

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

АНДРОНЕНКО СЕРГЕЙ ИВАНОВИЧ

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ  
И ДЕФЕКТОВ В МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ИХ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АНАЛОГАХ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Казань – 2013

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный консультант: д. ф.-м. н., профессор  
**Кочелаев Борис Иванович**

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., профессор, Институт металлургии, машиностроения и транспорта ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния)  
**Немов Сергей Александрович**

д.ф.-м.н., профессор, Институт электроэнергетики и электроники, ФГБОУ ВПО «Казанский энергетический университет» (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния)  
**Усачев Александр Евгеньевич**

д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела Института Физики ФГБОУ ВПО «Казанский федеральный университет» (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния)  
**Тагиров Ленар Равгатович**

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН (КФТИ КазНЦ РАН)

Защита состоится «31» октября 2013 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д212.081.15 в Казанском (Приволжском) Федеральном Университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Институт Физики.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Казанского (Приволжского) Федерального Университета.

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физ-мат. наук

М.В. Еремин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

В настоящее время поиск новых материалов для спинтроники является важной задачей в физике конденсированного состояния. Как известно, проводимость магнитных полупроводников определяется не только переносом заряда, но и переносом спина. Проекция спина на выбранное направление квантуется, и носители тока разделяются на два типа: электроны (дырки) со спином вверх и электроны (дырки) со спином вниз. Спины можно ориентировать (поляризовать) в заданном направлении, включая внешнее магнитное поле либо управляя направлением спонтанной намагниченности в магнитоупорядоченных системах. Существуют различные способы получения поляризации спинов в магнитном полупроводнике, в частности, используя многослойные структуры ферромагнетик / проводник / ферромагнетик. Настоящая работа была направлена на поиск и исследование материалов, где ферромагнитное упорядочивание локализованных магнитных моментов парамагнитных ионов и носители заряда существуют в одном объеме. Критерии поиска таких материалов для спинтроники можно сформулировать следующим образом:

1. Система должна иметь свойства мягкого ферромагнетика, с очень малой коэрцитивностью и достаточно высокой намагниченностью насыщения.
2. Температура Кюри должна быть выше комнатной температуры.
3. Система должна обладать достаточно высокой электронной либо дырочной проводимостью.
4. Ширина запрещенной зоны и величина проводимости должны существенно меняться при изменении состава и степени легирования полупроводника.
5. Необходима высокая степень спиновой поляризации носителей заряда.

Таким образом, из вышеизложенного ясно, что поиск новых объектов, обладающих необходимыми для спинтроники свойствами, является актуальной задачей. В рамках этой общей задачи есть и более специальная задача: поиск материалов для высокотемпературной спинтроники, с функциональной температурой в диапазоне 1500 – 2000° С. Нами впервые рассмотрены разбавленные магнитные полупроводники на основе оксидов переходных и редкоземельных элементов, а также высокотемпературные наногранулированные керамики. Наночастицы таких оксидов (и бескислородная керамика) обладают всеми необходимыми для спинтроники свойствами: имеют температуру Кюри значительно выше комнатной, достаточно высокую намагниченность насыщения, и обладают полупроводниковыми свойствами. Размеры частиц обуславливают существенные изменения их физических свойств. При переходе от монокристаллов, в которых поверхностные дефекты несущественны, к поликристаллам, в которых увеличивается роль поверхности гранул,

физические свойства материала меняются. Следующий этап – это переход к наночастицам, в которых доля поверхностных областей, обогащенных различными дефектами структуры, становится определяющей. Отметим также, что ниже некоторого порога размерности, наночастицы становятся принципиально неупорядоченными системами. Т.о. встает вопрос, где начинаются качественные изменения в физических свойствах наночастиц в зависимости от их размера. Возникает также вопрос, насколько поверхностные области отделены от внутренних областей, сохраняющих в некоторой степени кристаллическую структуру. Следует разделять также наночастицы в виде порошка, тогда важным оказывается покрытие отдельных наночастиц (инкапсулирование), сохраняющее неизменным структуру поверхности наночастицы, и наночастицы в виде гранул керамики, где важным является межгранулярное заполнение, соединяющее отдельные гранулы. Существуют также практические вопросы, касающиеся параметров магнитных свойств рассматриваемых соединений, а именно: при каких условиях синтеза наночастиц (температура отжига, концентрация примесных магнитных ионов, тип инкапсулирования) можно получить наилучшие параметры (температура Кюри, намагниченность насыщения, степень поляризации). Решению этих вопросов в последнее десятилетие посвящены многочисленные исследования. На все эти вопросы, в принципе, можно ответить на основе изучения магнитных наночастиц методом электронного магнитного резонанса, дающего сведения о локальных магнитных свойствах наночастиц. Понятно, что в процессе исследования наночастиц методом ЭМР возникают задачи, связанные с интерпретацией спектров магнитного резонанса. В частности: можно ли детектировать сигналы ФМР от ферромагнитных частиц и насколько коррелируют спектры ФМР с данными статической намагниченности? Далее: возможно ли одновременное наблюдение сигналов ФМР и ЭПР от наночастиц оксидов и насколько сигналы ЭПР от локализованных магнитных моментов коррелируют с соответствующими спектрами, полученными для объемных монокристаллов оксидов? На все эти вопросы можно получить ответ, если исследовать рассматриваемые наночастицы оксидов систематически, варьируя условия синтеза, допирование, и контролируя размер наночастиц.

