quad E \geq 0, \quad m_d = \sqrt[3]{m_x m_y m_z}, \quad (14)$$

$$g_{2D,n}(E) = \frac{m_d}{a\pi\hbar^2}, \quad E \geq E_n, \quad m_d = \sqrt{m_x m_y}, \quad (15)$$

$$g_{1D, nm}(E) = \frac{1}{a^2\pi} \left(\frac{2m_d}{\hbar^2} \right)^{1/2} (E - E_{nm})^{-1/2}, \quad E \geq E_{nm}, \quad m_d = m_x, \quad (16)$$

где a – характерный размер соответствующей низкоразмерной структуры; m_x , m_y и m_z – главные компоненты тензора эффективной массы; n , $m = 1, 2, 3, \dots$ – номер подзоны; E_n и E_{nm} – квантовые уровни энергии, связанные с ограничением движения электрона в одном или двух направлениях.

Зависимости $g(E)$, построенные согласно выражениям (14)-(16), приведены на рисунке 5 [2].

С точки зрения повышения фактора мощности в термоэлектрических материалах важно, что, в низкоразмерных структурах, во-первых, плотность состояний сильно зависит от размерности структуры, а, во-вторых, плотность состояний обратно пропорциональна характерному размеру структуры.

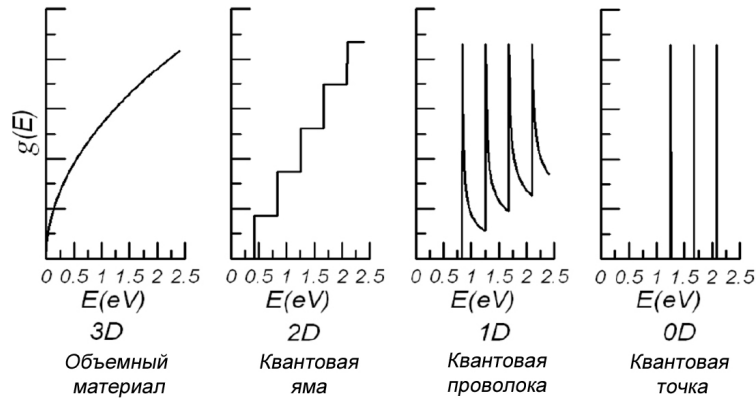


Рис. 5. Плотность состояний, $g(E)$, для 3D, 2D и 1D электронов газа в объемном материале, квантовой яме и квантовой проволоке, соответственно. «Ступеньки» обусловлены наложением нескольких подзон, каждая из которых смещена вверх от энергии основного состояния (E_0) энергией удержания (E_1, E_2 , и т.д.) [2]

Результаты исследований, выполненных в последнее время [63,64], позволяют предположить, что именно переход к наноструктурам (квантовые точки, наносу, сверхрешетки, объемные нанокомпозиты) на основе или уже применяемых термоэлектрических материалов, или новых материалов, является наиболее перспективным способом повышения термоэлектрической добротности.

Энергетическая фильтрация и селективный рассеяний носителей заряда. Результаты экспериментальных исследований показывают, что рассеяние носителей на границах раздела могут играть очень важную роль в общем увеличении ZT . В частности, предполагается, что для поликристаллических материалов зерна являются ловушками для носителей, обладающих малым значением энергии, в то время как носители с более высокими энергиями диффундируют через образец [65]. Фактически, улучшение термоэлектрических свойств нанокомпозитов происходит благодаря механизму рассеяния носителей на потенциальном барьере, возникающем на границе раздела и играющем роль фильтра, задерживающего носители с низкой энергией. Поскольку средняя энергия, приходящаяся на один носитель заряда растет, растет также и S , в то время как σ незначительно уменьшается. Кроме того, эффект фильтрации эквивалентен увеличению ширины запрещенной зоны полупроводника и, таким образом, позволяет снизить негативное влияние эффекта биполярной диффузии в области собственной проводимости.

Экспериментально эффект энергетической фильтрации реализован в тонких пленках сверхрешеток арсенида индия-галлия [66], объемном PbTe

с нановключениями Pb [67], нанокристаллическом PbTe [59,68,69], наноструктурированном SiGe [27] и материалах на основе ZnO [70-72].

Для объяснения полученных экспериментальных фактов было предложено несколько теорий, в основе которых лежит наличие на границах нанозерен или на границах нановключение-матрица потенциальных барьеров, пропускающих носители заряда с энергиями, превышающими высоту барьера и не пропускающими с меньшими энергиями.

Так, предложенная в [73] феноменологическая модель, описывает электроперенос в наногранулированных структурах, при котором движение носителей заряда считается квазиравновесным и диффузионным. В этом случае выражения для электрической проводимости (σ) и термоэдс (S) можно представить в виде:

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^{\infty} \tau(E) g(E) E^2 \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE, \quad (17)$$

$$S = \frac{1}{eT} \left[\frac{\int_0^{\infty} \tau(E) g(E) E^2 \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE}{\int_0^{\infty} \tau(E) g(E) E \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE} - \mu \right], \quad (18)$$

где e – заряд электрона; m^* – эффективная масса; μ – химический потенциал материала; $\tau(E)$ – время релаксации импульса носителей заряда; $g(E)$ – плотность состояний; $f(E)$ – функция распределения энергии.

Согласно модельным представлениям [73], гранулы нанокомпозита обладают средними одинаковыми характеристиками. Наличие границ раздела не оказывает сильного воздействия на зонную структуру гранул, и их электронная структура соответствует электронной структуре объемного материала. Ключевой особенностью данной модели является наличие потенциальных барьеров между зернами. Барьеры, также как и гранулы, характеризуются средними значениями своих параметров. В модели используются барьеры прямоугольной формы высотой E_b , длиной W . Расстояние между соседними барьерами, определяемое размерами входящих в нанокомпозит гранул, равно L (рис. 6). Средние значения E_b, W, L могут быть получены из экспериментов.

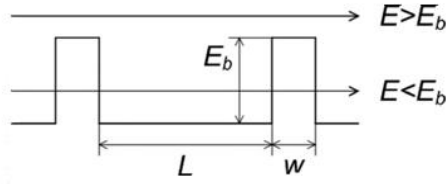


Рис. 6. Схема зарядопереноса через гранулу, ограниченную прямоугольными потенциальными барьерами. E – энергия носителей заряда.

Физическая причина образования потенциальных барьеров на границах зерен заключается в том, что дефекты на поверхности гранулы создают локализованные состояния – ловушки [74], которые захватывают носители заряда и остаются электрически нейтральными до тех пор, пока носители заряда находятся на них, что приводит к образованию потенциального барьера высотой E_b .

Процесс диффузии носителей заряда определяется вероятностью прохождения через междоузельные потенциальные барьеры или отражения от них. Если ввести вероятность прохождения через единичный барьер как $T(E)$, то расстояние, которое пройдут носители заряда при прохождении через первый барьер и рассеянии на втором задается как $T(E)(1-T(E))L$, после прохождения через второй барьер и рассеянии третьем - $T(E)^2(1-T(E))2L$ и т.д. Таким образом после прохождения N барьеров длина свободного пробега носителей заряда будет определяться выражением:

$$\lambda = \sum_{n=1}^{N \rightarrow \infty} T(E)^n (1-T(E)) nL = \frac{T(E)}{1-T(E)}, \quad (19)$$

а соответствующее этой длине свободного пробега время релаксации при рассеянии на междоузельных барьерах будет равно

$$\tau_b(E) = \frac{\lambda}{v}, \quad (20)$$

где $v = \sqrt{\frac{2E}{m^*}}$ - средняя скорость носителей заряда.

Учитывая дополнительные механизмы рассеяния носителей заряда, такие как рассеяние на акустических фононах, неполярных оптических фононах и ионизированных примесях, общее время релаксации носителей заряда можно определить из правила Матиссена:

$$\frac{1}{\tau(E)} = \sum_i \frac{1}{\tau_i(E)}, \quad (21)$$

где $\tau_i(E)$ - время релаксации для каждого из механизмов рассеяния.

Подставляя полученное время релаксации носителей заряда в (17) и (18) можно получить оценки электрической проводимости (σ) и термоэдс (S) в зависимости от параметров барьера.

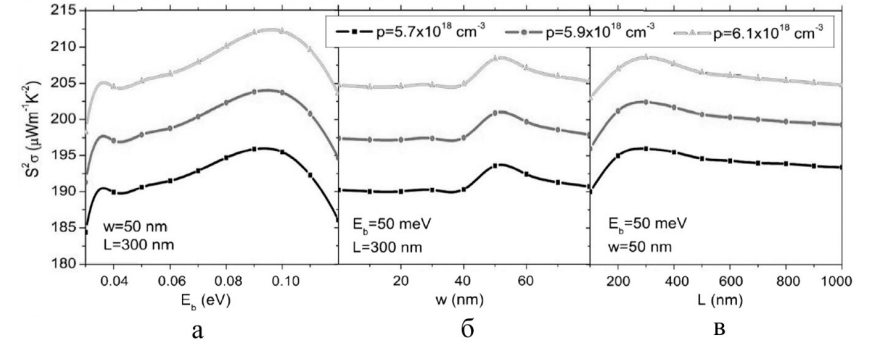


Рис. 7. Фактор термоэлектрической мощности как функция от высоты барьера (а), его ширины (б) и размера гранул (в)

Таким образом, фактор термоэлектрической мощности можно увеличить путем подбора оптимальных высоты, ширины потенциального барьера, а также размера гранул нанокompозита (рис. 7). Учет основных физических параметров материалов, таких как ширина запрещенной зоны, эффективная масса носителей заряда, диэлектрическая проницаемость, время релаксации позволяет в рамках данной теоретической модели спрогнозировать значения термоэлектрических коэффициентов для различных материалов.

К недостатку описанной выше модели следует отнести то, что в ней допускается независимое изменение ширины и высоты барьера, которые также не зависят от степени легирования материала гранул. Более того, реальное распределение потенциала в области границы раздела в рамках данной модели заменяется эквивалентным прямоугольным барьером, что, как будет показано ниже, не соответствует действительности.

Для описания реального распределения потенциала в области границы раздела зачастую используется модель двойного барьера Шоттки. Данная модель была впервые предложена Дж. Сито [75] для объяснения электропереноса в тонких пленках поликристаллического Si. Позже справедливость

данной модели была доказана для других поликристаллических материалов как n- так и p- типа включая оксидные полупроводники [76].

Основная идея модели заключается в предположении о существовании дополнительных поверхностных состояний, которые являются ловушками. Для полупроводника n-типа эти состояния могут быть заполнены электронами с донорных уровней. Это приводит к образованию области отрицательного пространственного заряда на границе раздела зерен и области положительного пространственного заряда по обе стороны от нее. Такую область пространственного заряда, играющую роль барьера для электронов, называют двойным барьером Шоттки. На рисунке 8 представлено схематическое изображение зонной диаграммы наноструктурированного материала n-типа с образованием двойного барьера Шоттки.

На границах зерен уровень Ферми μ закреплен состояниями (BS) с высокой плотностью состояний. Если уровень Ферми в зернах выше уровня этих состояний, на границах зерен образуется потенциальный барьер высоты ε_b . Когда носители заряда, имеющие распределение энергии A_b проходят через потенциальный барьер, та часть носителей, которые имеют энергию ниже, чем ε_b сильно рассеиваются. Заштрихованные области A_b и A_a на рисунке 8 представляют собой распределение носителей по энергии до и после прохождения через потенциальный барьер, соответственно [77].

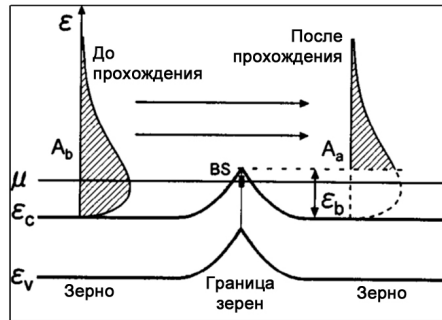


Рис. 8. Принципиальная схема образования потенциального барьера на границах зерен [77]

Гранулы наноструктурного материала характеризуются значениями их размера (в одномерном модельном случае длины l_g), концентрацией доноров (N_D) и энергией (E_D) основных носителей, а граница раздела – размерами (длиной l_i), концентрацией ловушек (N_T) и энергией (E_T) поверхностных состояний. Расстояние от границы раздела зерен до области внутри зерна, выбранное таким образом, что суммарный заряд в грануле равен нулю, называется длиной экранирования и определяется как $l_{scr} = l_i N_T / N_D$.

Решая уравнение Пуассона и приняв $l_i = 0,5$ нм, $N_T = 10^{20} \text{см}^{-3}$, $N_D = 10^{19} \text{см}^{-3}$ и $\varepsilon = 10$ (диэлектрическая проницаемость материала зерен) авторы [78] получили распределение потенциала в области границы раздела двух зерен в зависимости от концентрации носителей (рис. 9а, б), из которого видно, что ширина потенциального барьера уменьшается с увеличением концентрации доноров. Зависимость же высоты двойного барьера Шоттки от концентрации доноров немонотонна (рис. 9в) [75]. При низких концентрациях легирующего элемента все электроны захвачены в ловушки на границе зерен. С увеличением концентрации доноров высота барьера растет линейно до тех пор, пока все свободные поверхностные состояния не заполнятся электронами. Уменьшение высоты барьера с дальнейшим увеличением концентрации доноров связано с ростом длины экранирования.

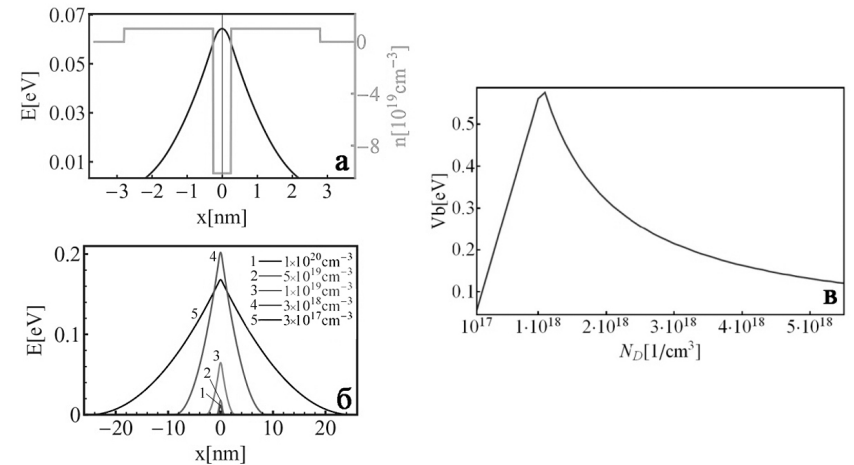


Рис. 9. Потенциальный барьер на границе зерен:

а – распределение пространственного заряда и профиль распределения потенциала в области границы разделя двух зерен; б - профиль распределения потенциала в области границы разделя двух зерен для различных значений концентрации носителей заряда N_D ; в – зависимость высоты двойного барьера Шоттки от концентрации носителей заряда N_D [78]

Использование однозонной модели эффективной массы в рамках формализма Ландаура при исследовании влияния двойного барьера Шоттки на термоэлектрические свойства нанокмпозитов ZnO-ZnS позволило показать, что значительное увеличение термоэлектрической добротности произойдет в случае, когда высота двойного барьера Шоттки станет сравнима с химическим потенциалом материала [78]. В реальных материалах выполне-

ние данного условия невозможно из-за влияния на высоту барьера экранирования. Несмотря на крайнюю неэффективность энергетической фильтрации носителей для увеличения коэффициента Зеебека, нельзя исключать увеличение фактора термоэлектрической мощности, а, следовательно, и термоэлектрической добротности наноструктурированных материалов, в результате иных эффектов энергетически-зависимого рассеяния зарядов на границах зерен.

Рассмотрение концепции энергетической фильтрации электронов на примере металлических наночастиц, внедренных в полупроводниковую матрицу, показывает, что в этом случае перенос заряда определяется границами раздела металл/полупроводник, в области которых происходит изгиб энергетических зон, создающих электрический потенциал, который может действовать в качестве фильтра, рассеивающего низкоэнергетические электроны [79].

Связь между коэффициентом Зеебека размером и объемной долей нановключений определяется формулой Мотта, записанной в виде:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln g(E)}{dE} + \frac{d \ln \tau(E)}{dE} + \frac{d \ln v(E)^2}{dE} \right)_{E=E_F}. \quad (22)$$

Время релаксации носителей в композите в нановключениях определяется как:

$$\tau^{-1} = \tau_{bulk}^{-1} + \tau_i^{-1}, \quad (23)$$

где τ_i – время релаксации при рассеянии на потенциале $V(r)$ распределенных произвольным образом металлических нановключений.

$$\tau_i^{-1} = n_i \nu \sigma_i, \quad (24)$$

где $n_i = 3x/4\pi R^3$ концентрация нановключений, σ_i – сечение рассеяния электрона и $\nu = d_p E_p$ – скорость электронов с импульсом p .

Зависимость коэффициента Зеебека от V_B представлена на рисунке 10. Наличие электростатического потенциала приводит к увеличению S независимо от знака V_B . ($V_B = 0$ эквивалентно объемному РbТе. Отрицательные значения относятся к случаю потенциальной ямы на границе раздела фаз, а положительные – к барьеру Шоттки). Такая зависимость $S(V_B)$ при малых $|V_B|$ может быть объяснена из приближения Борна, которое предсказывает,

что величина, обратная времени релаксации пропорциональна квадрату потенциала возмущения. С увеличением $|V_B|$ вклад от рассеяния на нановключениях увеличивается, что приводит к росту S . Для больших $|V_B|$ рассеяние на наночастицах становится доминирующим, и зависимость $S(V_B)$ выходит на насыщение.