Возможности метода ЭПР/ФМР для диагностики таких магнитных полупроводников заключаются в том, что он позволяет разделить различные источники магнетизма и их характер (магнитно упорядоченные системы, суперпарамагнитные кластеры, локализованные моменты) , положение в решетке, а также получить информацию о транспортных свойствах системы.

Автором изучены несколько классов соединений, удовлетворяющих вышеприведенным критериям, а именно:

а) Разбавленные магнитные полупроводники, являющиеся ферромагнетиками (только в наночастицах) при комнатной температуре:  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  (структура флюорита),  $\text{SnO}_2/\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$  (структура рутила). Двоокись олова ( $\text{SnO}_2$ ) весьма привлекательная система для широкого спектра практических приложений, являясь химически стабильным

прозрачным оксидным полупроводником с широкой запрещенной зоной  $\sim 3.6$  эВ. Было показано, что допирование Co и Fe индуцирует ферромагнетизм  $\text{SnO}_2$ , что позволяет рассматривать  $\text{SnO}_2$  как ферромагнитный полупроводник при комнатной температуре. Поэтому этот материал перспективен для использования в спинтронных устройствах в качестве спиновых транзисторов, спиновых LED, высокоплотной энергонезависимой полупроводниковой памяти и оптических эмиттеров с поляризованным выходом, в которых как спин, так и заряд частиц играют важную роль. Обнаружено, что кислородные вакансии и замещение ионов являются важными причинами индуцирования ферромагнетизма в полупроводниковых оксидах, допированных ионами переходных металлов. Метод ЭПР дает сведения о положении примесных ионов в структуре наночастиц и процессах диффузии при отжиге. В результате удалось выбрать условия синтеза и отжига наночастиц, оптимальные для увеличения намагниченности насыщения.

б) Бескислородный материал SiCN, активированный ионами железа либо марганца, обладающий мягким ферромагнетизмом и прыжковой проводимостью, которая меняется в широком диапазоне в зависимости от температуры отжига (размеров гранул) и уровня допирования. Метод ЭПР/ФМР позволяет выбрать наиболее оптимальные режимы синтеза и отжига нанокерамики SiCN. Керамика SiCN, допированная магнитными ионами железа и марганца, предложена нами в качестве нового материала для высокотемпературной спинтроники.

в) Редкоземельные манганиты, проявляющие колоссальное магнетосопротивление,  $\text{RE}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ , сочетающие полупроводниковую проводимость и ферромагнетизм. Метод ЭПР/ФМР позволяет проследить связь магнитных свойств манганита и проводимости, а также выявить существование ферромагнитной нанофазы в парамагнитной области.

Во всех этих соединениях объемный ферромагнетизм можно объяснить на основе различных модификаций модели Зенера, а прыжковую проводимость на основе модели Мотта. Носители заряда в таких соединениях, как правило, участвуют как в формировании магнитного упорядочения, так и в процессах переноса заряда.

Такие соединения, как правило, являются многокомпонентными, и в них для достижения необходимых свойств, в частности, колоссального магнетосопротивления, необходимо как изовалентное замещение, так и неизовалентное замещение в катионной подрешетке.

г) В последние годы получили практическое использование сложные многокомпонентные оксидные соединения, свойства которых существенно изменяются вследствие структурного разупорядочения при изовалентном и неизовалентном замещении редкоземельных ионов и ионов переходных металлов, входящих в структуру этих соединений. В реальных соединениях, включая наночастицы, велика роль дефектов, в частности, кислородных дефектов и вакансий. Таким образом, изучение влияния структурного разупорядочения и различных дефектов структуры на электрические и

магнитные свойства моно- поликристаллов представляет особый интерес. Электронный парамагнитный резонанс является эффективным инструментом для изучения таких соединений. В то же время различные механизмы уширения линий ЭПР накладывают определенные ограничения на выбор объектов для исследований методом ЭПР. Сигналы ЭПР могут не наблюдаться даже в парамагнитной фазе вследствие интенсивного уширения. Поэтому одной из задач данной работы являлось исследование механизмов уширения линий ЭПР в сложных многокомпонентных магнитных оксидах.

### **Цель диссертации**

1. Получение информации об упорядоченном или локализованном состояниях магнитных моментов методом ЭПР/ФМР в различных магнитных полупроводниках.
2. На основании этой информации оптимизация условий синтеза, термической обработки и состава магнитных полупроводников с целью улучшения их параметров (в частности, увеличения намагниченности насыщения).
3. Выяснение роли различных типов структурной разупорядоченности, которая практически всегда присутствует в сложных многокомпонентных оксидных соединениях, в формировании их магнитных свойств.
4. Повышение информативности метода ЭПР при изучении наночастиц (применение сверхвысокочастотного ЭПР) для более глубокого понимания природы магнетизма сложных оксидов.

### **Наиболее существенные результаты полученные в работе**

В результате выполнения данной работы доказано:

1. Сосуществование ферромагнетизма и локализованных магнитных моментов примесных ионов в наночастицах  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , допированных  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ; Поверхностные области наночастиц обладают ферромагнетизмом, в то время как ядро наночастицы остается диамагнитным.
2. Подавление ферромагнетизма выше некоторого порогового уровня допирования связано с миграцией магнитных ионов на положение внедрения.
3. Увеличение намагниченности насыщения как  $\text{SnO}_2/\text{Fe}$ , так и  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$  при отжиге связано с миграцией парамагнитных ионов на положение замещения. Уменьшение намагниченности при дальнейшем повышении температуры отжига связано с образованием антиферромагнитных кластеров.
4. Впервые синтезированы нанокерамики  $\text{SiCN}/\text{Fe}$  и  $\text{SiCN}/\text{Mn}$  и методом ФМР обнаружены ферромагнитные включения с температурой Кюри  $T_C = 393 \text{ K}$ ,  $363 \text{ K}$ , соответствующие структурной формуле  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ .

5. В керамиках SiCN/Fe и SiCN/Mn, синтезированных при разных температурах, методом ЭПР наблюдаются трансформация различных магнитных фаз железа, от аморфного полимера к началу кристаллизации SiCN/Fe, кристаллизация и распад примесной фазы Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, области относительной монофазности SiCN/Fe.
6. Керамики SiCN/Fe, SiCN/Mn обладают мягким ферромагнетизмом с коэрцитивным полем меньше 1 мТл для образцов, синтезированных при 1200 – 1400° С, и соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для спинтроники по этому параметру.
7. Показано, что ширина линии ЭПР ионов марганца пропорциональна величине прыжковой проводимости, рассмотренной в модели прыжков переменной длины в парамагнитной фазе манганитов (La<sub>0.33</sub>Sm<sub>0.67</sub>)<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>.
8. Обнаружены локализованные дырочные пары в системе Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> и структурное упорядочение ионов Ba, K в этой системе.

В работе построены модели:

- а) структурного упорядочения при неизовалентном замещении в системах YCaAlO<sub>4</sub> и LaCaAlO<sub>4</sub>;
- б) структурного упорядочения ионов Ba/K в структуре Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>;
- в) уширения линий ЭПР при температурах, существенно меньших температуры фазового перехода металл-диэлектрик в VO<sub>2</sub>.

### **Достоверность полученных результатов**

Экспериментальные результаты получены с использованием современной техники ЭПР в диапазоне частот от 9.5 до 250 ГГц. Анализ данных измерений основывался на квантово-статистической теории магнитного резонанса и магнитных свойств конденсированных сред. Достоверность результатов исследований магнитных характеристик методом ЭПР была подтверждена дополнительными исследованиями с использованием методов магнитометрии, комбинационного рассеяния света, рентгеновского рассеяния, ядерного магнитного резонанса.

### **Научная и практическая ценность работы**

На основе данных ЭПР/ФМР выработаны и оптимизированы условия синтеза, допирования различных соединений с целью образования магнитных фаз и получения лучших параметров материалов для спинтроники (в частности, намагниченности насыщения). Изучено влияние их на: магнитные свойства (высокотемпературные керамики SiCN); на структуру и, как следствие, изменение магнетосопротивления, получение колоссального магнетосопротивления (РЗ манганиты, которые можно использовать в качестве элементов магнитной памяти, сенсоров); свойства разбавленных магнитных полупроводников на основе окислов переходных металлов (SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> допированные Co, Fe, Cr, Ni); а также на свойства оксидных соединений, которые используются или представляют интерес в качестве

материалов для создания твердотельных лазеров ( $\text{EuAlO}_3$ ,  $\text{TmAlO}_3$ ,  $\text{YCaAlO}_4$ ,  $\text{LaCaAlO}_4$ ), люминисцентных приборов ( $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{LuPO}_4$ ), сенсоров различных типов ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ), основы для микроэлектромеханических систем ( $\text{SiCN}$ ) и новых супермягких высокотемпературных магнитных материалов ( $\text{SiCN/Mn}$ ,  $\text{SiCN/Fe}$ ). Исследованы природа фазовых переходов, причины уширения линий ЭПР, механизмы проводимости.