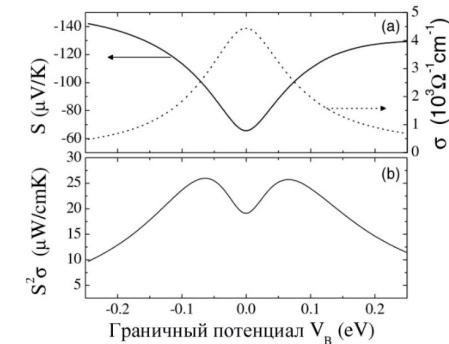


Рис. 10. Результаты расчета электрофизических характеристик для РbТе как функции граничного потенциала V_B ($R = 1,5$ нм, $T = 300$ К, $x = 5\%$ и $n = 2,5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$): a – коэффициенты Зеебека и электропроводности; b – фактор мощности [79]

На рисунке 10 также показаны результаты расчета σ в зависимости от величины граничного потенциала. Электропроводность уменьшается с увеличением $|V_B|$ достаточно симметрично при $\pm V_B$. Расчеты фактора термоэлектрической мощности из S и σ показывают, что на зависимости имеется два максимума при оптимальных значения V_B по причине насыщения S при больших V_B , в то время как σ продолжает уменьшаться с ростом $|V_B|$. Для РbТе, содержащего нановключения Рb оценки показывают, что оптимальное значение $V_B \approx \pm 0,07$ эВ, при этом фактор мощности может быть увеличен на 35% относительно объемного РbТе, не содержащего нановключений [79]. Таким образом, на межфазных границах матрица-металлические нановключения существует оптимальный потенциал рассеяния, приводящий к повышению коэффициента термоэлектрической добротности. Обеспечить оптимальное значение потенциала можно, подобрав необходимые объемную долю, размер и форму нановключений.

Несмотря на то, что рассеяние носителей заряда подразумевает уменьшение электропроводности, средняя энергия проводящих электронов может быть увеличена за счет оптимизации уровня легирования и высоты граничного потенциала, что приводит к увеличению фактора термоэлектрической мощности. Вклад эффекта энергетической фильтрации в повышение фактора термоэлектрической мощности преобладает при высоком уровне легирования, в то время как при более низком уровне легирования увеличение

ZT определяется снижением решеточной теплопроводности благодаря рассеянию фононов на нановключениях [78,79].

Согласно [80] значительное увеличение коэффициента Зеебека Sb_2Te_3 с 115,6 до 151,6 мкВ/К можно получить благодаря эффекту фильтрации низкоэнергетических носителей заряда при введении в материал наночастиц Pt. Похожий эффект фильтрации обнаруживается и в нанокompозитах $InSb/Ce_yCo_4Sb_{12}$ [81] и $GaSb/Yb_yCo_4Sb_{12}$ [82].

В дополнение к эффекту фильтрации экспериментально подтвержденным является селективное рассеяние. Согласно [83] добавление в твердые растворы n- и p-типа на основе Bi_2Te_3 наночастиц SiC приводит к слабому росту фактора мощности для p- $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ и понижению фактора мощности для n- $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$. Согласно результатам измерения эффекта Холла добавление 1% SiC в твердые растворы n- $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ и p- $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ повышает в них концентрацию носителей на 100% и 150% соответственно. Подвижность носителей заряда при этом снижается в большей степени для n- $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ (на 90%) и в меньшей для p- $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ (на 50%). Изменение концентрации носителей связывается с тем, что при добавлении SiC происходит образование вакансий Te в $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ и антиструктурных дефектов Sb в $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$. Разное влияние на подвижность носителей заряда объясняется тем, что наночастицы SiC в материалах на основе Bi_2Te_3 рассеивают электроны сильнее, чем дырки. Такое селективное рассеяние может быть полезным для понижения эффекта биполярной диффузии через соотношение μ_e/μ_h [84].

Переход полуметалл-полупроводник. Одним из материалов с очень высоким потенциалом для термоэлектрических приложений уже в течение многих лет является Bi и материалы на его основе. Это обусловлено двумя особенностями Bi:

1. Большое значение подвижности носителей заряда благодаря большому времени релаксации и малой эффективной массе ($\mu = 3,5 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ в сравнении с $0,14 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ для Si);

2. Низкая теплопроводность кристаллической решетки из-за большой массы атомов ($\chi_L \sim 0,9 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) [61].

К сожалению, Bi является полуметаллом, т.е. его зона проводимости и валентная зона слабо перекрыты, а, следовательно, термоэдс мало из-за конкурирующих вкладов электронов и дырок. Тем не менее, если получится уменьшить конкурирующие вклады, Bi может обладать большим фактором термоэлектрической мощности.

В работах [18, 85] отмечается, что уменьшение размеров при получении сверхрешеток или нанопроволочек приводит к сдвигу зоны проводимости вверх по энергии, а валентной зоны вниз, что приводит к образованию запрещенной зоны в этих наноструктурах (рис. 11). Это явление получило название переход полуметалл-полупроводник.

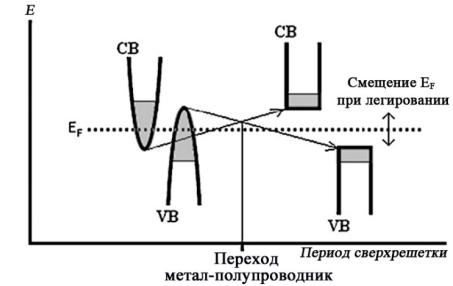


Рис. 11. Изменение положения зоны проводимости (CB) и валентной зоны (VB) с уменьшением характерного размера наноструктуры (периода сверхрешетки или диаметра нанопроволочки), приводящее к образованию запрещенной зоны [18]

Сверхрешетки с наноразмерным периодом обладают свойствами полупроводника и могут быть оптимально легированы для получения p- или n-типа проводимости и достижения максимального значения фактора термоэлектрической мощности $S^2\sigma$.

Влияние перехода полуметалл-полупроводник на увеличение значений фактора термоэлектрической мощности подробно рассмотрено как теоретически, так и экспериментально для наноструктур на основе Bi и сплавов Bi-Sb [86,87]. Как следует из зависимости ZT от характеристического размера для нанопроволочек и квантовых ям на основе Bi (рис. 12), уменьшение их размера приводят к резкому увеличению ZT вследствие квантовых размерных эффектов [88]. Возможность перехода полуметалл-полупроводник существует также в графене и углеродных нанотрубках [89].

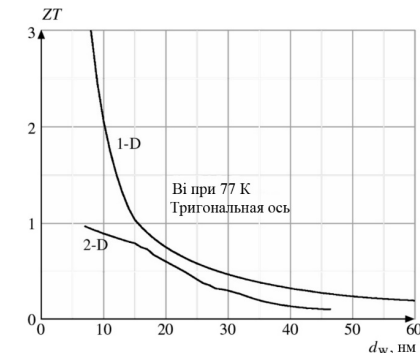


Рис. 12. Зависимость ZT для 1D (нанопроволочки) и 2D (квантовая яма) наноструктур Bi от характеристического размера d_w (толщина пленки или диаметр нанопроволочки) при 77К [88]

Если рассматривать непрерывные растворы Bi-Sb, то в этой системе в объемном состоянии происходит перестройка зонной структуры от висмута к сурьме с образованием запрещенной зоны при концентрации сурьмы от 6,5 до 22 ат.% [91, 92]. Таким образом, на термоэлектрические свойства нанопроволок Bi-Sb влияют как размер, так и концентрация Sb [90] (рис. 13), что позволяет путем выбора оптимальных значений этих параметров достигать максимальных значений фактора термоэлектрической мощности и добротности.

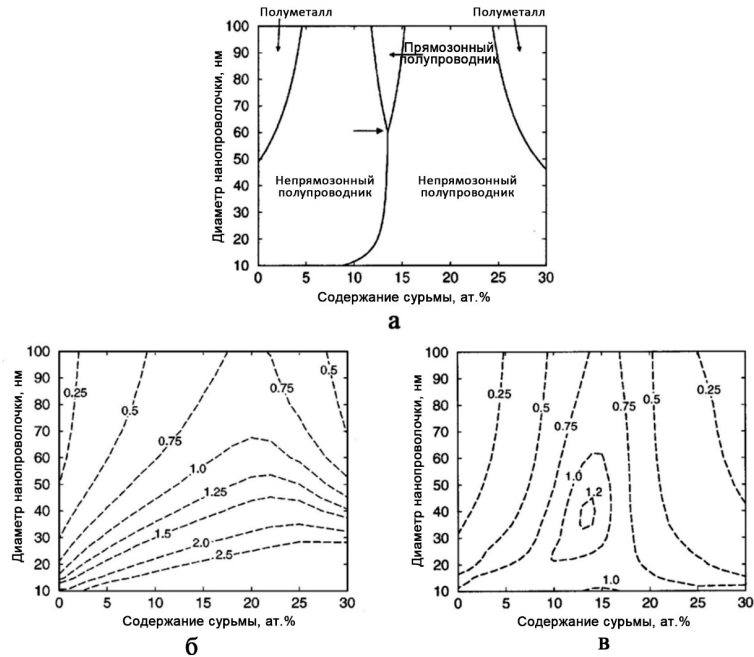


Рис. 13. Фазовая диаграмма нанопроволочек твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (а), контурные изображения, характеризующие зависимости ZT от состава и диаметра нанопроволочек твердых растворов n- $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (б) и p- $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (в) [90]

1.2.2.2 Увеличение электропроводности. Модуляционное легирование

Традиционный способ получения требуемой концентрации носителей в полупроводниках (электронов или дырок), заключается в легирование донорными или акцепторными примесями. При термической активации носители покидают атомы примесей, оставляя их в ионизированном состоянии. При этом рост концентрации образующихся свободных носителей заряда

приводит к уменьшению их подвижность из-за усиления рассеяния носителей на ионах примеси [93,94]. Таким образом, необходимы другие способы легирования, которые позволяют одновременно сочетать высокие значения концентрации примесных носителей и их подвижности. В связи с этим большой интерес представляет метод модуляционного легирования, впервые предложенный для плоских полупроводниковых гетероструктур GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [95].

Суть метода модуляционного легирования заключается в разделении области полупроводника, где образуются носители заряда, и области, где проходит их перенос. Такое разделение возможно при получении гетероструктур, называемых модуляционно-легированными. Два материала с почти одинаковыми постоянными решетки, но разным значением ширины запрещенной зоны образуют гетеропереход (рис. 14).

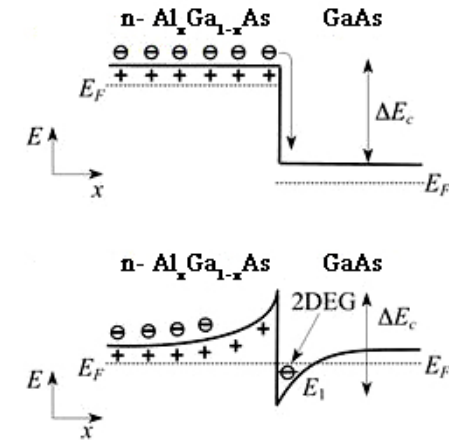


Рис. 14. Зонная диаграмма гетероперехода GaAs и n- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, иллюстрирующая метод модуляционного легирования (E_C и E_F - край зоны проводимости и энергии Ферми соответственно): а – неравновесное состояние; б – равновесное состояние [96]

Классическим примером такого гетероперехода является обычно используемый при изготовлении полупроводниковых лазерных диодов переход GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Постоянные решетки этих полупроводников различаются менее чем на 1%, а прямая запрещенная зона $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с содержанием Al менее 40% шире, чем в GaAs. Разница энергий между запрещенными зонами делится приблизительно как 60/40 между зоной проводимости и валентной зоной. В результате на границе раздела возникает разрыв зон, как показано на рисунке 14. Если материал с большей шириной запрещенной зоны ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) легирован мелкими донорами, уровень Ферми смещается

от середины запрещенной зоны $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ к уровню доноров. Для выравнивания химического потенциала в обоих материалах, электроны потекут из $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в область с более низкой потенциальной энергией, т.е. в GaAs. Не имея возможности преодолеть потенциальный барьер ΔE_C и вернуться обратно, захваченные в приграничной области перехода электроны способствуют образованию электростатического потенциала, который совместно с притяжением положительно заряженными ионами примеси «прижимает» их к границе [96]. В результате у границы гетероперехода со стороны слаболегированного полупроводника с более узкой запрещенной зоной для электронов образуется треугольная квантовая яма. Ширина этой ямы — несколько нанометров. Электроны внутри этой квантовой ямы свободно перемещаются в плоскости, параллельной плоскости гетероперехода, а в перпендикулярном направлении энергетические уровни, как и в случае прямоугольных квантовых ям, квантованы. Таким образом, в области слабо легированного узкозонного полупроводника у границы гетероперехода образуется двумерный электронный газ (2DEG).

Эти 2D электроны физически отделены от ионизированных примесей в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, следовательно, слабо рассеиваются на заряженных примесях [95]. Если удастся избежать значительного рассеяния на дефектах границы раздела, то подвижность 2D электронного газа при модуляционном легировании может приближаться к теоретическому пределу, обусловленному фонным рассеянием.

Влияние модуляционного легирования на термоэлектрические свойства наноструктур подробно изучены в [97] и [98] на примере сверхрешеток $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и некоторых нанокмозитов. В первом случае сверхрешетки $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}/\text{Si}$, полученные на подложке Si [100], равномерно легированы и обладают дырочной проводимостью. Слои $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ выступают в роли квантовых ям (КЯ) а Si в качестве барьерного слоя. Во втором случае сверхрешетки $\text{n-Si}/\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ легированы модуляционно, где Si является слоем с КЯ а $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ — барьерным слоем. В обоих случаях концентрация носителей ($n \approx 10^{19}/\text{см}^3$), толщина слоев с квантовыми ямами ($a \approx 1-5$ нм), и толщина барьерных слоев ($b \approx 20-30$ нм), а также число периодов (10-15), были схожи. Зонные диаграммы гетероструктур Si/SiGe, где дырки и электроны могут быть ограничены в слоях КЯ SiGe и Si, соответственно, показаны на рисунке 15.

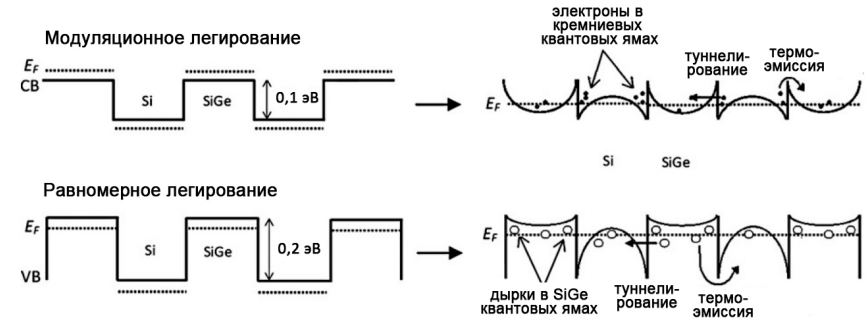


Рис. 15. Зонная структура сверхрешеток Si/SiGe: зона проводимости модуляционно-легированной сверхрешетки n-Si/Si_{0,7}Ge_{0,3} [98] и валентная зона равномерно легированной сверхрешетки p-Si_{0,8}Ge_{0,2}/Si [97]

В обоих случаях наиболее существенная проводимость должна происходить по сильно легированным барьерным слоям Si. Потенциальный барьер является относительно низким (из-за небольшого смещения зон 0,1-0,2 эВ) и тонким (из-за значительного изгиба зон в результате сильного легирования в барьерном слое), что может приводить как к термоэлектронной эмиссии через барьер, так и к туннелированию, как показано на рисунке 15. И термоэмиссионные и туннельные токи снижают квантовые эффекты. Следует отметить, что первое является классическим эффектом, в котором термически возбужденные электроны получают достаточную энергию для преодоления потенциального барьера, в то время как последний является квантово-механическим эффектом, где туннелирующие электроны проникают сквозь барьер, несмотря на более низкую энергию, чем высота барьера.

Как показано на рисунке 16, величина S^2n для сверхрешеток превосходит лучшие значения для равномерно легированных материалов SiGe. Значения S^2n для сверхрешеток с малым периодом в 2-3 раза больше, чем в объемных материалах, что свидетельствует о том, что повышение связано с увеличением в плотности электронных состояний, а не ростом концентрации (n). Также интересно отметить, что увеличение S^2n для сверхрешеток легированных однородно оказывается выражено слабее, чем у легированных модуляционно. Это возможно из-за большей проводимости по барьерным слоям в первом случае, о чем упоминалось ранее.

Стоит также отметить, что в то время как в сверхрешетках n-Si/Si_{0,7}Ge_{0,3 μ уменьшается с a , предположительно, из-за увеличения влияния рассеяния на границах раздела, значения μ остаются выше по сравнению с объемными Si или Si_{0,7}Ge_{0,3} с меньшими n и a . Например, для сверхрешеток с $n = 1,8 \cdot 10^{19}/\text{см}^3$, $\mu \sim 535 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, в то время как μ объемного n-Si с аналогичным n составляет только $\sim 100 \text{ см}^2/\text{с}$. С увеличением n до $6,1 \cdot 10^{19}/\text{см}^3$ в сверхрешетках квантовых ям Si/Si_{0,7}Ge_{0,3}, последние данные $\mu \sim 10^5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$,}

приближается к значению для Si. Более высокие значения подвижностимогут быть следствием эффекта модулированного легирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1

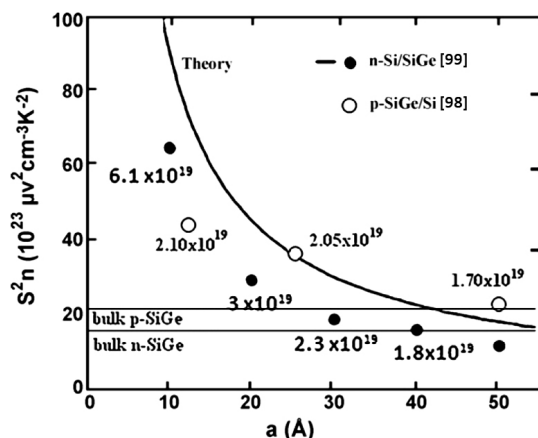


Рис. 16. Зависимость величины $S^2 n$ n-Si/Si_{0.7}Ge_{0.3} и p-Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si в сравнении со сплавами p- и n-Si_{0.7}Ge_{0.3}. Сплошная линия – результаты теоретических расчетов для n-Si/Si_{0.7}Ge_{0.3} [99]

Аналогичные эффекты могут реализовываться также в двухфазных композитах, в которых легирующие элементы располагаются только в одной фазе. При определенных условиях, носители заряда могут отделяться от «своих» гранул и двигаться в гранулах, не подвергнутых дополнительному легированию, приводя к высоким значениям подвижности в сравнении с традиционным легированием, и, как следствие к более высоким значениям фактора мощности. Эта концепция подтверждается экспериментально: обнаружено увеличение фактора мощности на 40% относительно p-Si₈₆Ge₁₆B_{1.5} для образца (Si₈₀Ge₂₀)_{0.7}(Si₁₀₀B₅)_{0.3} с применением модуляционного легирования и на 20% для образца (Si₈₀Ge₂₀)_{0.8}(Si₁₀₀P₃)_{0.2} в сравнении с n-Si₈₄Ge₁₆P_{0.6} [99]. При замене наночастиц Si₁₀₀P₃ частицами состава Si₇₀Ge₃₀P₃ и использовании в качестве матрицы состава Si₉₅Ge₅ в модуляционно-легированном композите (Si₉₅Ge₅)_{0.65}(Si₇₀Ge₃₀)_{0.35} достигнуты значения ZT ~ 1,3, что на 30-40% больше, чем в эквивалентном Si_{86.25}Ge_{13.75}P_{1.05} [100]. Оптимальный состав (Si₉₅Ge₅)_{0.65}(Si₇₀Ge₃₀)_{0.35} с низким содержанием Ge и, как следствие, с более низкой стоимостью может составить конкуренцию применяемому в настоящее время однородному сплаву Si₈₀Ge₂₀P₂ [101]. Отметим также, что оптимизация микро- и наноструктуры имеет еще немалый потенциал для дальнейшего совершенствования термоэлектрических характеристик материалов.