Данная работа получила поддержку в рамках проектов КФУ РНП-31 (2011 г., Необычные сверхпроводники, эффект близости и системы с сильными электронными корреляциями) и темы Бюджет 12-19 (2012-2014, Необычная сверхпроводимость, системы с сильными корреляциями и эффект близости)

### **Апробация работы**

Результаты работы опубликованы в 29 статьях и докладывались на следующих конференциях: XXV Всесоюзное совещание по физике низких температур, Ленинград, 1988; XXIX Совещание по физике низких температур, Казань, 1992; VI Всесоюзное совещание “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов”, 1988; VII Международная конференция “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов”, Ленинград, 1998; X-th International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Kishinev, 1989; Симпозиум, посвященный 80-ти летию С.А. Альтшулера, Казань, 1991; XII Всесоюзная школа-симпозиум по магнитному резонансу, Кунгур, 1991; VIII Всесоюзная конференция по росту кристаллов, Харьков, 1992; Научно-техническая конференция “Оксидные материалы. Элементы, устройства и применения”, С.-Петербург, 1992; IX Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Ленинград, 1990; XI-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, Kazan, 2001; XIV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, Kazan, 2010; XXVII th Congress AMPERE, Magnetic resonance and related phenomena, Kazan, 1994; 1-st Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, Hong Kong, 1997; Международная научная конференция “Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов”, Казань, 1997; 38<sup>th</sup>, 41<sup>th</sup>, 43<sup>th</sup>, and 46<sup>th</sup> Annual Rocky Mountain Conference on Analytical Chemistry, Denver, 1996, 1999, 2001, 2004; American Physics Society March meeting, Montreal, 2004; International Conference “Modern Development of magnetic resonance”, Kazan, 2004; International Conference Modern Developing of Magnetic Resonance Zavoisky100, Kazan, 2007; The 2005 International Conference on MEMS, NANO, and Smart Systems, Banff, 2005; The International Conference on Magnetism 2009, Karlsruhe, 2009; 50th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, San Jose, 2005; 10th Joint Intermag/51ndMMM Conference, Baltimore, 2007; 52nd MMM conference, Tampa, 2007; 53nd MMM conference, Austin, 2008; 11<sup>th</sup> Joint Intermag/54nd MMM conference, Washington, 2009; 55nd MMM conference, Atlanta, 2010; Fourth International Workshop, “Polymer Routes to Multifunctional

Ceramics for Advanced Energy and Propulsion Applications”, Boulder, 2006; The Fifth International meeting on PDCs, Boulder, 2010; XXIV Конференция по химии координационных соединений (Чугаевские чтения), С.-Петербург, 2009; International Conference “Information and structure in nanoworld”, St.-Petersburg, 2009; International Conference “Resonances in condensed matter” devoted to centenary of S.A. Altshuler, Kazan, 2011; 8 и 9 зимняя молодежная школа-конференция “Магнитный резонанс и его приложения”, С.-Петербург, 2011, 2012; 9<sup>th</sup> meeting “NMR in Heterogeneous Systems”, St.-Petersburg, 2012.

### **На защиту выносятся следующие результаты работы:**

1. Доказательство сосуществования объемного ферромагнетизма и локализованных магнитных моментов парамагнитных ионов в наночастицах  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , допированных  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ .
2. Обнаружение мягкого ферромагнетизма в высокотемпературных неорганических керамиках  $\text{SiCN}$ , допированных ионами  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ .
3. Модель спиновой динамики в парамагнитной фазе манганитов  $\text{Re}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ , обусловленной прыжковой проводимостью Мотта.
4. Моделирование угловой зависимости ширины линий ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$ , обусловленной неизовалентным замещением ионов  $\text{Y}$ ,  $\text{Ca}$  в решетке катионов в системе  $\text{YCaAlO}_4$ .
5. Обнаружение локализованных дырочных пар в системе  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ; модель упорядочения ионов  $\text{Ba}$ ,  $\text{K}$  в этой системе.
6. Доказательство существования перколяционного порога по концентрации парамагнитных ионов в системах  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$  и  $\text{Tm}_x\text{Lu}_{1-x}\text{PO}_4$  и нестатистического распределения  $\text{Ho}/\text{Y}$  по решетке кристалла.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в постановке задачи исследования, выполнении измерений спектров ЭПР и анализе экспериментальных результатов, разработке программ для обработки спектров ЭПР и в расчете магнитных свойств исследуемых соединений. Автор разработал методику высокотемпературного синтеза, получил и исследовал керамики  $\text{SiCN}$  и их производных методами ЭПР, ЯМР, комбинационного рассеяния света и рентгеновского дифракционного анализа.

**Публикации:** материал диссертации основан на результатах, опубликованных в 29 научных работах в зарубежных и российских журналах и в одном авторском свидетельстве. Все работы включены в международные базы данных и т.о. являются включёнными в перечень ВАК.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, изложена на 299 страницах, содержит 96 рисунков, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 381 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Введение

Во введении изложено обоснование необходимости исследований магнитных свойств оксидных и бескислородных соединений с целью создания новых перспективных материалов для спинтроники. Исследование электронных свойств оксидных соединений методами магнитного резонанса, в частности, особой роли кислородных дефектов в процессах переноса заряда, представляет интерес в связи с широким практическим применением этих соединений [1].

Методом магнитного резонанса были исследованы соединения, представляющие непосредственный практический интерес для спинтроники: так называемые, разбавленные магнитные полупроводники [2] и керамика SiCN, активированная ионами переходных металлов [3], редкоземельные манганиты [4]. Магнитный резонанс позволяет идентифицировать объемный ферромагнетизм, ферромагнитные включения, упорядоченные нанокластеры и локализованные парамагнитные центры.

В работе также представлены результаты исследований ЭПР примесных ионов в новом классе соединений – разбавленных магнитных полупроводниках. Это простые оксиды, например, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, частицы которых размером несколько нм обладают как проводимостью, так и спонтанным ферромагнетизмом, и могут быть использованы как материалы для спинтроники [5]. Уникальные свойства таких соединений определяются большим количеством кислородных дефектов в поверхностных областях наночастиц. Метод ЭПР дает возможность изучать пространственно разделенные области, находящиеся в парамагнитном состоянии и магнитно упорядоченные (как паразитные фазы, так и собственно ферромагнитное упорядочение простых оксидов). Изучение связи локального положения парамагнитных ионов и намагниченности насыщения наночастиц SnO<sub>2</sub> привело к заключению, что намагниченность насыщения можно повысить отжигом наночастиц, при котором примесные ионы мигрируют из положения внедрения в положение насыщения.

Нанокерамики на основе SiCN обладают исключительными термомеханическими свойствами (максимальная температура функционирования, твердость, сопротивление излому, ударная вязкость, тепловой удар) и могут быть использованы в высокотемпературной спиновой электронике при допировании ионами переходных металлов. Электронное состояние локализованных ионов в таких соединениях, в том числе и ферромагнитных включений, успешно исследовано методом ЭПР.

В манганитах также обнаружено сосуществование ферромагнетизма и парамагнитного состояния. Фазовое разделение в манганите (La<sub>0.33</sub>Sm<sub>0.67</sub>)<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> около фазового перехода было обнаружено методом ЭПР для образцов с  $x = 0.00, 0.01$  и  $0.03$ . При более высоких концентрациях Ba переход размывается. Псевдолинейная зависимость ширины линии ЭПР в парамагнитной фазе была интерпретирована в рамках

модели прыжковой проводимости в приближении Мотта. Замещение в редкоземельной и щелочноземельной подрешетках приводит к разупорядочению и изменению характера проводимости и магнитных свойств, в частности, к образованию так называемой фазы Гриффитса (ферронов) в парамагнитной фазе соединения. Рентгеновский дифракционный анализ не позволяет выявлять такие наноразмерные кластеры, поэтому методы магнитного резонанса являются здесь весьма эффективными. В то же время существует и другая интерпретация природы нанокластеров, в которой их образование связано с неоднородностью химического состава манганита.

Возникновение объемного ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках и манганитах объясняется на основе непрямого обменного взаимодействия в рамках модификации модели Зенера [6], в частности, на основе обменного взаимодействия примесных ионов через F- центры, вакансии кислородных ионов с захваченным электроном [7].

Методом ЭПР автором изучен ряд соединений со структурой перовскита. Предложена модель упорядочения неизовалентных катионов ( $Ba^{2+}, K^+$ ) в  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  со структурой перовскита. В несверхпроводящем состоянии  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  обнаружены сигналы ЭПР, которые указывают на образование локализованных дырочных пар с основным синглетным состоянием.

Детальное исследование эффектов уширения линий  $Fe^{3+}$  в соединениях  $YCaAlO_4$  и  $LaCaAlO_4$ , связанных с неизовалентным замещением в решетке катионов, позволило предложить теоретическую модель, описывающую данное явление и дающую возможность количественно оценить степень разупорядоченности. В этих тетрагональных соединениях обнаружено понижение локальной симметрии иона Al и частичное упорядочение неизовалентных ионов. Эта структура также связана со структурой перовскита и изучение разупорядочения в ней также должно способствовать интерпретации магнитных свойств в многокомпонентных соединениях.