Несмотря на то, что усилия, направленные на повышение величины термоэлектрической добротности в наноструктурах, привели к определенному прогрессу и никаким теоретическим ограничениям для верхней границы параметра добротности термоэлектрических материалов не существует, на настоящий момент остается много проблем, физическая природа которых часто неизвестна. Так модели, описывающие влияние границ раздела на электроперенос в наноструктурах, как правило, сводятся к образованию потенциального барьера на границе раздела между нанозернами, возникающего из-за наличия на поверхности зерен электронных состояний-ловушек. Однако ни в одной из представленных моделей не рассматривается физическая природа этих состояний, а при описании механизма образования барьера не учитывается возможность изменения энергетического спектра носителей внутри объема зерен материала при переходе к размерам порядка десятков или даже единиц нанометров. Помимо этого, ни одна из представленных моделей не учитывает возможность нарушения электронейтральности наногранул, что может приводить к эффекту, аналогичному явлению кулоновской блокады в композитах металл-диэлектрик. Более того, не рассматривается случай, при котором волновые функции электронов граничных состояний начинают перекрываться, и электроперенос определяется уже не материалом матрицы или наполнителя, а этими электронными состояниями в наноструктурированном материале.

Тем не менее, несмотря на достаточно большое количество вопросов, сформулированных выше, результаты исследований, выполненных в последнее время, показывают, что именно переход к наноструктурам (квантовые точки, нановолокна, сверхрешетки, объемные нанокомпозиты) на основе или уже применяемых термоэлектрических материалов, или новых материалов, является наиболее перспективным способом повышения термоэлектрической добротности.

ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

2.1. Магнитоэлектрические свойства композитов

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект был предсказан Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем в 1956 г. [102] и заключается в возникновении поляризации магнетoeлектрика P под действием магнитного поля H (прямой МЭ эффект) или появлении макроскопической намагниченности магнетoeлектрика M под действием электрического поля E (обратный МЭ эффект).

Для магнетoeлектрика, помещенного в однородные электрические и магнитные поля, выражение для свободной энергии F имеет вид

$$F(E, H) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots, \quad (25)$$

где P^S и M^S – спонтанная поляризация и спонтанная намагниченность соответственно, ε_{ij} и μ_{ij} – тензоры диэлектрической проницаемости и тензоры магнитной проницаемости соответственно, ε_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные соответственно; α_{ij} , β_{ijk} и γ_{ijk} – тензоры МЭ эффектов.

Тогда дифференцирование выражения (25) по электрическому полю E_i и магнитному полю H_i приводит соответственно к выражениям для поляризации

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (26)$$

и для намагничивания

$$M_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (27)$$

В выражениях (26) и (27) видно, что тензор α_{ij} линейно связывает поляризацию с магнитным полем или намагничивание с электрическим полем, то есть является тензором линейного МЭ эффекта. Вместе с тем линейный МЭ эффект дополняется квадратичными МЭ эффектами, которые характеризуются тензорами β_{ijk} и γ_{ijk} [103].

Экспериментальное наблюдение МЭ эффекта в 1960 г. открыло возможности для его практических применений, границы которых к настоящему времени существенно расширились [104].

При изучении прямого МЭ эффекта образец магнетoeлектрика вносят в постоянное H_0 и переменное H_1 магнитные поля и регистрируют генерируемое переменное электрическое напряжение U . При изучении обратного МЭ эффекта к образцу магнетoeлектрика прикладывают переменное электрическое напряжение U и регистрируют изменение магнитной индукции B образца. Для характеристики величин прямого и обратного МЭ эффектов используют коэффициенты прямого α_E и обратного α_B магнитоэлектрического преобразования

$$\alpha_E = E/H_0 = (U/b)/H_0 \text{ [мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}\text{]}, \quad (28)$$

$$\alpha_B = B/E = B/(U/b) \text{ [Гс} \cdot \text{см} \cdot \text{В}^{-1}\text{]}, \quad (29)$$

где E – напряженность электрического поля и b – толщина образца.

2.1.1. Магнитоэлектрический эффект в кристаллах

В 1959 г. И. Е. Дзялошинский впервые теоретически показал возможность существования классов магнитных кристаллов, для которых $\alpha_{ij} \neq 0$ [105], а уже спустя год Д. Н. Астров экспериментально наблюдал МЭ эффект в антиферромагнетике Cr_2O_3 [106, 107]. Эксперимент был поставлен следующим образом: кристалл Cr_2O_3 подвергался воздействию переменного электрического поля и одновременно регистрировалось изменение намагниченности (обратный МЭ эффект). Позднее в кристаллах Cr_2O_3 был обнаружен прямой МЭ эффект и рассмотрена связь МЭ эффекта с симметрией кристаллической структуры. Установлено, что слагаемое $\alpha_{ij} E_i H_j \neq 0$ только в магнитоупорядоченных материалах [108]. Далее начался бум исследований МЭ эффекта в природных и синтезированных гомогенных кристаллах и твердых растворах: Ti_2O_3 [109], BaCoF_4 [110], $\text{Ni}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [111], PbMn_2O_4 [112], $\text{Co}_{1.75}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_4$ [113] и др.

Кроме МЭ эффектов, индуцируемых внешними магнитными и электрическими полями, в однофазных кристаллах, в которых сосуществуют спонтанная поляризация и спонтанная намагниченность, существуют спонтанные МЭ эффекты. В отечественной литературе такие кристаллы называются сегнетомагнетиками [114-116], а в зарубежной – ферроэлектромагнетиками [103].

В магнитоупорядоченных кристаллах макроскопической неоднородности намагниченности и в модулированных магнитных структурах может возникнуть неоднородный МЭ эффект, который возможен в кристаллах любой симметрии [117].

Магнитоэлектрический эффект в кристаллах обусловлен влиянием внешних воздействий на энергию обменных и спин-орбитальных взаимодействий в кристаллах, связывающих пространственное движение электронов и взаимную ориентацию их магнитных моментов.

Однако использование однофазных сегнетомагнитных сред в практических целях ограничено малой величиной МЭ эффекта в них [1-20 мВ/(см·Э)], а также тем, что МЭ эффект в сегнетомагнетиках наблюдается при температурах гораздо ниже комнатной, что связано с их низкими температурами Нееля или Кюри [115].

На основе термодинамического рассмотрения в работе [118] было установлено, что эффективность МЭ взаимодействия ограничивается следующим соотношением:

$$\alpha_{ij}^2 < \epsilon_{ii} \mu_{jj}. \quad (30)$$

Из соотношения видно, что МЭ отклик может быть большим только в веществах с большими величинами ϵ_{ii} и μ_{jj} , то есть в композитах на основе сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. Создание МЭ композитов позволило преодолеть проблему повышения МЭ отклика и рабочих температур [103].

2.1.2. Магнитоэлектрический эффект в композитах

Все МЭ композиты можно разделить на две большие группы: объемные композиты и низкоразмерные композиты. Композиты первой группы включают в себя смешанные керамические МЭ композиты на основе пьезокерамики и ферритов, а также слоистые двухфазные и трехфазные МЭ композиты из магнитных сплавов и пьезоэлектрических материалов. В последние годы были также исследованы самые различные МЭ композиты второй группы, включая тонкие пленки и наноструктурированные композиты из сегнетоэлектрических и магнитных окислов.

Магнитоэлектрические композиты могут иметь различные типы связности. Общими типами связности являются тип 0-3 в смешанных композитах из пьезоэлектрических и магнитных окисных зерен, тип 2-2 в слоистых керамических композитах, состоящих из пьезоэлектрических и магнитных окисных слоев, и тип 1-3 в стержневых композитах с волокнами (стержнями) одной фазы, внедренными в матрицу другой фазы, как показано на рисунке 17.

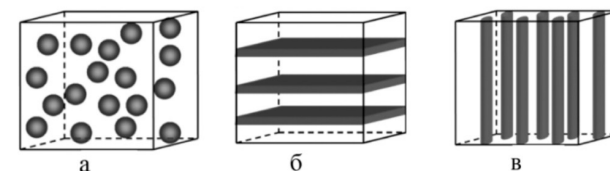


Рис. 17. Схематическая иллюстрация трех объемных композитов с тремя типами связности: а – смешанный композит 0-3; б – слоистый композит 2-2; в – стержневой композит 1-3

Используя понятие связности фаз в композитах, введенное Ньунхемом и др., 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, смешанный 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.

Первые композиты были получены в 70-х годах прошлого столетия van den Boomgard и др. методом направленной кристаллизации эвтектической композиции Fe-Co-Ti-Va-O и представляли собой чередующиеся слои магнитной шпинели и пьезоэлектрического перовскита. Величина МЭ отклика в таких композитах с избытком TiO_2 (1,5 % по весу) составила 50 мВ/(см·Э), тогда как для других составов величина эффективности МЭ взаимодействия принимала значения 1 – 4 мВ/(см·Э). Позже вышеуказанным методом была получена эвтектическая композиция $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, для которой МЭ коэффициент по напряжению, равный 130 мВ/(см·Э), почти на порядок превышает МЭ коэффициент по напряжению монокристаллического Sr_2O_3 . Однако метод направленной кристаллизации – сложный метод получения МЭ композитов, который требует тщательного контроля состава, особенно когда одним из его компонентов является газ (например кислород) [119]. Поэтому метод направленной кристаллизации не получил своего дальнейшего развития.

В то же время появляются первые сообщения о МЭ эффекте в керамических композитах, изготовленных из смесей предварительно обожженных и спеченных при оптимальных температурах порошков магнитоэлектрического и пьезоэлектрического материалов, взятых в заданном соотношении (смешанные композиты). Так, van den Boomgard и др. [120] синтезировали легированные кобальтом и марганцем керамические композиты $\text{BaTiO}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4$ с МЭ откликом 25 мВ/(см·Э), а также изучили керамические МЭ композиты той же системы с избытком TiO_2 [121], который позволил повысить эффективность МЭ взаимодействия до 80 мВ/(см·Э). Обнару-

жено влияние размера частиц, скорости охлаждения и молярной концентрации обеих фаз композита на эффективность МЭ взаимодействия в композите. Bunge и Raetchi выявили зависимость МЭ эффекта в композитах $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ от величины приложенного магнитного поля [119]. Синтезированные керамические МЭ композиты проще в изготовлении и имеют низкую себестоимость по сравнению с эвтектическими композитами. Более того, в объемных композитах представляется возможность комбинирования фаз с разными кристаллическими структурами. Тем не менее, эти композиты имели более низкие МЭ коэффициенты по напряжению в отличие от эвтектических композитов. Дело в том, что возникающее при высокотемпературном спекании смесевых композитов взаимное легирование компонентов сегнетоэлектрика с низкой электропроводностью и ферромагнетика с высокой электропроводностью [122] усложняет процесс поляризации, что не позволяет заполяризовать сегнетоэлектрик в высокой степени и получить более высокие значения МЭ коэффициентов. Вплоть до 2001 г. МЭ эффект в основном изучался в смесевых композитах на основе ферритов и пьезоэлектриков BaTiO_3 или $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, а результаты его измерения не представляли существенного шага вперед в науке.

Количественный и качественный прогресс был связан с созданием слоистых композитов [119, 123, 124], которые состояли из слоев ферромагнетика и поляризованного сегнетоэлектрика. Достоинством таких композитов является высокая степень поляризации пьезоэлектрической компоненты и малые токи утечки, так как пьезоэлектрическая компонента с высоким удельным сопротивлением изолирована от магнитострикционной компоненты с более высокой проводимостью. Вследствие этого слоистые МЭ композиты в отличие от смесевых МЭ композитов, для которых характерно взаимное легирование компонентов во время их высокотемпературного спекания [122], обладают лучшей эффективностью МЭ взаимодействия. В качестве ферромагнитных слоев применяют материалы с высокой магнитострикцией насыщения λ_s в малых полях, а пьезоэлектрические слои обычно изготавливают из цирконата-титаната свинца (PZT) или магниониобата-титаната свинца (PMN-PT) благодаря их большим пьезоэлектрическим коэффициентам.

Эффективность прямого МЭ взаимодействия композитов со слоями из металлов Ni и Fe [125-127], сплавов пермендюра (49 % Fe + 49 % Co + 2 % V) [128] и галфенола $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ [129] или ферритов никеля и кобальта [123, 130] не превышает $\alpha_E \sim 1,5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ и может быть усилена на один-два порядка до $\sim 40 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для трехслойной структуры Ni – PZT – Ni [131], $\sim 84 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для трехслойной структуры Пермендюр – PZT – Пермендюр [128], $\sim 50,7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для двухслойной структуры $\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2} - \text{PZT}$ [129] и

$\sim 15 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ для многослойных структур никелевый феррит – пьезоэлектрик PZT [132], когда частота модулирующего магнитного поля совпадает с частотой механических резонансов композитов.

Использование в МЭ композитах редкоземельного сплава терфенола $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$ дает возможность увеличить α_E до $\sim 5,9 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ на частотах вдали от частот электромеханического резонанса композитного образца [133] и до $94 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ в условиях резонанса [134].

В качестве других пьезоэлектрических материалов МЭ композитов использовались также $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, поливинилиденфторид (PVDF), $\text{PbMg}_{1/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbX}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ($X = \text{Mg}, \text{Zn}$), а в качестве альтернативных магнитострикционных материалов – манганиты, LiFe_5O_8 и YIG [103].

Необходимо отметить, что пьезоэлектрики PZT и PMN-PT хоть и часто используют в МЭ композитах из-за их больших пьезоэлектрических коэффициентов и коммерческой пригодности, в действительности существуют материалы с более высокими пьезоэлектрическими коэффициентами (например, монокристалл $0,91(\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,09 \text{ PbTiO}_3$ с пьезомодулем $d_{[001]} = 1500 \text{ пКл/В}$ [135, 136].

Между тем, для трехслойной структуры Terfenol-D – PZT – Terfenol-D эффективность обратного МЭ преобразования $\alpha_B = 0,055 \text{ (Гс} \cdot \text{см)/В}$ [134], а для двухслойной структуры FeGa – PZT эффективность $\alpha_B = 0,12 \text{ (Гс} \cdot \text{см)/В}$ [137], которая в 2,25 раза меньше $\alpha_B = 0,27 \text{ (Гс} \cdot \text{см)/В}$ в слоистой структуре PZT – Ni – PZT [138] и примерно равна $\alpha_B = 0,115 \text{ (Гс} \cdot \text{см)/В}$ в слоистой структуре PMN-PT – Terfenol – PMN-PT [139].

Применяемые в МЭ композитах пьезоэлектрики в большинстве случаев содержат в своем составе свинец, который относится к экологически загрязняющим химическим элементам. В связи с этим в настоящее время исследователями различных стран мира ведутся разработки бессвинцовых пьезокерамик. Среди известных бессвинцовых пьезокерамик наиболее изученными являются $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ и $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ и твердые растворы на их основе [140]. Однако для конкуренции, например, с PZT бессвинцовые пьезокерамки должны иметь не только высокие пьезоэлектрические свойства (пьезомодули), близкие к свойствам системы PZT, но и высокие рабочие температуры (температуры Кюри), до которых они не испытывают заметной деполяризации. На сегодняшний день бессвинцовые керамические материалы явно уступают материалам семейства PZT (рис. 18) [141].

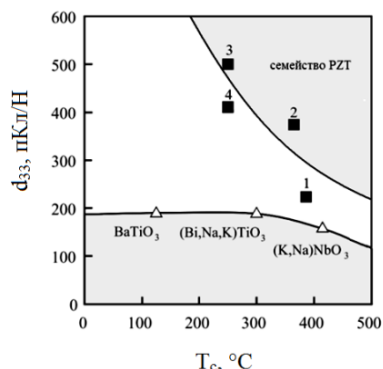


Рис. 18. Зависимости пьезомодуля d_{33} от температуры Кюри T_c для обычных бесвинцовых керамик BaTiO_3 , $(\text{Bi}, \text{Na}, \text{K})\text{TiO}_3$, $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ и керамик семейства PZT: 1 – $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$; 2 – $\text{Pb}_{0,9888}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})_{0,976}\text{Nb}_{0,024}\text{O}_3$; 3 – коммерческий состав PZT; 4 – $\{(\text{Pb}_{0,85}\text{Ba}_{0,15})_{0,9925}\text{La}_{0,005}\}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$

Как видно из рис. 18, бесвинцовые керамики имеют меньшие величины пьезомодуля d_{33} по сравнению с величинами d_{33} семейства PZT. Это обстоятельство вполне объясняет низкие МЭ отклики в композитах на основе бесвинцовых керамик, которые принимают значения не более $\sim 300 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ на частотах вдали от частот электромеханического резонанса композита. К примеру, для трехслойных структур $\text{Ni} - 0,948 \text{ Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3 - 0,052 \text{ LiSbO}_3 - \text{Ni}$ и $\text{Ni} - \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Ni}$ величины α_E составляют $\sim 300 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ и $\sim 83 \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$ соответственно [140].

В связи с развитием тенденций к миниатюризации электронных устройств в последнее десятилетие возникла потребность в получении МЭ композитов, совместимых с планарной технологией. Вот почему исследователями в 2004 г. методом гетероэпитаксии были созданы первые столбчатые наноструктуры $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, состоящие из наностолбиков CoFe_2O_4 , которые выращены перпендикулярно подложке SrTiO_3 и внедрены в матрицу BaTiO_3 (рис. 19, а).