Исследование низкосимметричного кристаллического поля и его влияния на магнитные свойства редкоземельных перовскитов, а именно  $TmAlO_3$ , может быть полезно для понимания магнитных свойств редкоземельных перовскитов, в частности, вклада подрешетки редкоземельных ионов в общий магнетизм сложных соединений. Автором выполнено исследование магнитных свойств ян-теллеровского кристалла  $TbVO_4$  с учетом связи р.з. иона с микро- и макро-деформациями решетки.

Исследование состояния магнитных ионов в зависимости от кристаллического поля и его искажений в дефектном (реальном) кристалле также представляет большой интерес. Поэтому автором методом ЭПР изучен ряд ван-флековских соединений  $Ho_xY_{1-x}VO_4$ ,  $Tm_xLu_{1-x}PO_4$ ,  $PrNbO_4$ ,  $EuAlO_3$ . Теоретическая интерпретация поведения спектров ЭПР в таких соединениях основана на теории Мория и Обата [8] и была далее развита в работах [9,10]. Спектры ЭПР примесного иона  $Gd^{3+}$  и температурные зависимости ширины линий спектров ЭПР  $Gd^{3+}$  дают богатую информацию о локальном

окружении примесного иона, о характере магнитных взаимодействий примесного иона с окружающими ионами и динамике решетки. Разбавление парамагнетика Ван Флека диамагнитными ионами дает возможность проследить изменение характера взаимодействий примесного иона с окружающими парамагнитными ионами в многокомпонентных соединениях с изменением их концентрации. Основным результатом - установление некоторых закономерностей распределения парамагнитных ионов в решетке химически им близких диамагнитных ионов, в частности, обнаружение некоторой пороговой перколяционной концентрации парамагнитных ионов, выше которой наблюдается резкое увеличение эффективности флип-флоп процессов (и, соответственно, резкое увеличение ширины линий ЭПР  $Gd^{3+}$ ) в системе парамагнитных ионов.

Общий итог исследований эффектов разупорядочения методом ЭПР: ионы при изо- и неизовалентном замещении не располагаются статистически, а стремятся к некоторому упорядочению и кластеризации. На основе результатов, полученных из ЭПР, можно построить конфигурации таких упорядоченных ионов.

Диоксид ванадия  $VO_2$  подвергается фазовому переходу металл-диэлектрик при 340 К. Ниже температуры фазового перехода спины ближайших ионов ванадия спарены, и нижним состоянием оказывается синглет ( $S = 0$ ). Дальний магнитный порядок отсутствует. Существование основного синглетного (и возбужденного триплетного) состояний пары  $V^{4+}-V^{4+}$  оказывает существенное влияние на физику этого соединения и, соответственно, на ширину линий примесного иона  $Fe^{3+}$ , которая резко увеличивается задолго до температуры фазового перехода. Нами проанализированы различные механизмы уширения линий ЭПР, и механизм Мория и Обата, эффективный для ванфлековских парамагнетиков, оказался предпочтительным в этом случае.

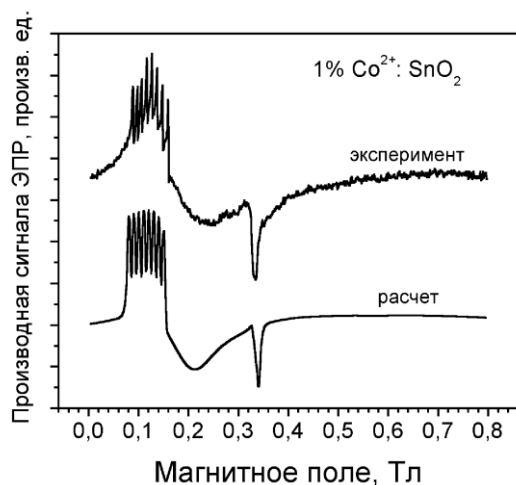
В последнее время дальнейшее развитие получили исследования ЭПР на сверхвысоких частотах, которые нашли отражение в обзорах [11]. Угловые зависимости спектров ЭПР при сверхвысоких частотах, в инфракрасном диапазоне, были впервые использованы автором в мультиспектральных ЭПР исследованиях, и опыт интерпретации и расчета таких спектров, полученных, в том числе и на наноразмерных порошках представлен в диссертации.