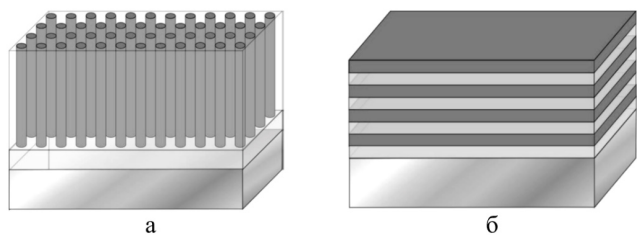


Рис. 19. Эпитаксиальные структуры: а – столбчатые; б – слоистые

Столбчатая структура не препятствует растяжению/сжатию наностолбиков в вертикальном направлении, благодаря чему нанокompозит может иметь явно выраженную МЭ связь в отличие от эпитаксиально выращенных многослойных МЭ наноструктур (рис. 19, б), где наблюдается жесткое сцепление слоев с подложкой, на которую напыляется пленка, что делает невозможными деформации в плоскости, и соответственно, деформации в перпендикулярном направлении. Магнитоэлектрический отклик в столбчатой структуре $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ не был определен количественно, но скачкообразное изменение намагниченности вблизи сегнетоэлектрической температуры Кюри BaTiO_3 ($T_c = 390 \text{ К}$) указывает на явную МЭ связь. При этом для слоистых структур из-за сцепления слоев с подложкой подобного скачкообразного изменения не наблюдалось [142].

В столбчатых структурах состава $\text{BiFeO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ переключение намагниченности в наностолбиках CoFe_2O_4 осуществлялось путем приложения электрического напряжения $\pm 12 \text{ В}$ к пьезоэлектрической матрице BiFeO_3 с помощью зонда атомно-силового микроскопа (в пересчете на толщину пленки 200 нм это напряжение соответствует полю $0,6 \text{ МВ/см}$) [142]. Достигнутая величина эффективности обратного МЭ преобразования для такой системы имела значение $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ Гс} \cdot \text{см/В}$ [143].

Интересные результаты были получены китайскими учеными J.-g. Wan и др. [111], которые установили корреляцию между МЭ свойствами и связностью фаз композитных нанопленок $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (рис. 20), полученных методом импульсного лазерного осаждения [144].

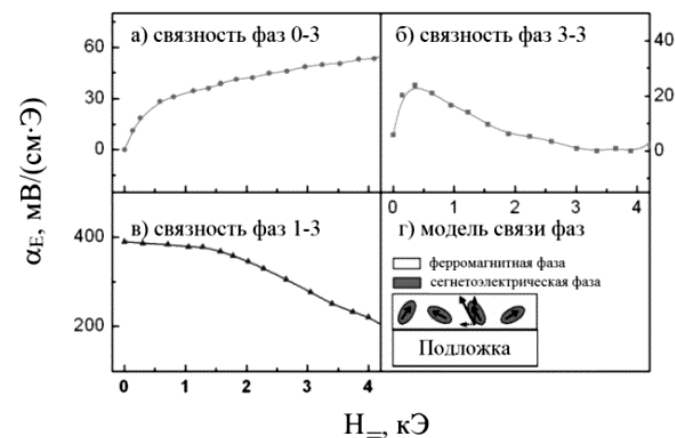


Рис. 20. Зависимости коэффициента α_E от H при переменном магнитном поле 10 Э частотой 10 кГц для композитных нанопленок $(x) \text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x) \text{PZT}$ с различным объемным содержанием фаз: а – $x=0,75$; б – $x=0,50$; в – $x=0,25$; г – схематическая иллюстрация взаимодействия между сегнетоэлектрической и ферромагнитной фазами

Из рис. 20 следует, что для композитной нанопленки (x) $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)$ PZT связность фаз сильно влияет на поведение МЭ коэффициента по напряжению в зависимости от напряженности постоянного магнитного поля.

Сегодня величины МЭ коэффициентов по напряжению для композитных нанопленок не в резонансных условиях все еще невелики (как правило, не более $100 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$), что обусловлено малыми толщинами пленок [145].

Выбор технологии изготовления слоистых МЭ композитов определяется толщиной слоев. Композиты со слоями толщиной более 0,2 мм получают склеиванием эпоксидным компаундом слоев ферромагнетика и предварительно поляризованного в оптимальных условиях пьезокерамического материала, соблюдая направления поляризации в слоях. В случае композитов со слоями толщиной 10 – 50 мкм наибольшее распространение получила пленочная керамическая технология. В пленочной керамической технологии используют ферромагнитные и пьезоэлектрические порошки с размером частиц менее 1 мкм, которые отдельно перемешиваются с органическим связующим, пластификатором и дисперсантом. Вязкие жидкости каждого состава наносятся на ровную тефлоновую поверхность и с помощью специального ножа получаются пленки 20 – 50 мкм. Затем пленки отделяются от тефлоновой поверхности и нарезаются до определённых размеров (как правило, $10 \times 10 \text{ мм}^2$). Полученные пленки набираются в структуру с чередующимися ферромагнитными и пьезоэлектрическими слоями. Структура спрессовывается под давлением $\sim 30 \text{ МПа}$ при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего нагревается до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ для удаления органического связующего. На завершающем этапе структура отжигается при температуре спекания ($\sim 1150 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 1 – 2 часов с последующим ее охлаждением в режиме выключенной печи. Пленочная керамическая технология позволяет изготавливать композитные образцы с большим числом слоев (несколько десятков) и высокой механической связью между слоями. Композиты со слоями толщиной 10 нм – 1 мкм можно изготовить путем последовательного нанесения ферромагнитных и пьезоэлектрических слоев термическим осаждением, магнетронным напылением, лазерной абляцией и т. д. Для наблюдения МЭ эффекта в таких композитах композиты поляризуются после предварительного нанесения на их поверхности металлических электродов [146].

Магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах является своего рода производением магнитострикционного и пьезоэлектрического эффектов. Механизм прямого МЭ эффекта в композите состоит в следующем. Магнитное поле H вследствие прямой магнитострикции вызывает деформацию магнитострикционной компоненты композита, которая передается пьезоэлектрической компоненте композита благодаря механической связи между магнитострикционными и пьезоэлектрическими компонен-

тами. В результате прямого пьезоэлектрического эффекта в пьезоэлектрической компоненте композита возникает поляризация и, соответственно, напряжение U на обкладках композита. Возможен и обратный эффект. Приложенное к электродам композита напряжение U вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта вызывает деформацию пьезоэлектрической компоненты, которая из-за механической связи между пьезоэлектрическими и магнитострикционными компонентами композита передается магнитострикционной компоненте и приводит в результате обратной магнитострикции к изменению намагниченности M композита.

В отличие от монокристаллов сегнетомагнетиков, в которых МЭ эффект линейен в широком диапазоне значений электрического и магнитного полей, МЭ эффект в композитах является нелинейным эффектом. Однако помещение композита в сильное подмагничивающее поле, величина которого значительно больше величины измерительного поля, приводит к линеаризации его МЭ свойств.

2.1.2.1. Эффективность прямого магнитоэлектрического преобразования в композитах

Прямой МЭ отклик композитов определяется следующими главными аспектами:

- 1) магнитострикционными и пьезоэлектрическими коэффициентами составляющих композит компонент;
- 2) взаимной ориентацией магнитных полей и поляризации композита;
- 3) величиной постоянного магнитного поля;
- 4) частотой и величиной переменного магнитного поля;
- 5) объемной долей составляющих композит компонент;
- 6) температурой;
- 7) геометрическими размерами композитов и их формами;
- 8) особенностями приготовления композитов.

Поскольку МЭ эффект в композитах обусловлен цепочкой связей магнитострикция – упругая деформация – пьезоэлектрический эффект, то подбором компонентов с высокими магнитострикционными и пьезоэлектрическими коэффициентами можно повысить эффективность МЭ взаимодействия в композитах.

Типичная зависимость α_E от угла δ между направлением поляризации в пьезоэлектрической компоненте и направлением намагниченности в ферритовой компоненте для смесового МЭ композита состава $0,7 \text{ PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3 - 0,3 \text{ Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ представлена на рисунке 21 [46].

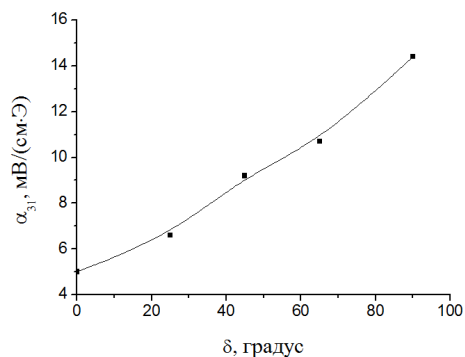


Рис. 21. Зависимость α_E от угла δ для смешанного композита $0,7\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3 - 0,3\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при комнатной температуре

На рисунке 21 видно, что для композита $0,7\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3 - 0,3\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ величина α_E при $\delta = 90^\circ$ (поперечный МЭ эффект) превосходит величину α_E при $\delta = 0^\circ$ (продольный МЭ эффект). Такое поведение можно понять, исходя из следующих соображений. Поперечный МЭ эффект возникает благодаря продольной магнитострикции λ_{11} , а продольный МЭ эффект определяется поперечной магнитострикцией λ_{13} [103]. Поскольку для марганец-цинкового феррита $\lambda_{11} > \lambda_{13}$, то значение поперечного МЭ коэффициента по напряжению α_{31} будет больше продольного МЭ коэффициента по напряжению α_{33} .

Эксперименты на многослойных композитах PZT – $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обнаруживают максимумы на зависимостях поперечного и продольного МЭ коэффициентов по напряжению от напряженности постоянного магнитного поля (рис. 22) [130].

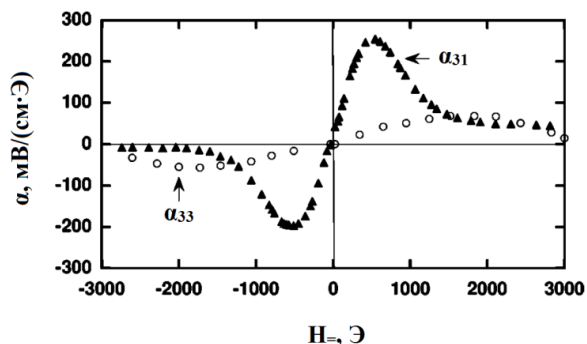


Рис. 22. Зависимости α_{31} и α_{33} от H_0 для многослойных композитов PZT – $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при комнатной температуре

Наблюдаемые на рисунке максимумы при 500 и 2000 Э соответственно для полевых зависимостей α_{31} и α_{33} связываются с тем, что коэффициент α_{ij} прямо пропорционален коэффициенту пьезомагнитной связи $q_{ij} = d\lambda_{ij}/dH_0$ [148]. Следовательно, зависимость $\alpha_{ij}(H_0)$ определяется полевой зависимостью тензора магнитострикционных коэффициентов и имеет максимум при H_0 , соответствующем точке перегиба на кривой $\lambda_{ij}(H_0)$.

Так как в МЭ композитах возникновение поляризации в магнитном поле происходит благодаря взаимодействию магнитострикционной и пьезоэлектрической подсистем через упругие деформации, то вблизи частот электромеханического резонанса образца МЭ отклик должен существенно возрастать. Об этом же свидетельствуют результаты измерения МЭ свойств композитов Пермендюр – PZT – Пермендюр при различных частотах переменного магнитного поля (рис. 23) [149].

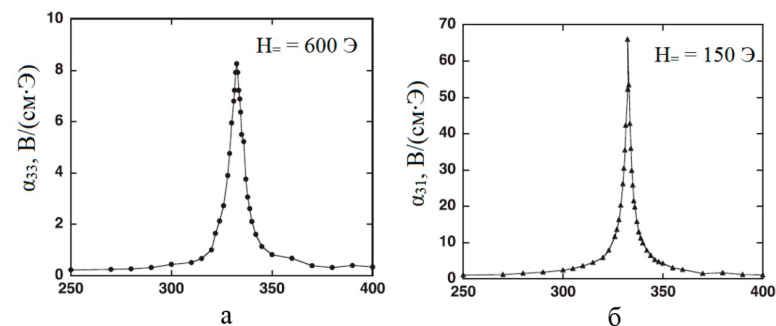


Рис. 23. Частотные зависимости продольного (а) и поперечного (б) МЭ коэффициентов для слоистой структуры Пермендюр-PZT-Пермендюр при комнатной температуре

Видно, что на частотах электромеханического резонанса композита величины продольного и поперечного МЭ коэффициентов по напряжению увеличиваются приблизительно на один-два порядка.

На рисунке 24 приведены полевые зависимости МЭ напряжения, генерируемого планарной двухслойной структурой на основе аморфного ферромагнетика FeNiSiC и пьезоэлектрика PZT [150]. Можно видеть, что при нерезонансном возбуждении структуры напряжение U линейно растет с увеличением H_0 от 0 до 8 Э и достигает величины ~ 1 В (кривая 1). На резонансной частоте изгибных колебаний структуры (кривая 2) зависимость $U(H_0)$ отклоняется от линейной при $H_0 > 2$ Э, что связано с неупругими потерями энергии при больших амплитудах колебаний. Величина U при 8 Э составляет $\sim 1,5$ В. На резонансной частоте планарных колебаний структуры в области малых H_0 ($< 1,8$ Э) напряжение принимает значения не более 0,3 В и линейно растет с H_0 .

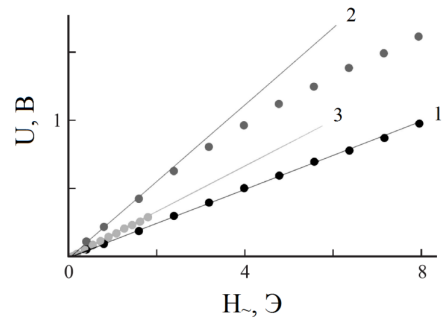


Рис. 24. Зависимости магнитоэлектрического напряжения U от напряженности переменного магнитного поля H для планарной двухслойной структуры FeNiSiC – PZT при $H_{\text{ст}} = 25$ Э на частоте нерезонансных колебаний структуры 100 Гц (кривая 1), на резонансной частоте изгибных колебаний структуры 8,24 кГц (кривая 2) и на резонансной частоте планарных колебаний структуры 170 кГц (кривая 3). Сплошные линии – линейная аппроксимация экспериментальных данных

Коэффициент α_{ij} как функция объемной доли составляющих композит компонент проходит через пик, приходящийся на композит, у которого эффективность МЭ преобразования проявляется наилучшим образом (рис. 25).

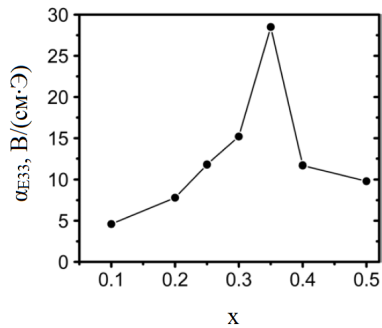


Рис. 25. Зависимость продольного МЭ коэффициента по напряжению α_{E33} от массовой доли фаз x при резонансной частоте для смесового композита на основе никелевого феррита и цирконата-титаната свинца

Поскольку эффективность МЭ преобразования в композитах обусловлена цепочкой связей магнитоэлектричество – упругая деформация – пьезоэлектрический эффект, а магнитоэлектричество магнитных материалов и пьезоэлектрический эффект в пьезоэлектриках зависят от температуры, то можно ожидать изменение эффективности МЭ преобразования в композитах с температурой. Это же подтверждают результаты измерений, приведенные на рисунке 26 [146].

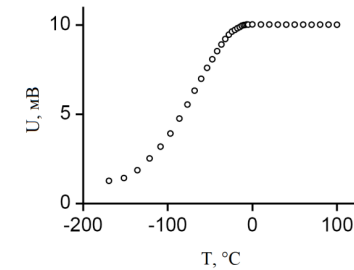


Рис. 26. Зависимость МЭ сигнала от температуры для многослойной структуры феррит Ni-Zn – пьезокерамика PZT, приготовленной методом пленочной керамической технологии

Более того, величина МЭ эффекта в композитах зависит от их геометрических размеров, формы (пластина, диск, цилиндр, тороид и пр.) и особенностей получения.

2.1.2.2. Эффективность обратного магнитоэлектрического преобразования в композитах

Эффективность обратного МЭ взаимодействия в композитах определяется теми же аспектами, что и прямой МЭ эффект (см. подраздел 2.1.2.1), а также частотой (рис. 27) [151] и величиной электрического поля (рис. 28) [152].

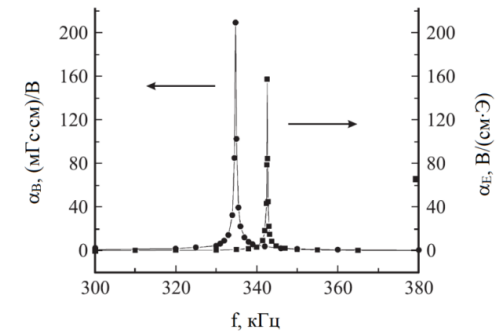


Рис. 27. Частотные зависимости эффективностей обратного α_B и прямого α_E магнитоэлектрического преобразования для смесового композита $0,7 \text{ NiFe}_{1,9}\text{Co}_{0,001}\text{O}_4 - 0,3 \text{ Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$

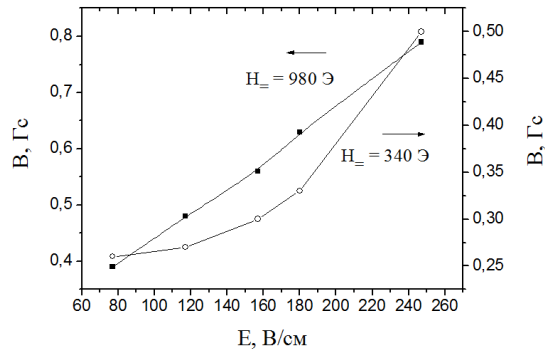


Рис. 28. Магнитная индукция B в зависимости от напряженности переменного электрического поля E для двухслойного композита $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - \text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на резонансной частоте

Частота 335 кГц, при которой наблюдается усиление обратного МЭ сигнала на три порядка (рис. 36), соответствует частоте электромеханического резонанса композитного образца в целом. Приведенные на рисунке 37 зависимости говорят о том, что при 340 Э основной вклад в изменение B дают спин-орбитальные взаимодействия магнитных моментов атомов феррита $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, а в поле 980 Э изменение B определяется обменными взаимодействиями магнитных атомов при деформациях образца, создаваемых пьезоэлектрической пластиной.

2.1.3. 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:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= cS - e^T E - q^T H, \\ D &= eS + \varepsilon E + \alpha H, \\ B &= qS + \alpha^T E + \mu H, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

где σ – механическое напряжение; S – деформация; D – электрическое смещение; E – электрическое поле; B – магнитная индукция; H – магнитное поле; c , ε и μ – жесткость, диэлектрическая проницаемость и магнитная проницаемость соответственно; e и q – пьезоэлектрический и пьезомагнитный коэффициенты соответственно и α – МЭ коэффициент. Верхний индекс T означает транспонирование тензора. Тензоры c , e , q , ε , μ и α представляют

собой соответственно (6 x 6), (3 x 6), (3 x 6), (3 x 3), (3 x 3) и (3 x 3) матрицы, полученные в сжатом представлении. Для пьезоэлектрической фазы (например BaTiO_3 и PZT) в композитах $q = 0$ и $\alpha = 0$, а для магнитной фазы (например феррит Co и феррит Ni) в композитах, $e = 0$ и $\alpha = 0$. Однако для композитов эффективный МЭ коэффициент $\alpha^* \neq 0$ и зависит от свойств составляющих композитов, объемной доли, формы зерна, связности, и т.д.

Впервые анализ МЭ эффекта в объемных керамических композитах был выполнен Харшем и др. [153]. 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) [154,155] и микромеханических моделей [156-158].

2.1.3.1. Моделирование смесевых керамических композитов

Чтобы решить систему материальных уравнений (31) для МЭ композитов, был развит метод функций Грина [154,155], 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

$$\alpha^* = \langle (e^* - e)T^{13} \rangle \langle T^{33} \rangle^{-1} = \langle (q^* - q)T^{12} \rangle \langle T^{22} \rangle^{-1}, \quad (32)$$

где угловые скобки обозначают микроструктурное усреднение; e^* и q^* являются соответственно эффективными пьезоэлектрическими и пьезомагнитными коэффициентами композитов; а T_{ij} – так называемые тензоры t -матрицы [154]. Развитая теория формально является прямой и универсальной.

В качестве примера сначала рассмотрим композит типа 1-3 (рис. 17) с пьезоэлектрическими (или магнитными) стержнями, распложенными в магнитной (или пьезоэлектрической) матрице. Пусть пьезоэлектрическая фаза поляризована вдоль оси x_3 композита. Таким образом, композит имеет симметрию ∞mm , 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 (32) дает следующее простое выражение для МЭ коэффициента вдоль оси симметрии x_3 :

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

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 o обозначает гомогенную эталонную среду); q_{31} и e_{31} – соответственно пьезомагнитный и пьезоэлектрический коэффициенты.

Различные приближенные решения могут быть легко получены из общего решения (33) в зависимости от выбора, сделанного для m^o гомогенной эталонной среды. Интуитивно 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 $m^o = m^*$, то есть, когда исходные фазы внедрены в эффективную среду с неизвестным m^* , используется приближение самосогласованной эффективной среды [159].

Для композита типа 1-3 с пьезоэлектрическими стержнями, встроенными в магнитную матрицу (обозначено как 1-3 p/m), уравнение (33) дает

$$\alpha_{33}^* = -\frac{f(1-f)q_{31}e_{31}}{m k + m m + f(p k - m k)}. \quad (34)$$

В то же время для композита типа 1-3 с магнитными стержнями, встроенными в пьезоэлектрическую матрицу (обозначено как 1-3 m/p), уравнение (33) становится

$$\alpha_{33}^* = -\frac{f(1-f)q_{31}e_{31}}{m k + p m + f(p k - m k)}. \quad (35)$$

Для этих двух типов микроструктур приближение самосогласованной среды для уравнения (33) дает

$$\alpha_{33}^* = -\frac{f(1-f)q_{31}e_{31}}{m k + m^* + f(p k - m k)}. \quad (36)$$

Материальное уравнение (31) для МЭ композитов может быть также решено при использовании методов микромеханики. Методы микромеханики являются также формально прямыми и универсальными и дают почти те же аппроксимации, что и несамосогласованное приближение в методе функций Грина. На рисунке 29 показано сравнение между двумя подходами [160].

Для случая волокнистых композитов типа 1-3 с аспектным отношением, равным бесконечности, Бенвенисто [161] и Чен [162] предложили ряд соотношений между эффективными свойствами, включая и эффективные МЭ коэффициенты, на основе обобщения метода Хилла [163] 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 пьезоэлектрического и пьезомагнитного эффектов [155,161].

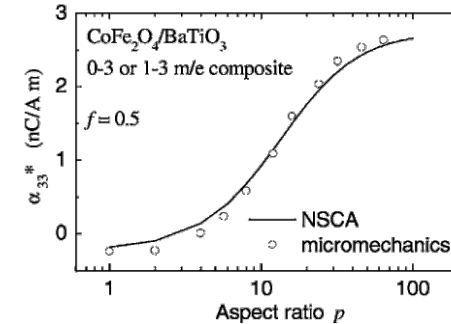


Рис. 29. Сравнение рассчитанного α_{33}^* для керамических m/p композитов типа 0-3 или 1-3 на основе $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ (BaTiO_3 – матричная фаза), используя микромеханическое (кружки) и несамосогласованное (сплошная линия) приближения [160]

Хотя и трудно получить простые выражения для α^* из общего решения уравнения (32) для других типов связности, тем не менее, общее выражение (32) легко программируется для численных вычислений α^* для композитов. На рисунке 39 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

$$\alpha_{E33} = \alpha_{33}^* / \varepsilon_{33}^* (E_3 / H_3), \quad (37)$$

который является показателем качества при оценке возможности работы МЭ материала в магнитных устройствах.

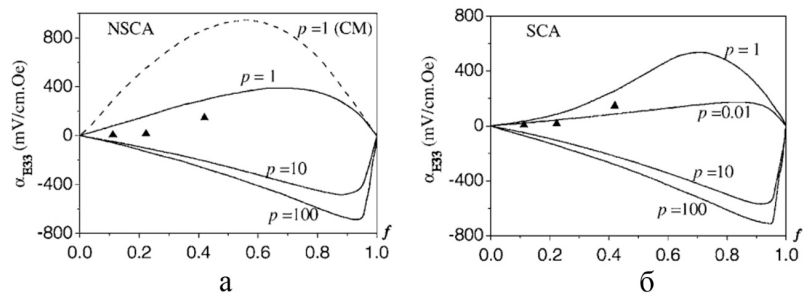


Рис. 30. Рассчитанный с использованием простой кубической модели и трех экспериментальных точек (показаны для сравнения) коэффициент α_{E33} для керамических m/p композитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ (BaTiO_3 – матричная фаза) следующего типа: $a - 0-3$; $b - 1-3$ [154]

На основе анализа рисунка 30 можно отметить несколько особенностей:

1. Простая кубическая модель [153] завышает МЭ эффект в композитах (рис. 30 а);
2. Несамосогласованное и самосогласованное приближения предсказывают аналогичные результаты для системы $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ (рис. 30 а и 30 б);
3. Для смесевых керамических композитов 0-3 коэффициент 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 может быть достигнут в смесевых композитах с высокой концентрацией магнитной фазы, хорошо распределенной в пьезоэлектрической фазе (рис. 31).

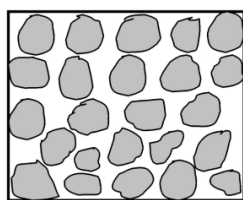


Рис. 31. Схематическая иллюстрация смесового керамического композита 0-3 с высокой концентрацией частиц магнитной фазы, распределенных в пьезоэлектрической фазе

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 рисунке 32.

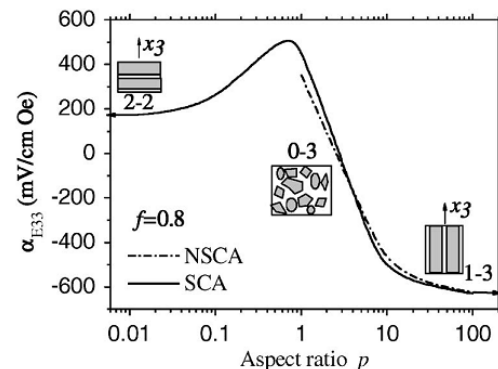


Рис. 32. Влияние формы зерен и связности фаз на МЭ отклик в m/p керамических композитах CoFe_2O_4 (серый цвет) – BaTiO_3 (белый цвет) при объемной доле $f = 0,8$ [154]

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 максимальное 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 [164], 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, перпендикулярных к оси симметрии. Расчетный α_{E11} может достигать величины 1 В/см·Э, 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 смесевых 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.

2.1.3.2. Моделирование слоистых керамических соединений

Рассмотрим простой двухслойный композит, состоящий из пьезоэлектрической и магнитной керамических фаз со свободной границей (рис. 33).

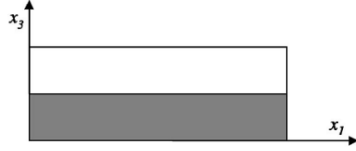


Рис. 33 – Простой двухслойный композит, состоящий из пьезоэлектрического и магнитоэлектрического слоев

Направление поляризации совпадает с осью x_3 . Для оценки эффективных материальных параметров материальное уравнение (31) может быть непосредственно решено методом усреднения с учетом граничных условий [164, 165]. Например, когда магнитное поле приложено вдоль x_3 , то продольный МЭ коэффициент записывается в следующем виде:

$$\alpha_{E33} = \frac{E_3}{H_3} = \frac{2f(1-f)d_{31}q_{31}\mu_0\bar{s}}{(2fd_{31}^2 - p_{\epsilon_{33}}\bar{s})[\bar{\mu}s + 2q_{31}^2(1-f)^2]}, \quad (38)$$

где $\bar{s} = f(p_{S11} + p_{S12}) + (1-f)(m_{S11} + m_{S12})$, $\bar{\mu} = f\mu_0 + (1-f)m_{\mu_{33}}$, 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:

$$\alpha_{E31} = \frac{E_3}{H_1} = \frac{-f(1-f)(q_{11} + q_{21})d_{31}}{p_{\epsilon_{33}}\bar{s} - 2fd_{31}^2}, \quad (39)$$

Из уравнений (38) и (39) можно легко вычислить эффективные МЭ коэффициенты слоистых композитов типа 2-2.

На рисунке 34 показано изменение МЭ коэффициентов в зависимости от объемной доли f магнитной фазы в слоистых керамических композитах $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ со связностью 2-2.

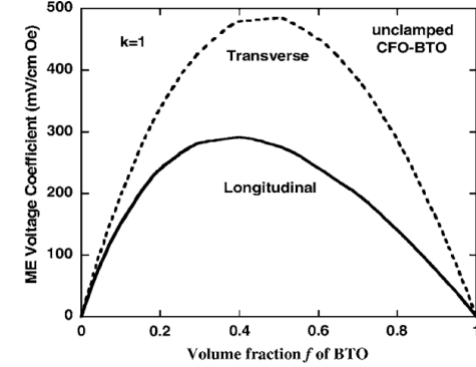


Рис. 34. Поперечный и продольный МЭ коэффициенты по напряжению для идеально связанной структуры 2-2, состоящей из $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ [166]

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. [166] 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,

$$k = ({}^pS_i - {}^pS_{i0}) / ({}^mS_i - {}^pS_{i0}) \quad (i=1,2), \quad (40)$$

где ${}^pS_{i0}$ – компонента тензора деформации без трений между слоями [167].

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 в следующем виде:

$$\alpha_{E33} = \frac{E_3}{H_3} = \frac{2kf(1-f)d_{31}q_{31}\mu_0\bar{s}}{(2fd_{31}^2 - p_{\epsilon_{33}}\bar{s})[\bar{\mu}s + 2kq_{31}^2(1-f)^2]}, \quad (41)$$

$$\alpha_{E31} = \frac{-kf(1-f)(q_{11} + q_{21})d_{31}}{p_{\varepsilon_{33}}\underline{s} - 2kfa^2}, \quad (42)$$

где

$$\underline{s} = f(p_{s11} + p_{s12}) + k(1-f)(m_{s11} + m_{s12}). \quad (43)$$

Очевидно, когда $k = 1$, эти два выражения сводятся к (38) и (39); 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 рисунке 35 показан пример расчета МЭ коэффициента для слоистого композита PZT – CoFe₂O₄ со связностью 2-2 при различных значениях k .

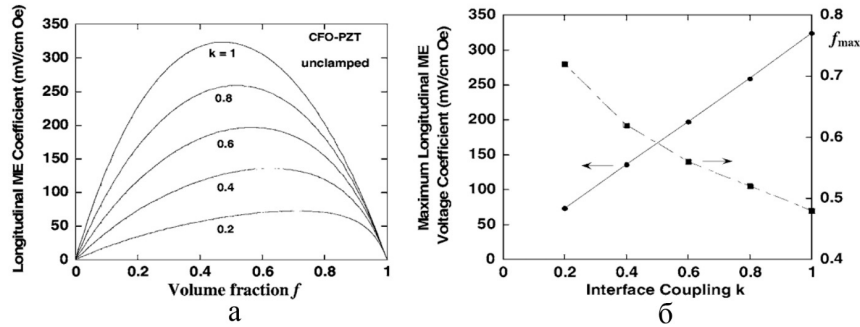


Рис. 35. результат расчета МЭ коэффициента для слоистого композита PZT – CoFe₂O₄ со связностью 2-2: а – рассчитанная зависимость продольного МЭ коэффициента по напряжению от величины межслойной связи k и объемной доли f для двухслойного композита CoFe₂O₄ – PZT; б – изменение максимума α_{E33} и соответствующей f_{max} с изменением k [153]

Уравнения (41) и (42) 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 из-за отсутствия полей размагничивания, а также увеличенные пьезоэлектрический и пьезомагнитный коэффициенты, как показано на рисунке 36. Максимальный МЭ эффект появляется при высоком значении f .

Продольная мода в плоскости в слоистых композитах 2-2 несколько похожит на продольную моду в волокнистых композитах 1-3.

Моделирование, проведенное выше для условия свободной границы, может быть обобщено для того, чтобы рассмотреть зажатые композиты [166]. 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 рисунке 36.

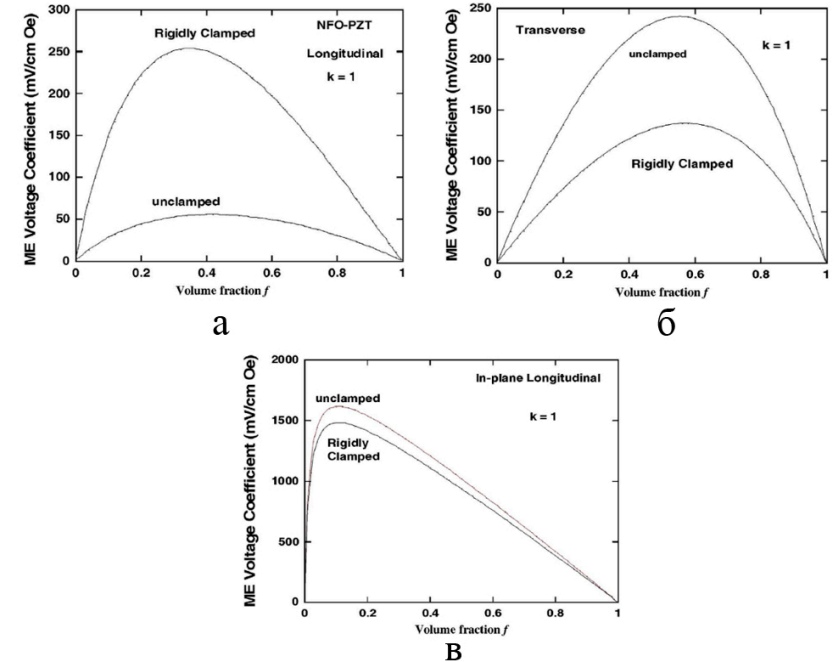


Рис. 36. Сравнение между зависимостями продольного (а), поперечного (б) и продольного в плоскости (в) МЭ коэффициентов по напряжению от f для незажатого и жестко зажатого двухслойного образца NiFe₂O₄ – PZT с $k = 1$ [166]

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. Зжатие вызывало изменения продольной МЭ связи в плоскости, которые весьма слабы по сравнению с продольными или поперечными случаями.

2.2. Магниторезистивные свойства композитов

2.2.1. Магниторезистивный эффект в гомогенных средах

Магниторезистивный эффект, или магнитосопротивление (эффект Гаусса), заключается в изменении электрического сопротивления материала при помещении его во внешнее магнитное поле [168]. 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 материала. Магниторезистивный эффект положителен, если при увеличении напряженности магнитного поля электросопротивление материалов возрастает [169].

В качестве меры магнитосопротивления обычно принимают величину

$$\frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \cdot 100\%, \quad (44)$$

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 [170].

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

$$\rho = 1 / \sigma = E / J. \quad (45)$$

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 :

$$\rho_B = (EJ) / J^2. \quad (46)$$

Выражение для плотности тока в слабых магнитных полях, полученное в линейном приближении относительно магнитной индукции B , можно записать в виде [171,172]

$$J = \sigma E - R\sigma^2 [BE]. \quad (47)$$

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

$$J^2 = (\sigma E)^2. \quad (48)$$

Подстановка (47) и (48) в (46) дает:

$$\rho_B = \sigma E^2 / (\sigma E)^2 = 1 / \sigma = \rho. \quad (49)$$

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 [173]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_B - \rho}{\rho} = A\mu_n^2 \left[B^2 - \frac{(JB)^2}{J^2} \right] = A\mu_n^2 B^2 \sin^2 \alpha, \quad (50)$$

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

Из (50) следует, что если B параллельно J ($\alpha = 0$), то сопротивление полупроводника не изменяется, т.е. продольное магнитосопротивление равно нулю. Поперечное магнитосопротивление ($J \perp B$) в слабых полях пропорционально квадрату магнитной индукции и квадрату подвижности носителей заряда.

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

$$\Delta\rho / \rho = 4 / 3r - 1. \quad (51)$$

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

2.2.2. 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 [174], затем в Co – Ag и в сплавах железа с медью, а также в сплавах железа с благородными металлами (Ag, Au, Pt) [175-178].

Наногранулированные композиты типа металл – диэлектрик, содержащие ферромагнитную металлическую фазу в виде наноразмерных гранул, изолированных друг от друга в диэлектрической матрице, также характеризуются гигантским магнитосопротивлением [179-181]. Было установлено, что магнитосопротивление в композитах, состав которых ниже порога перколяции, имеет отрицательный знак (рис. 37) [182] и что, скорее всего, оно связано с механизмом электропроводности в композитах – со спин-зависимым туннелированием электронов через барьер между соседними металлическими гранулами, создаваемый диэлектриком.