## **Глава 1. Природа магнитных свойств наночастиц $SnO_2$ и $CeO_2$ , допированных ионами переходных металлов**

В последние годы интерес к наночастицам оксидов р. з. и переходных металлов, как материалу для спинтроники, существенно возрос. Вместе с тем природа возникновения ферромагнетизма до конца не понята. Предложены различные модели возникновения объемного ферромагнетизма, например, двойной обмен через центры окраски (вакансия кислорода с захваченным электроном), однако проблема интерпретации ферромагнетизма нанокерамик  $SnO_2$  при низких уровнях допирования ионами металлов и связанная с этим

проблема подавления ферромагнетизма при повышении уровня допирования все еще существуют. Размер наночастиц  $\text{SnO}_2$ , меняется от 60 нм для недопированных образцов до 20 нм для образцов, допированных 5 % Co, Fe, Cr. Температура Кюри для таких образцов порядка  $T_C \approx 850$  К.

Допирование кобальтом ( $\leq 1\%$ ) в сочетании с наличием вакансий кислорода в  $\text{SnO}_2$  делает этот оксид ферромагнитным полупроводником при комнатной температуре. Автором измерены спектры ионов  $\text{Co}^{2+}$  при 5 К в синтезированных химически наночастицах  $\text{SnO}_2$ , отожженных при  $350^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$  с концентрациями кобальта 0.5, 1, 3, 5 и 8 % (Рис. 1). Каждый спектр ЭПР в образцах с допированием кобальтом ( $\leq 1\%$ ) может быть смоделирован как перекрывание спектров, обусловленных линиями ферромагнитного резонанса (ФМР), а также линиями, принадлежащими низкоспиновым ( $S=1/2$ ) ионам  $\text{Co}^{2+}$ , находящимся в положении внедрения, и характеризуемым соответствующими  $g$  и  $A$  тензорами. Нами было сделано заключение о том, что магнитные свойства ионов  $\text{Co}^{2+}$  зависят от температуры отжига и концентрации Co в рассматриваемых образцах. Последнее влияет на образование кислородных дефектов и вакансий на поверхности наночастиц  $\text{SnO}_2$  и характер их взаимодействий с ионами  $\text{Co}^{2+}$ .

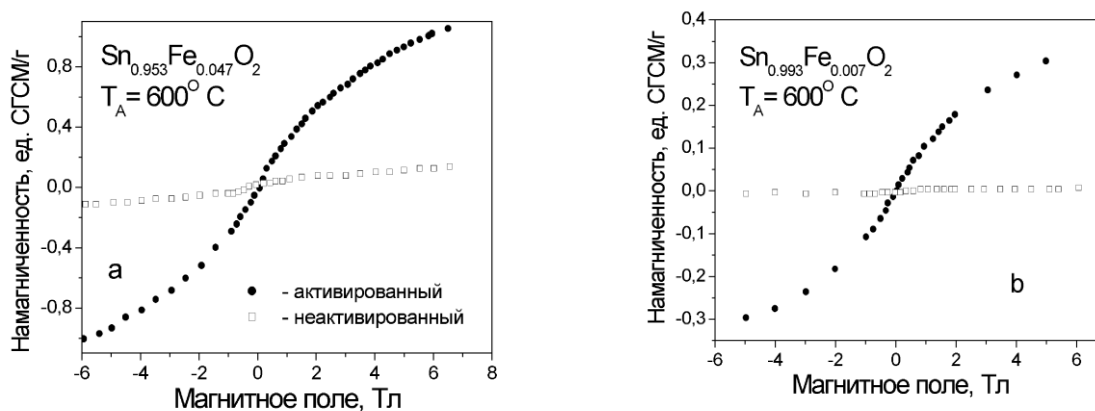


**Рис. 1.** Спектры ЭПР в наночастицах  $\text{SnO}_2$ , допированных  $\text{Co}^{2+}$ , синтезированных при  $350^\circ\text{C}$  при температуре 5 К. Эксперимент и расчет.