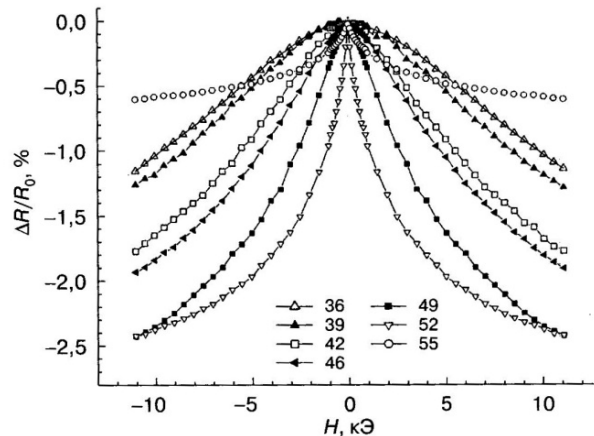


Рис. 37. Зависимости магнитосопротивления гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ от напряженности магнитного поля. Доля металлической фазы приведена на рисунке в ат.% [182]

Для туннелирования электрона между ферромагнитными гранулами и образования вследствие этого пары противоположно заряженных гранул необходима дополнительная магнитная обменная энергия E_M [183].

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

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{[E_M(H) - E_M(0)] \cdot P}{2kT} \quad (52)$$

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:

$$E_M = \frac{1}{2} A \left[1 - \frac{\langle S_1 \cdot S_2 \rangle}{S^2} \right], \quad (53)$$

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 (53) 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 [169, 184-186], 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 некоррелированными, их взаимная ориентация случайна, поскольку случайным образом ориентированы оси локальной анизотропии гранул [169, 184]. 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».

2.2.3. Модели туннельного магнитосопротивления

С момента открытия гигантского магнитосопротивления в многослойных и гранулированных системах [179-181] 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, разработана модель спин-зависимого транспорта электронов в структуре ферромагнетик – диэлектрик – ферромагнетик [187], учитывающая потенциальный рельеф, приложенное напряжение и рассеяние на потенциальном рельефе. Показано, что осцилляции туннельного магнитосопротивления объясняются немонотонной 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 [188]. 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 магнитно-резонансного 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 [189]. 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 [190]. 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 [191]. 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 [192,193] и композитов, использующих два различных компонента для резонансного повышения ТМР [194,195]. В недавних исследованиях [196,197] были получены очень высокие величины ТМР благодаря спин-зависимому когерентному квантовому транспорту в идеальных магнитных переходах [198-200]. Естественно, это мотивировало изучение гибридных структур, содержащих диэлектрические и магнитные составляющие, с целью повышения магнитосопротивления в эпитаксиальных многослойных структурах. В частности, различные типы одномерных (1D) и двумерных (2D) гибридных структур были теоретически изучены Джонкерсом [201], 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 [202] исследовали концептуально аналогичную структуру Fe/Au/MgO/Au/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 [201], а также Мэйсоном и Умерским [202]. 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 приближении сильной связи был разработан простой матричный метод для расчета коэффициентов пропускания и отражения в произвольной многослойной системе [203]. 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 полезным 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 [203].

2.2.3.1. Качественная модель туннельного магнитосопротивления

Туннельное магнитосопротивление, наблюдаемое в доперколяционных наноконструкциях, содержащих гранулы из ферромагнитных $3d$ -элементов или их сплавов, во многом определяется сложной зонной структурой этих материалов [168].

Спин-орбитальное взаимодействие в $3d$ -переходных металлах является слабым. Энергетическая структура таких металлов может быть представ-

лена 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. 38 а).

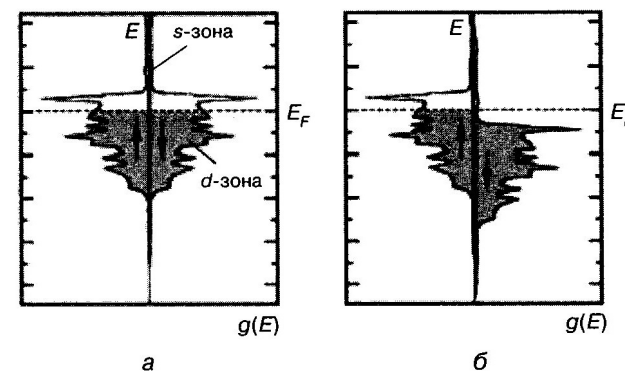


Рис. 38. Схема зонной структуры кобальта: а – при температуре выше температуры Кюри; б – при температуре ниже температуры Кюри [168]

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. 38 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 рисунке 38 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. 39).

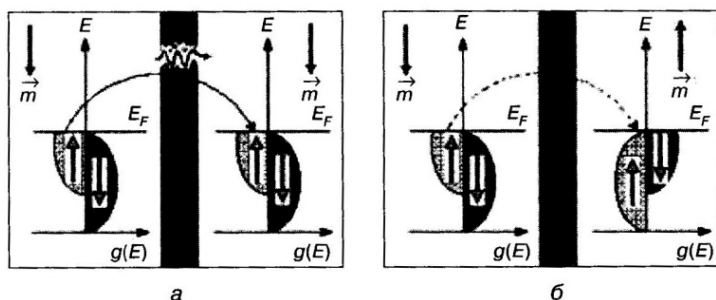


Рис. 39. Схема энергетического расщепления подзон в ферромагнитных наногранулах с различной ориентацией векторов намагниченности: *а* – моменты сонаправлены; *б* – моменты направлены противоположно

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 рисунке 39*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 гра-

нулы. 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 (рис. 39*б*).

В соседнюю подзону (со спином «вниз») туннелирование возможно, т.к. 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. 39 *а*, реализуется в доперколяционных композитах, находящихся в сильном внешнем магнитном поле; конфигурация, соответствующая рис. 39 *б*, – в доперколяционных нанокompозитах в отсутствие внешнего магнитного 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.

2.2.3.2. 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 нанокompозит 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 [204] и развита в последующих работах Мудера [205, 206]. 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. Делока-

лизированные 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 [206]

$$P = \left[g \uparrow (E_F) g \downarrow (E_F) \right] / \left[g \uparrow (E_F) + g \downarrow (E_F) \right], \quad (54)$$

где $g \uparrow$ и $g \downarrow$ плотности состояний электронов с противоположно ориентированными спинами.

В соответствии с классической моделью туннелирования [207] проводимость перехода пропорциональна плотности состояний в «правом» и «левом» электродах. Поэтому величина туннельного магнитосопротивления записывается в виде

$$\Delta R / R = 2P_L P_R / (1 + P_L P_R), \quad (55)$$

где P_L и P_R поляризация левого и правого электродов соответственно.

Выражение (55) известно как формула Джулири [204]. К сожалению, эта модель не в состоянии объяснить ряд экспериментальных фактов. Значения магнитосопротивления, рассчитанные в соответствии с (55), оказываются значительно выше, чем экспериментальные величины. Так, например, для туннельного перехода Co – диэлектрик – Co, для которого $P_{Co} \approx (35 - 45)\%$, в зависимости от способа определения магнитосопротивление должно быть порядка 22 – 35% [206]. Однако экспериментальные значения магнитосопротивления для туннельного перехода Co/Al₂O₃/Co существенно ниже и составляет только 5 – 10% [207]. Для наногранулированных композитов магнитосопротивление также ниже, чем предсказывается моделью: для композитов Co/Al/O магнитосопротивление достигает 7 – 8% [208-212], в отдельных случаях 10% [213]. Для композитов системы Co – SiO₂ магнитосопротивление оказывается еще меньше – 4 – 6% [214,215]. Модель Джулири оказалась не в состоянии предсказать и определить зависимость магнитосопротивления от толщины и высоты барьера, а самое главное – модель не предполагает температурной зависимости магнитосопротивления, 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 [209,211, 212, 216, 217].

Другая базовая модель туннелирования между двумя ферромагнитными электродами предложена Слончевски [218,219]. 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 [218] электропроводность через изолирующий барьер пропорциональна косинусу угла между векторами намагниченности металлических электродов:

$$\sigma = \sigma_0 (1 + P^2 \cos \theta), \quad (56)$$

где θ – угол между векторами намагниченности металлических электродов.

Из выражения (56) 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 [211].

$$(R - R_s) \sim \langle (1 - \cos \theta_{ij}) \rangle_{ij} = 1 - (I / I_s)^2, \quad (57)$$

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 [220]:

$$\Delta R / R_0 = -[AP / (kT)] (I / I_s)^2, \quad (58)$$

либо в несколько иной форме:

$$\Delta R / R_0 = -\left[P^2 (I / I_s)^2 \right] / \left[1 + P^2 (I / I_s)^2 \right]. \quad (59)$$

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]:

$$\Delta R / R_0 \approx -P^2 (I / I_s)^2. \quad (60)$$

Экспериментально такая корреляция действительно наблюдается в ряде композитов [208,210-212,214,221].

Однако, несмотря на огромный интерес, проявляемый к наноструктурированным композитам 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.

2.3. Магнитодиэлектрические свойства композитов

2.3.1. Магнитодиэлектрический эффект в твердых телах

Магнитодиэлектрический (МД) эффект заключается в изменении диэлектрической проницаемости ϵ при внесении образца твердого тела в магнитное поле. Величину МД эффекта характеризуют МД коэффициентом [222]

$$\frac{\Delta \epsilon(H)}{\epsilon(0)} = \frac{\epsilon(\omega, H) - \epsilon(\omega, 0)}{\epsilon(\omega, 0)}, \quad (61)$$

где $\epsilon(\omega, H)$ – диэлектрическая проницаемость в магнитном поле, $\epsilon(\omega, 0)$ – диэлектрическая проницаемость в отсутствие магнитного поля.

Магнитодиэлектрический эффект был обнаружен в самых разных по природе кристаллах и неупорядоченных материалах, например, в мультиферроиках: $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ [222], BiFeO_3 [223], $\text{BiFeO}_3:\text{Pr}$ [224]; квантовом параэлектрике EuTiO_3 при температурах 1-10 К [225], манганите $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [226], стеклах [227], ферромагнетике CdCr_2S_4 [228], феррите $\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{Dy}$ [229], слоистом композите $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - \text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [230] и др.

Поскольку МД эффект наблюдается не только в мультиферроиках (где он в принципе может быть благодаря взаимной связи между поляризацией и магнитным моментом), но и в большом количестве других материалов (где такой связи в явном виде нет), то его невозможно объяснить в рамках какой-либо одной модели, поэтому в литературе использовались разные физические подходы. Так, согласно работе [222], МД эффект в $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ связан с обменным магнитоэлектрическим взаимодействием типа $\gamma P^2 M^2$, где γ – константа связи, зависящая от температуры, P – поляризация и M – намагниченность. Поскольку температура сегнетоэлектрического фазового перехода $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ гораздо выше температуры магнитного фазового перехода, можно пренебречь температурной зависимостью электрического параметра вблизи температуры Нееля T_N . Тогда МД коэффициент будет пропорционален M^2 , а значит, должен проходить через пик в окрестности T_N . Для объяснения МД эффекта в BiFeO_3 было высказано предположение, что изменение ϵ с магнитным полем обусловлено комбинацией неоднородного магнетосопротивления и эффекта Максвелла-Вагнера [223]. В то же время в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ магнитодиэлектрический эффект может быть следствием сильного взаимодействия между зарядовыми, спиновыми и решеточными степенями свободы, приводящего к зарядовому и фазовому разделению в режиме перед порогом перколяции [226].

Интересно, что величина МД коэффициента в разных материалах лежит в широком интервале значений от долей процента до десятков тысяч процентов. Например в тонкой пленке $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$, эпитаксиально выращенной на ориентированной подложке $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ методом импульсного лазерного осаждения, МД коэффициент имеет величину 1,2 % вблизи T_N и в поле $H = 7$ Тл [222]; в феррите никеля, легированного Dy, МД коэффициент равен 4% [229]; в феррите висмута, легированном Pr, МД коэффициент составляет 12%; в композите $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - \text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Sr_xMnO_3 магнитодиэлектрический коэффициент принимает значение 28,5%; в ферромагнетике CdCr_2S_4 магнитодиэлектрический коэффициент равен 500% [228], а в манганите $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ магнитодиэлектрический коэффициент достигает $10^5\%$ [226].

2.3.2. Теоретическое описание магнитодиэлектрического эффекта

Магнитоэлектрический эффект в слоистых композитах магнитоэлектрик – пьезоэлектрик может быть описан при использовании классической феноменологической теории Ландау [231]. Предполагая, что поляризации P_1 и P_2 в плоскости равны нулю, можно записать стандартную упругую функцию Гиббса для слоистого композита следующим образом:

$$G_1 = a_1^* P_3^2 + a_{11}^* P_3^4 + a_{111} P_3^6 + \frac{(u_i^p)^2}{s^p} - EP_3, \quad (62)$$

где

$$a_1^* = a_1 - \frac{2Q_{12}}{s^p} u_i^p, \quad (63)$$

$$a_{11}^* = a_{11} + \frac{Q_{12}^2}{s^p}, \quad (64)$$

$$s^p = s_{11}^p + s_{12}^p. \quad (65)$$

Здесь a_1 , a_{11} и a_{111} – диэлектрическая жесткость и коэффициенты жесткости более высокого порядка при постоянном напряжении. При этом предполагается, что температурной зависимостью поляризации в пьезоэлектрическом слое главным образом управляет диэлектрическая жесткость $a_1 = (T - T_c)/2\varepsilon_0 C$, а коэффициенты жесткости более высокого порядка a_{11} и a_{111} могут быть взяты как независимые от температуры параметры. Параметр Q_{12} соответствует электрострикционному коэффициенту, T_c и C – температура Кюри и константа Кюри-Вейсса соответственно, ε_0 – электрическая постоянная и $u^p = u_i^p$ ($i = 1, 2$) – эффективная остаточная деформация в плоскости пьезоэлектрического слоя.

Очевидно, что диэлектрическая проницаемость ε_{33} пьезоэлектрической фазы может быть получена как вторая частная производная уравнения (62)

$$\varepsilon_{33} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P_3^2} \right)^{-1} = \frac{1}{2 \left(\frac{T - T_c}{2\varepsilon_0 C} - \frac{2Q_{12}}{s^p} u_i^p \right) + 12 \left(a_{11} + \frac{Q_{12}^2}{s_{11}^p + s_{12}^p} \right) P_3^2}. \quad (66)$$

Уравнение (66) устанавливает зависимость диэлектрической проницаемости ε_{33} от эффективной остаточной деформации u^p , температуры и поляризации P_3 .

В приложенном магнитном поле H происходит деформация магнитоэлектрика вследствие магнитоэлектрики. Эта деформация передается пьезоэлектрическому слою композита, в котором благодаря прямому пьезоэффекту возникает поляризация P_3 тем большая, чем больше магнитное поле H приложено к композиту. Нетрудно увидеть, что ε_{33} согласно (66) должна изменяться обратно пропорционально P^2 .

Таким образом, формула (66) предсказывает уменьшение ε_{33} слоистых композитов магнитоэлектрик – пьезоэлектрик с увеличением H , что подтверждается экспериментами, проведенными различными исследователями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 2

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.

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 пьезоэлектриче-

ских 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 связки, 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 сдвигающих полей подмагничивания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Riffat S.B. Thermoelectrics: A Review of Present and Potential Applications / Riffat S.B., Ma X. // *Applied Thermal Engineering*, 2003. – V. 23, 913-935.
2. Heremans J P Low-Dimensional Thermoelectricity // *Acta Physica Polonica A*. V. 108 (2005) No. 4
3. Ezzahri Y. Comparison of Thin Film Microrefrigerators Based on Si/SiGe Superlattice and Bulk SiGe / Y. Ezzahri, G. Zeng, K. Fukutani, Z. Bian, A. A. Shakouri // *J. Microelectronics*. - 2008. - V. 39. - P. 981-991.
4. Venkatasubramanian R. Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit / R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn // *Nature*. - 2001. - V. 431 - P. 597-602.
5. Venkatasubramanian R. MOCVD of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and Their Superlattice Structures for Thin-film Thermoelectric Applications / R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. El-Masry // *Journal of Crystal Growth*. - 1997. -V. 170. - P. 721-817.
6. Funahashi R. Thermoelectric properties of Pb- and Ca-doped (Bi₂Sr₂O₄)_xCoO₂ whiskers / R. Funahashi, I. Matsubara // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - V.79. - №3. -P. 362-365.
7. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин // *Физика твердого тела*. - 2010. - Т. 52. - Вып. 3. - С. 452-458.
8. Lin H. Nanoscale clusters in the high performance thermoelectric AgPbmSb₂Te₂ / H. Lin, E.S. Bozin, S.I. Billinge, L.E. Quarez, M. G. Kanatzidis // *Phys. Rev. B*. - 2005. - V. 72. - № 174113. - P. 1-7.
9. Harman T. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices / T. Harman, P. Taylor, M. Walsh, B. LaForge // *Science*. - 2002. - V. 297.- P. 22292232.
10. Tavkhelidze A. Large enhancement of the thermoelectric figure of merit in a ridged quantum well / A. Tavkhelidze // *Nanotechnology*. - 2009. - V. 20. - № 405401. - P. 6.
11. Boukai A. Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials / A. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J-K Yu, W. Goddard III, J. Heath // *Nature Letters*. - 2008. - V. 451. - P. 168-171.
12. Hochbaum A. Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires / A. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado, W. Liang, E. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang // *Nature Letters*. - 2008. - V. 451. - P. 163-167.
13. Keyani J. Assembly and Measurement of a Hybrid Nanowire-bulk Thermoelectric Device / J. Keyani, A.M. Stacy // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - V. 89. - P. 233106.

14. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В. Шевельков // *Успехи химии*. - 2008. - Т. 77. - №2 1. - С. 3-21.
15. Иоффе А Ф Полупроводниковые термоэлементы (М.: Изд-во АН СССР, 1956) [Ioffe A F Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (London: Infosearch, 1957)]
16. Дмитриев А В, Звягин И П Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / *Успехи физических наук* 180(8) 821 (2010) С. 821–838
17. С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, А.С. Шуваев Перспективные термоэлектрические материалы // *Альтернативная энергетика и экология* 118(1-2) (2013) 117-125
18. Pichanusakorn P. Nanostructured thermoelectric / P. Pichanusakorn, P. Bandaru // *Material Science and Engineering R*. - 2010. - V. 67. - P. 19-63.
19. C. Dames, G. Chen Thermal conductivity of nanostructured thermoelectric materials / *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, Chapter 42*, CRC Press, ed. D. Rowe, (2005). P.42
20. Koh Y.K. Frequency dependency of the thermal conductivity of semiconductor alloys / Y.K. Koh, D.G. Cahill // *Phys. Rev.* - 2007. - V. 5. - P. 075207.
21. Minnich A.J. Thermal conductivity spectroscopy technique to measure phonon mean free paths / A.J. Minnich, J.A. Johanson, A.J. Schmidt et al. // *Phys. Rev. Lett.* - 2011. - V. 107. - P. 095901.
22. Cahill D.G. Nanoscale thermal transport / D.G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson et al. // *J. Appl. Phys.* - 2003. - V. 93. - P. 793-818.
23. Nan C.W. Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: a simple model / C.W. Nan, R. Birringer // *Phys. Rev.* - 1998. - V. 57. - P. 8264-8268.
24. Yi Ma Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles / Yi Ma, R. Heijl, A. E. C. Palmqvist // *J Mater Sci.* - 2013. - V. 48. - P. 2767.
25. B. Poudel High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren // *Science*. - 2008. - V. 320. - P. 634.
26. Chen G. Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-Type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} / G. Chen, X.A. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W.S. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y.C. Lan, D.Z. Wang, Z.F. Ren // *Nano Lett.* - 2010. - V. 10. -P. 3373.
27. Oshi G. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys / G. Joshi, H. Lee, Y.C. Lan, X.W. Wang, G.H. Zhu, D.Z. Wang, R.W. Gould, D.C. Cuff, M.Y. Tang, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren // *Nano Lett.* - 2008. - V. 8. - P. 4670.
28. Wang X.W. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy / X.W. Wang, H. Lee, Y.C. Lan, G.H. Zhu, G. Joshi, D.Z. Wang, J. Yang, A.J. Muto, M.Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - V. 93. - P. 193121.
29. Bux S.K. Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric material / S.K. Bux, R.G. Blair, P.K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M.S. Dresselhaus, R.B. Kaner, J.P. Fleurial // *Adv. Funct. Mater.* - 2009. - V. 19. - P. 2445.
30. Sootsman J.R. Large enhancements in the thermoelectric power factor of bulk PbTe at high temperature by synergistic nanostructuring / J.R. Sootsman, H.J. Kong, C. Uher et al., // *Angew. Chem.* - 2008. - V. 120. - P. 8746-8750.
31. Biswas K. Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit / K. Biswas, J.Q. He, Q.C. Zhang et al. // *Nat. Chem.* - 2011. - V. 3. -P. 160-166.
32. Hsu K.F. Cubic AgPbmSbTe_{2+m}: bulk thermoelectric materials with high figure of merit / K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo et al. // *Science*. - 2004. - V. 303. -P. 818-821.
33. Poudeu P.F.P. High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type Na_{1-x}PbmSb_yTe_{m+2} / P.F.P. Poudeu, J. D'Angel, A.D. Downey et al., // *Angew. Chem.* - 2006. - V. 118. - P. 3919-3923.
34. Pei Y.Z. High thermoelectric performance in PbTe due to large nanoscale Ag₂Te precipitates and La doping / Y.Z. Pei, J. Lensch-Falk, E.S. Toberer et al. // *Adv. Funct. Mater.* - 2011. - V. 21. - P. 241-249.
35. Zhao L.D. High performance thermoelectrics from earth-abundant materials: enhanced figure of merit in PbS by second phase nanostructure / L.D. Zhao, S.H. Lo, J.Q. He et al. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133. - P. 20476-20487.
36. Zhang Q. High figure of merit and natural nanostructure in Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} based thermoelectric materials / Q. Zhang, J. He, T.J. Zhu et al. // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - V. 93. - P. 102109.
37. Su X.L. Structure and transport properties of double-doped CoSb_{2.75}Ge_{0.25-x}Tex (x=0.125-0.20) with in situ nanostructure / X.L. Su, H. Li, G.Y. Wang et al. // *Chem. Mater.* - 2011. - V. 23. - P. 2948-2955.
38. Han M.K. Formation of Cu nanoparticles in layered Bi₂Te₃ and their effect on ZT enhancement / M.K. Han, K. Ahn, H.J. Kim et al. // *J. Mater. Chem.* - 2011. - V. 21. - P. 11365-11370.
39. Wang H.Z. Transmission electron microscopy study of Pb-depleted disks in PbTe-based alloys / H.Z. Wang, Q.Y. Zhang, B. Yu et al. // *J. Mater. Res.* - 2011. - V. 26. - P. 912-916.
40. He J.Q. On the origin of increased Phonon scattering in nanostructured PbTe based thermoelectric materials / J.Q. He, J.R. Sootsman, S.N. Girard et al. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. - V. 132. - P. 8669-8675.

41. Liu W.S. Improvement of thermoelectric performance of CoSb₃-xTe skutterudite compounds by additional substitution of IV-group elements for Sb [Текст] / W.S. Liu, B.P. Zhang, L.D. Zhao, J.F. Li // Chem. Mater. - 2008. - V. 20. -P. 7526-7531.
42. Wang H. High performance Ag_{0.8}Pb_{1.8}+xSbTe_{2.0} thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering / H.Wang, J.F. Li, C.W. Nan et al. // Appl. Phys. Lett. 88. - 2006. - V. 88. - P. 092104.
43. Zhou M. Nanostructured AgPbmSbTem+2 system bulk materials with enhanced thermoelectric performance / M. Zhou, J.F. Li, T. Kita // J. Am. Chem. Soc. -2008. - V. 130. - P. 4527-4532.
44. He Q.Y. The great improvement effect of pores on ZT in Co_{1-x}Ni_xSb₃ system / Q.Y. He, S.J. Hu, X.G. Tang et al. // Appl. Phys. Lett. - 2008. - V. 93. - P. 042108.
45. Ito M. Thermoelectric properties of Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂ with ZrO₂ and rare-earth oxide dispersion by mechanical alloying / M. Ito, T. Tada, S. Katsuyama // J. Alloys Compounds. - 2003. - V. 350. - P. 296-302.
46. Ito M. Thermoelectric properties of β-FeSi₂ with electrically insulating SiO₂ and conductive TiO dispersion by mechanical alloying / M. Ito, T. Tanaka, S. Hara // J. Appl. Phys. - 2004. - V. 11. - P. 6215-6209.
47. Huang X.Y. Thermoelectric performance of ZrNiSn/ZrO₂ composite / X.Y. Huang, Z. Xu, L.D. Chen // Solid State Commun. - 2004. - V. 130. -P. 181-185.
48. He Z.M. Nano ZrO₂/CoSb₃ composites with improved thermoelectric figure of merit / Z.M. He, C. Stiewe, D. Platzek et al. // Nanotechnology. - 2007. - V. 18. -P. 235602.
49. Li J.F. Effect of nano-SiC dispersion on thermoelectric properties of Bi₂Te₃ polycrystals / J.F. Li, J. Liu // Phys. Status Solidi. - 2006. - V. 203. -P. 3768.
50. Park D. Thermoelectric energy-conversion characteristics of n-type Bi₂(Te,Se)₃ nanocomposites processed with carbon nanotube dispersion / D. Park, M. Kim, T. Oh // Curr. Appl. Phys. - 2011. - V. 11. - P. 41.
51. Li F. thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃-based nanocomposite fabricated by spark plasma sintering / F. Li, X. Huang, Z. Sun, J. Ding, J. Jiang, W. Jiang, L. Chen // J. Alloys Compd. - 2011. - V. 509. - P. 4769.
52. Popov M. C60-doping of nanostructured Bi-Sb-Te thermoelectric / M. Popov, S. Buga, P. Vysikaylo, P. Stepanov, V. Skok, V. Medvedev, E. Tatyani, V. Denisov, A. Kirichenko, V. Aksenenkov, V. Blank // Phys. Status Solidi. - 2011. -V. 208. - P. 2783.
53. Kulbachinskii V.A. Composites of Bi₂-xSbxTe₃ nanocrystals and fullerene molecules for thermoelectricity / V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, M.Y. Popov, S.G. Buga, P.B. Stepanov, V.D. Blank // J. Solid State Chem. - 2012. - V. 193. -P. 64.
54. Zhao X.Y. Synthesis of YbyCo₄Sb₁₂/Yb₂O₃ composites and their thermoelectric properties / X.Y. Zhao, X. Shi, L.D. Chen et al. // Appl. Phys. Lett. - 2006. -V. 89. - P. 092121.
55. Li H. Preparation and thermoelectric properties of highperformance Sb additional Yb_{0.2}Co₄Sb₁₂+y bulk materials with nano structure / H. Li, X.F. Tang, X.L. Su, Q.J. Zhang // Appl. Phys. Lett. - 2008. - V. 92. - P. 202114.
56. W. Liu Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-type Cu_xBi₂Te_{2.7}Se_{0.3} Nanocomposites / Wei-Shu Liu, Qinyong Zhang, Yucheng Lan, Shuo Chen, Xiao Yan, Qian Zhang, Hui Wang, Dezhi Wang, Gang Chen, and Zhifeng Ren // Adv. Energy Mater. - 2011, V.1. - P.577-587.
57. Ji X.H. Improved thermoelectric performance in polycrystalline p-type Bi₂Te₃ via alkalimetal salt hydrothermal nanocoating treatment approach / X.H. Ji, J. He, Z. Su et al. // J.Appl. Phys. - 2008. - V. 104. - P. 034907.
58. T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. LaForge, G. W. Turner nanostructured thermoelectric materials / J. Electron. Mater. - 2005. - V. 34. - P. 119.
59. Heremans J. P. Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures / J. P. Heremans, C. M. Thrush, and D. T. Morelli // Phys. Rev. - 2004. -V. 70. - P. 115334.
60. M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion, edited by J. Yang, T. P. Hogan, R. Funahashi, and G. S. Nolas, (Materials Research Society, Pittsburgh, 2006), V. 886, p. 3.
61. Hicks L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. - 1993. - V. 47. -P. 12727.
62. He J.Q. Anomalous electronic transport in dual-nanostructured lead telluride / J.Q. He, J.R. Sootsman, L.Q. Xu, S.N. Girard, J.C. Zheng, M.G. Kanatzidis, V.P. Dravid // J. Am. Chem. Soc. - 2011. - V. 133. - P. 8786.
63. Ohta H. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃ / H. Ohta, S. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto // Nature Mater. - 2007. - V. 6. - P. 129.
64. Hicks L.D. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. - 1996. - V. 53. - P. 10493.
65. Y. I. Ravich, Selective Carrier Scattering in Thermoelectric Materials / Ravich Y. I. // In CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. by D.M. Rowe , CRC Press, Boca raton - 1995. - P. 407 - 440.
66. Zide J.M.O. Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In_{0.53}Ga_{0.47}As/ rno.53Ga_{0.28}Al_{0.19}As superlattices / J.M.O.

Zide, D. Vashaee, Z.X. Bian, G. Zeng, J.E. Bowers, A. Shakouri, and A.C. Gossard // *Phys. Rev.* - 2006.- V. 74. - P. 205335.

67. Heremans J.P. Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates / J.P. Heremans, C.M. Thrush, D.T. Morelli // *J. Appl. Phys.* - 2005. - V. 98. - P. 063703.

68. 108. Kishimoto K. Preparation of sintered degenerate n-type PbTe with a small grain size and its thermoelectric properties / K. Kishimoto and T. Koyanagi // *J. Appl. Phys.* - 2002. - V. 92. - P. 2544.

69. Kishimoto K. Influences of Potential Barrier Scattering on the Thermoelectric Properties of Sintered n-Type PbTe with a Small Grain Size / K. Kishimoto, K. Yamamoto, and T. Koyanagi // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 2003. - V. 42. - P. 501.

70. Homm G. Thermoelectric Measurements on Sputtered ZnO/ZnS Multilayers / G. Homm, M. Piechotka, A. Kronenberger, A. Laufer, F. Gather, D. Hartung, C. Heiliger, B. K. Meyer, P. J. Klar, S. O. Steinmuller, and J. Janek // *J. Electron. Mater.* -2010. - V. 39. - P. 1504.

71. Homm G. Effect of Interface Regions on the Thermoelectric Properties of Alternating ZnO/ZnO:Al Stripe Structures / G. Homm, S. Petznick, F. Gather, T. Henning, C. Heiliger, B. K. Meyer, and P. J. Klar // *J. Electron. Mater.* - 2010. - V. 40. - P. 801.

72. Homm G. Seebeck effect of as-grown and micro-structured metallic (Zn,Al)O / G. Homm, J. Teubert, T. Henning, P. J. Klar, B. Szyszka // *Phys. Status Sol-idi.* - 2010. - V. 7. - P. 1602.

73. Popescu A. Model of transport properties of thermoelectric nanocomposite materials / A. Popescu, L. M. Woods, J. Martin, G. S. Nolas // *PHYSICAL REVIEW.* -2009. - V. 79. - P. 205302.

74. R. E. Jones and S. P. Wesolovski Electrical, thermoelectric, and optical properties of strongly degenerate polycrystalline silicon films / *J. Appl. Phys.* - 1984. -V. 56. - P. 1701.

75. J.Y.W. Seto The electrical properties of polycrystalline silicon films / Seto J.Y.W // *J. Appl. Phys.* - 1975. - V. 46. - P. 5247.

76. Grovenor C R M Grain boundaries in semiconductors / *Journal of Physics C: Solid State Physics.*- 1985.- V. 18.- N 21.- P. 4079

77. 117. Kishimoto K. Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by rf sputtering / K. Kishimoto, M. Tsukamoto, T. Koyanagi // *Journal of Applied Physics.* - 2002. - V. 92. - P. 5331.

78. Bachmann M. Ineffectiveness of energy filtering at grain boundaries for thermoelectric materials / M. Bachmann, M. Czerner, and C. Heiliger // *Physical review.* - 2012. - V. 86. - P. 115320.

79. Faleev S.V. Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nano-inclusions / S.V. Faleev and F. Léonard // *PHYSICAL REVIEW.* - 2008. - V. 77. - P.214304.

80. Ko D.K. Enhanced thermopower via carrier energy filtering in solution-processable Pt-Sb₂Te₃ nanocomposites / W.J. Xie, J. He, S. Zhu, X.L. Su, S.Y. Wang, T. Holgate, J.W. Graff, V. Ponnambalam, S.J. Poon, X.F. Tang, Q.J. Zhang, T.M. Tritt // *Nano Lett.* - 2011. - V. 11. - P. 2841.

81. Li H. High performance In_xCe_yCo₄Sb₁₂ thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase / H. Li, X.F. Tang, Q.J. Zhang, C. Uher // *Appl. Phys. Lett.* - 2009. - V. 94. - P. 102114.

82. Xiong Z. High thermoelectric performance of Yb_{0.26}Co₄Sb₁₂/GaSb nanocomposite originating from scattering electrons of low energy / Z. Xiong, X.H. Chen, X.Y. Huang et al. // *Acta Mater.* - 2010. - V. 58. - P. 3995-4002.

83. Liu D.W. Effect of SiC nanodispersion on the thermoelectric properties of p-type and n-type Bi₂Te₃-based alloys / D.W. Liu, J.F. Li, C. Chen, B.P. Zhang // *J. Electron. Mater.* - 2011. - V. 40. - P. 992-998.

84. Liu W.S. Recent advances in thermoelectric nano composites / W.S. Liu, X. Yan, G. Chen, Z.F. Ren // *Nano Energy.* - 2012. - V. 1. - P. 42-56.

85. Dresselhaus M.S. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials / M.S. Dresselhaus, G.Chen, M.Y. Tang, R.Yang, H.Lee, D.Wang, Z.Ren, J.P. Fleurial, and P. Gogna // *Adv. Mater.* - 2007. - V. 19. - P. 104-1053.

86. M.V. Vedernikov, O.N. Uryupin, B.M. Goltsman, Y.V. Ivanov, Y.A. Kumzerov, in: *Proceedings of the International Conference on Thermoelectric.* - 2001.- V. 19. - P. 361-363.

87. Lin Y.M. Transport properties of Bi_{1-x}Sb_x alloy nanowires synthesized by pressure injection / Y.M. Lin, S. B. Cronin, O. Rabin, J.Y. Ying, M. S. Dresselhaus // *Applied Physics Letters.* - 2001. - V. 79. - P. 2403-2405.

88. M.S. Dresselhaus Nanowires /Y.M. Lin, O. Rabin, M.R. Black, J.Kong, G. Dresselhaus // *Springer Handbook of Nanotechnology Bharat Bhushan (Ed.) SpringerVerlag Berlin Heidelberg.* - 2010. - P. 1961.

89. P.R. Bandaru Electrical properties and applications of carbon nanotube structures / Bandaru P.R. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* - 2007. - V. 7. - P. 1239-1267.

90. O. Rabin, Y.-M. Lin, M.S. Dresselhaus: Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi_{1-x}Sb_x nanowires by carrier pocket alignment, *Appl. Phys. Lett.* -2001. - V. 79. - P. 81-83.

91. A. L. Jain, Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys *Phys. Rev.* - 1959. - V. 114. - P. 1518.

92. О. И. Марков Градиентно-варизонные сплавы висмут-сурьма *Успехи прикладной физики.* - 2014.- Т. 2.- №2 5.- С. 447-452.

93. Ketterer B. Mobility and carrier density in p-type GaAs nanowires measured by transmission Raman spectroscopy / B. Ketterer, E. Uccelli, A. F. Morral // *Nanoscale*. - 2012. - V. 4. - P. 1789-1793.

94. Ponseca C. S. Bulk-like transverse electron mobility in an array of heavily n-doped InP nanowires probed by terahertz spectroscopy / C. S. Ponseca, H. Nemes, J. Wallentin, N. Anttu, J.P. Beech, A. Iqbal, M. E. Pistol, L. Samuelson // *A. Phys. Rev.* -2014. – V. 90. – P. 85405.

95. R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard, W. Wiegmann Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices / *Appl. Phys. Lett.* -1978. -33, P. 665-667.

96. Борисенко В.Е. Нанoeлектроника: теория и практика: учебник / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, А.Л. Данилюк, Е.А. Уткина // М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013 - 366с. Ил 7 9

97. H. Kato, A. Yamamoto, M. Takimoto, T. Ohta, K. Sakamoto, K. Miki, L. Whitlow, K. Kamisako, T. Matsui // *Thermoelectric quantum-dot superlattices with high ZT Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics*. - 1998.- P. 253-256.

98. X. Sun, S.B. Cronin, J. Liu, K.L. Wang, T. Koga, M.S. Dresselhaus, G. Chen, // *Experimental Study of the Effect of the Quantum Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit in Si/Si1-xGex System Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics*. - 1999.

99. Zebarjadi M. Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites / M. Zebarjadi, G. Joshi, G.H. Zhu et al. // *Nano Lett.* - 2011. -V. 11. - P. 2225-2230.

100. Yu B. Enhancement of thermoelectric properties by modulation doping in silicon germanium alloy nanocomposites / B.Yu, M. Zebarjadi, H. Wang et al. // *Nano Lett.* - 2012. - V. 12. - P. 2077-2082.

101. Lan Y.C. Enhancement of thermoelectric figure of merit by a bulk nanostructuring approach / Y.C. Lan, A.J. Minnich, G. Chen, Z.F. Ren // *Adv. Funct. Mater.* - 2010. - V. 20. - P. 357-276.

102. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: ГИФМЛ, 1956.

103. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. R. 123 – 152.

104. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *Успехи физических наук*. 2012. Т. 182, № 6. С. 593 – 620.

105. Дзялошинский И. Е. К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1959. Т. 37, № 3. С. 881 – 882.

106. Астров Д. Н. О магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1960. Т. 38, № 3. С. 984 – 985.

107. Астров Д. Н. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1961. Т. 40, № 4. С. 1035 – 1041.

108. Folen V. J., Rado G. T., Stalder E. W. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr₂O₃ // *Phys. Rev. Lett.* 1961. V. 6, No 11. P. 607 – 608.

109. Альшин Б. И., Астров Д. Н. О магнитоэлектрическом эффекте в окиси титана Ti₂O₃ // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1963. Т. 44, № 4. С.1195 – 1198.

110. Альшин Б. И., Астров Д. Н., Тищенко А. В., Петров С. В. Магнитоэлектрический эффект в BaCoF₄ // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1970. Т. 12, № 5. С. 206 – 209.

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

112. Альшин Б. И., Астров Д. Н., Батуров Л. Н. Магнитоэлектрический эффект в манганате свинца // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1975. Т. 22, № 9. С. 444 – 446.

113. Перекалина Т. М., Сидненко Е. В., Черкезян С. А., Смирновская Е. М., Махоткин В. Е. Магнитные свойства и магнитоэлектрический эффект кристаллов Co_{1,75}Mn_{1,25}O₄ // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1980. Т. 79, № 6. С. 2328 – 2333.

114. Веневцев Ю. Н, Гагулин В. В., Любимов В. Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982.

115. Смоленский Г. А., Чупис И. Е. Сегнетомагнетики // *Успехи физических наук*. 1982. Т. 137, № 3. С. 415 – 448.

116. Сегнетомагнитные вещества: сборник научных трудов. М.: Наука, 1990.

117. Барьяхтар В. Г., Львов В. А., Яблонский Д. А. Теория неоднородного магнитоэлектрического эффекта // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1983. Т. 37, № 10. С. 565 – 567.

118. Brown W. F. Jr., Hornreich R. M., Shtrikman S. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility // *Phys. Rev.* 1968. V. 168. P. 574 – 588.

119. Ryu J., Priya Sh., Uchino K., Kim H.-I. Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials // *Journal of Electroceramics*. 2002. V. 8. P. 107 – 119.

120. Van den Boomgard J., van Run A. M. J. G., van Suchtelen J. Piezoelectric – piezomagnetic composites with magnetoelectric effect // *Ferroelectrics*. 1976. V. 14. P. 727 – 732.

121. Van den Boomgard J., van Run A. M. J. G. Poling of a ferroelectric medium by means of a built-in space charge field with special reference to sintered magnetoelectric composites // *Solid State Comm.* 1976. V. 19. P. 405 – 407.

122. Gridnev S. A., Kalgin A. V. Mutual doping of components in magneto-electric 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 // *Phys. Stat. sol. (b)*. 2010. V. 247, No 7. P. 1769 – 1772.

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

124. Перов Н. С., Фетисов Л. Ю., Фетисов Ю. К. Резонансное магнито-электрическое взаимодействие в несимметричной биморфной структуре ферромагнетик – сегнетоэлектрик // *Письма в Журнал технической физики*. 2011. Т. 37, № 6. С. 1 – 7.

125. Babu S. N., Bhimasankaram T., Suryanarayana S. V. Magnetolectric effect in metal – PZT laminates // *Bull. Mater. Sci*. 2005. V. 28, No 5. P. 419 – 422.

126. Pan D. A., Bai Y., Chu W. Y., Qiao L. J. Magnetolectric effect in a Ni – PZT – Ni cylindrical layered composite synthesized by electro-deposition // *J. Phys. D: Appl. Phys*. 2008. V. 41. P. 022002 – 022005.

127. Pan D. A., Bai Y., Chu W. Y., Qiao L. J. Ni – PZT – Ni trilayered magnetolectric composites synthesized by electro-deposition // *J. Phys. D: Condens Matter*. 2008. V. 20. P. 025203 – 025206.

128. Srinivasan G., De Vreugd C. P., Laletin V. M., Paddubnaya N., Bichurin M. I., Petrov V. M., Fillipov D. A. Resonant magnetolectric coupling in trilayers of ferromagnetic alloys and piezoelectric lead zirconate titanate: The influence of bias magnetic field // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. P. 184423.

129. Dong S. X., Zhai J. Y., Wang N. G., Bai F. M., Li J. F., Viehland D., Lograsso T. A. Fe-Ga / $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 magnetolectric laminate composites // *Appl. Phys. Lett*. 2005. V. 87. P. 222504.

130. Srinivasan G., Rasmussen E. T., Hayes R. Magnetolectric effects in ferrite – lead zirconate titanate layered composites: The influence of zinc substitution in ferrites // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 014418 – 014427.

131. Pan D. A., Zhang S. G., Volinsky A. A., Qiao L. J. Shape and size effects on layered Ni/PZT/Ni composites magnetolectric performance // *J. Phys. D: Appl. Phys*. 2008. V. 41. P. 172003 – 172007.

132. Филиппов Д. А., Бичурин М. И., Петров В. М., Лалетин В. М., Srinivasan G. Резонансное усиление магнитоэлектрического эффекта в композиционных феррит – пьезоэлектрических материалах // *Физика твёрдого тела*. 2004. Т. 46, № 9. С. 1621 – 1627.

133. Ryu J., Priya S., Carazo A. V., Uchino K., Kim H. E. Effect of Magnetostrictive Layer on Magnetolectric Properties in Lead Zirconate Titanate / Terfenol-D Laminate Composites // *J. Am. Ceram. Soc*. 2001. V. 84. P. 2905 – 2908.

134. Record P., Popov C., Fletcher J., Abraham E., Huang Z., Chang H., Whatmore R.W. Direct and converse magnetolectric effect in laminate bonded

Terfenol-D – PZT composites // *Sensor. Actuat. B – Chem*. 2007. V. 126. P. 344 – 349.

135. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. Phase transitions on the $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ system // *Ferroelectrics*. 1981. V. 37. P. 579 – 582.

136. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. Dielectric and piezoelectric properties of $0.91 (\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09 \text{PbTiO}_3$ single crystals // *Jpn. J. Appl. Phys*. 1982. V. 21. P. 1298.

137. Буш А. А., Каменцев К. Е., Мещеряков В. Ф., Фетисов Ю. К., Чашин Д. В., Фетисов Л. Ю. Низкочастотный магнитоэлектрический эффект в композитной планарной структуре галфенол – цирконат-титанат свинца // *Журнал технической физики*. 2009. Т. 79, № 9. С. 71 – 77.

138. Fetisov Y. K., Petrov V. M., Srinivasan G. Inverse magnetolectric effects in a ferromagnetic – piezoelectric layered structure // *J. Mater. Research*. 2007. V. 22, No 8. P. 2074 – 2080.

139. Jia Y., Or S. W., Chan H. L. W., Zhao X., Luo H. Converse magnetolectric effect in laminated composites of PMN-PT single crystal and Terfenol-D alloy // *Appl. Phys. Lett*. 2006. V. 88. P. 242902.

140. Bichurin M., Petrov V., Zakharov A., Kovalenko D., Yang S., Maurya D., Bedekar V., Priya Sh. Magnetolectric interactions in lead-based and lead-free composites // *Materials*. 2011. V. 4. P. 651 – 702.

141. Гриднев С. А., Толстых Н. А. Бессвинцовая пьезокерамика: современное состояние и перспективы развития // *Альтернативная энергетика и экология*. 2011. Т. 101, № 9. С. 17 – 24.

142. Пятаков А. П. Наноконтроль для магнитной электроники // *Бюллетень «МАГО»*. 2007. Т. 8, № 1. С. 1 – 3.

143. Zavaliche F., Zheng H., Mohaddes-Ardabili L., Yang S. Y., Zhan Q., Shafer P., Reilly E., Chopdekar R., Jia Y., Wright P., Schlom D. G., Suzuki Y., Ramesh R. Electric Field-Induced Magnetization Switching in Epitaxial Columnar Nanostructures // *Nano Letters*. 2005. V. 5, No 9. P. 1793 – 1796.

144. Wan J.-g., Weng Y., Wu Y., Li Zh., Liu J.-m., Wang G. Controllable phase connectivity and magnetolectric coupling behavior in $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ nanostructured films // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. P. 465708 – 465712.

145. Ma J., Hu J., Li Zh., Nan C.-W. Recent progress in multiferroic magnetolectric composites: from bulk to thin films // *Adv. Mater*. 2011. V. 23. P. 1062 – 1087.

146. Фетисов Ю. К. Низкочастотный магнитоэлектрический эффект в многослойных структурах магнетик – пьезоэлектрик и его применение в электронике // *Научный вестник МИРЭА*. 2006. № 1. С. 66 – 75.

147. Gridnev S. A., Kalgin A. V., Amirov A. A., Kamilov I. K. Magnetic and magnetolectric 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 // *Ferroelectrics*. 2010. V. 397. P. 142 – 150.

148. Wu D., Gong W., Deng H., Li M. Magnetolectric composite ceramics of nickel ferrite and lead zirconate titanate via in situ processing // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 5002 – 5005.

149. Laletsin U., Padubnaya N., Srinivasan G., De Vreugd C. P. Frequency dependence of magnetolectric interactions in layered structures of ferromagnetic alloys and piezoelectric oxides // *Appl. Phys. A.* 2004. V. 78. P. 33 – 36.

150. Фетисов Л. Ю., Фетисов Ю. К., Перов Н. С., Чашин Д. В. Магнито-электрический эффект в планарных структурах аморфный ферромагнетик FeNiSiC – пьезоэлектрик // *Журнал технической физики.* 2011. Т. 81, № 4. С. 56 – 61.

151. Филиппов Д. А., Лалетин В. М., Srinivasan G. Низкочастотный и резонансный магнитоэлектрический эффекты в объёмных композиционных структурах феррит никеля – цирконат-титанат свинца // *Журнал технической физики.* 2012. Т. 82, № 1. С. 47 – 51.

152. Gridnev S. A., Kalgin A. V. Inverse magnetolectric 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 // *Ferroelectrics.* 2010. V. 397. P. 128 – 134.

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

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

155. 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.

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

157. Bichurin M.I. Theory of magnetolectric 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.

158. 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.

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

160. 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.

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

162. 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.

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

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

165. 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.

166. 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.

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

168. Барьяхтар В.Г. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь. Том 1/под ред. В.Г. Барьяхтара. – Киев: Наукова думка, 1996. – 652 с.

169. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский – М.: Наука, 1971. – 1032 с.

170. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К. Кирилина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

171. Шалимова К.В. Физика полупроводников. / К.В. Шалимова – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.

172. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников. / В.Л. Бонч-Бруевич, Калашников С.Г. – М.: Наука, 1977. – 672 с.

173. Зеерер К. Физика полупроводников. / К. Зеерер – М.: Мир, 1977. – 615 с.

174. 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.

175. Chien C.L. Giant magneto-transport phenomena in granular magnetic systems / C.L. Chien // *Mater. Sci. & Eng.* – 1995. – V. B31. – P. 127 – 131.

176. 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.

177. 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.

178. Sato H. Field dependence of transport properties correlated with the giant magnetoresistance / H. Sato // *Mater. Sci. & Eng.*, – 1995. – V. B31. – P. 101-109.

179. 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.

180. 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.

181. Sheng P. Hopping conductivity in granular metals / P. Sheng, Abeles B., Arie Y. // *Phys. Rev. Lett.*, – 1973. – V. 31. – № 1. – P. 44 – 47.

182. Копытин М.Н. Электроперенос и магнитотранспортные свойства гранулированных нанокмполитов $(\text{Co}_4\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ 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.

183. 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.

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

185. 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.

186. 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.

187. 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.

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

189. 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.

190. 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.

191. 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.

192. 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.

193. 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.

194. 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.

195. Sun J.J. Dependence of tunneling magnetoresistance on ferromagnetic electrode thickness of a Cu layer inserted at the Al203/CoFe interface / J.J. Sun, P.P. Freitas // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – P. 3264 – 5266.

196. 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.

197. 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.

198. 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.

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

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

201. 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.

202. 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).

203. 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.

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

205. 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.

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

207. 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.
208. 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.
209. 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.
210. 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.
211. Mitani S. Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems / S. Mitani, H. Fudjimori, S. Ohnuma // *JMMM.* – 1997. – V. 165. – P. 141 – 148.
212. 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.
213. 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.
214. 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.
215. Dieny B. Spin-dependent tunneling in discontinuous metal/insulator multilayers / B. Dieny, S. Sankar, M.R. McCartney et al. // *JMMM.* – 1998. – V. 185. – P. 283 – 292.
216. 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.
217. 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.
218. 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.
219. 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.
220. Inoue J. Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films / J. Inoue, S. Maekawa // *Phys. Rev.* – 1996. – V. B53. – № 18. – P. R11927 – R11929.
221. Furubayashi T. Giant magnetoresistance in granular Fe-MgF₂ films / T. Furubayashi, I. Nakatani // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – № 8. – P. 6258 – 6260.
222. Padhan P., Leclair P., Gupta A., Srinivasan G. Magnetodielectric response in epitaxial thin films of multiferroic Bi₂NiMnO₆ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20. P. 355003 (4pp).
223. Kamba S., Nuzhnyy D., Savinov M., Šebek J., Petzelt J., Prokleška J., Haumont R., and Kreisel J. Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO₃ ceramics // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 024403 (7pp).
224. Uniyal P. and Yadav K.L. Pr doped bismuth ferrite ceramics with enhanced multiferroic properties // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. P. 405901 (6pp).
225. Kamba S., Nuzhnyy D., Vaněk P., Savinov M., Knížek K., Shen Z., Šantavá E., Maca K., Sadowski M., and Petzelt J. Magnetodielectric effect and optic soft mode behaviour in quantum paraelectric EuTiO₃ ceramics // *Electrophys. Lett.*, 2007. V. 80. P. 27002(1-6).
226. Мамин Р.Ф., Игами Т., Мартон Ж., Мигачев С.А., Садыков М.Ф. Гигантская диэлектрическая восприимчивость и магнитоёмкостный эффект в манганитах при комнатной температуре // *Письма в ЖЭТФ.* 2007. Т. 86. № 10. С. 731-735.
227. Akbari A., Bodea D., and Langari A. Dielectric susceptibility and heat capacity of ultra-cold glasses in magnetic fields // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 466105 (16pp).
228. Hemberger J., Lunkenheimer P., Fichtl R., Krug von Nidda H.-A., Tsurkan V., and Loidl A. Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr₂S₄ // *Nature.* 2005. V. 434. P. 364-367.
229. Bharathi K.K., Balamurugan K., Santhosh P.N., Pattabiraman M., and Markandeyulu G. Magnetocapacitance in Dy-doped Ni ferrite // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 172401 (4pp).
230. Gridnev S.A., Kalgin A.V., and Chernykh V.A. Magnetodielectric effect in two-layer magnetoelectric PZT–MZF composite // *Integrated Ferroelectrics.* 2009. V. 109. P. 70–75.
231. Zhong C.G. and Jiang Q. Theory of the magnetoelectric effect in multiferroic epitaxial Pb(Zr_{0.3},Ti_{0.7})O₃/La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ heterostructures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 115002 (6pp).

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	5
1.1. Краткие сведения о термоэлектрической эффективности.....	5
1.2. Физические основы увеличения термоэлектрической добротности в наноструктурированных материалах.....	7
1.2.1. Уменьшение решеточной теплопроводности в наноструктурах	7
1.2.2. Увеличение фактора мощности	16
1.2.2.1. Увеличение коэффициента Зеебека	17
1.2.2.2. Увеличение электропроводности. Модуляционное легирование.....	28
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1	33
ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ	34
2.1. Магнитоэлектрические свойства композитов.....	34
2.1.1. Магнитоэлектрический эффект в кристаллах.....	35
2.1.2. Магнитоэлектрический эффект в композитах	36
2.1.2.1. Эффективность прямого магнитоэлектрического преобразования в композитах	43
2.1.2.2. Эффективность обратного магнитоэлектрического преобразования в композитах	47
2.1.3. Теоретическое описание магнитоэлектрического эффекта.....	48
2.1.3.1. Моделирование смесевых керамических композитов.....	49
2.1.3.2 Моделирование слоистых керамических соединений.....	54
2.2. Магниторезистивные свойства композитов.....	58
2.2.1. Магниторезистивный эффект в гомогенных средах	58
2.2.2. Магниторезистивный эффект в гранулированных системах ..	60
2.2.3. Модели туннельного магнитосопротивления.....	62
2.2.3.1. Качественная модель туннельного магнитосопротивления	64
2.2.3.2. Количественные модели туннельного магнитосопротивления.....	67
2.3. Магнитодиэлектрические свойства композитов.....	70
2.3.1. Магнитодиэлектрический эффект в твердых телах	70
2.3.2. Теоретическое описание магнитодиэлектрического эффекта	71
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 2	73
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	75

Учебное издание

Макагонов Владимир Анатольевич
Калгин Александр Владимирович
Костюченко Александр Викторович
Королёв Константин Геннадьевич
Копытин Михаил Николаевич

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Издание публикуется в авторской редакции
и авторском наборе

Подписано в печать 01.12.2022. Формат 60×84/16
Усл. печ. л. 5,46. Тираж 100 экз. Заказ 214

ООО Издательско-полиграфический центр «Научная книга»
394018, г. Воронеж, ул. Никитинская, 38, оф. 308
Тел.: +7 (473) 200-81-02, 229-77-33, 229-78-68
<http://www.n-kniga.ru> E-mail: zakaz@n-kniga.ru

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»
394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11/5
Тел.: +7 (473) 229-32-87
<http://www.n-kniga.ru> E-mail: nautyp@yandex.ru