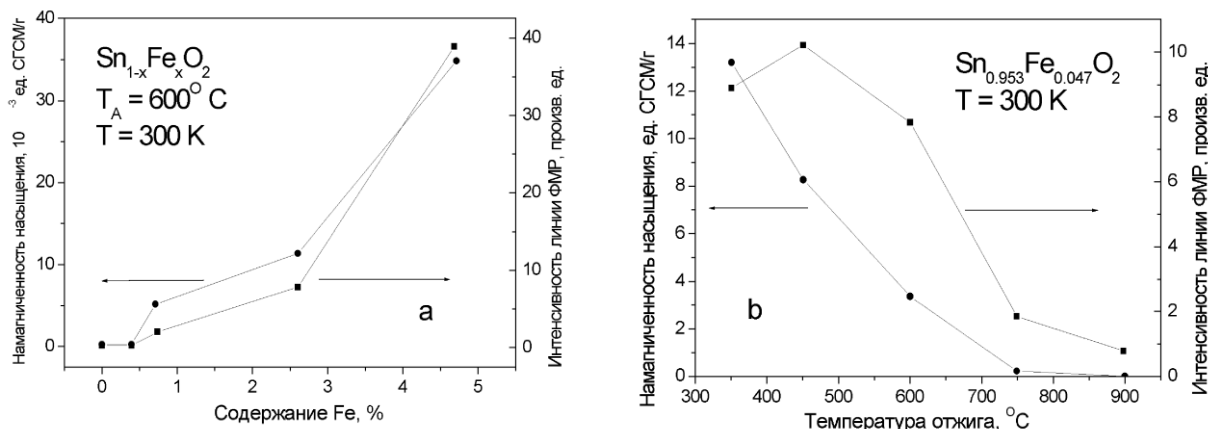
Представлены результаты исследования ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в порошках  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ , допированных  $\text{Fe}^{3+}$  на уровне  $0.00 \leq x \leq 0.05$ , в X-полосе частот ( $\sim 9.5$  ГГц) при различных температурах (5-300 К), выполненного автором. Также проведено исследование электронного парамагнитного резонанса ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в порошковых образцах  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  с  $x = 0.005$  на высокой частоте 236 ГГц и при температуре 255 К. Эти образцы представляют интерес, поскольку допирование Fe на уровне ( $\leq 5\%$ ) индуцирует ферромагнетизм в  $\text{SnO}_2$ . Спектр ЭПР при 5 К может быть смоделирован как наложение спектров, принадлежащих семи магнитно неэквивалентным ионам  $\text{Fe}^{3+}$ : четыре низкоспиновых ( $S=1/2$ ) и три высокоспиновых ( $S=5/2$ ) иона, характеризующихся различными параметрами спин-гамильтониана, перекрытые тремя широкими спектрами ферромагнитного резонанса. Три высокоспиновых иона,

расположенные на поверхности наночастиц, характеризуются меньшими параметрами расщепления в нулевом поле  $D$  и  $E$ , так что все их уровни энергии заселены при 5 К. С другой стороны, из четырех низкоспиновых ионов, расположенных внутри наночастиц, один находится в положении внедрения и три в положении замещения.

Интерпретация спектра ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  (9.6 ГГц), предложенная автором, была подтверждена в результате исследований спектров ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в нанопорошках  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.005$ ) в инфракрасном диапазоне частот, 236 ГГц, при температуре 255 К. В результате исследований системы наночастиц  $\text{SnO}_2$ , допированных ионами Fe на разном уровне, нами обнаружено, что отжиг в диапазоне  $T_A \sim 350 - 600^\circ \text{C}$  резко увеличивает намагниченность насыщения образцов и, соответственно, интенсивность линий ферромагнитного резонанса Рис. 2,3.



**Рис. 2.** Зависимость намагниченности  $\text{Sn}_{0.953}\text{Fe}_{0.047}\text{O}_2$  и  $\text{Sn}_{0.993}\text{Fe}_{0.007}\text{O}_2$  в зависимости от магнитного поля при  $T = 300 \text{ K}$ .



**Рис. 3.** Корреляция намагниченности насыщения и интенсивности линии ФМР в зависимости от содержания Fe (а) и температуры отжига (б).

В этом диапазоне температур происходит диффузия ионов Fe из ядра наночастицы к поверхности, и концентрация ионов Fe в поверхностной области увеличивается. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к уменьшению намагниченности насыщения. Причиной такого

поведения намагниченности насыщения может служить образование антиферромагнитных поверхностных слоев с высокой концентрацией Fe с парамагнитным или диамагнитным ядром с низкой концентрацией Fe. Были исследованы также спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в наночастицах  $\text{SnO}_2$ , синтезированных при  $600^\circ\text{C}$  с концентрациями 0, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 5.0, 10 %, при температуре жидкого гелия (5 К). Каждый спектр может быть смоделирован как перекрывание спектров, принадлежащих четырем магнитно неэквивалентным центрам  $\text{Cr}^{3+}$ , характеризующимся различными значениями параметров спин-гамильтониана. Три из этих центров принадлежат ионам  $\text{Cr}^{3+}$  в орторомбических положениях, четвертый спектр принадлежит ионам  $\text{Cr}^{3+}$ , которые замещают ион  $\text{Sn}^{4+}$ , и характеризуется очень малым значением D. Кроме того, появляется линия ферромагнитного резонанса вследствие существования кислородных дефектов для образцов с концентрацией  $\text{Cr}^{3+} \leq 2.5\%$ . Более того, в образцах с концентрацией  $\text{Cr}^{3+} \geq 2.5\%$ , появляется интенсивная и широкая линия ЭПР, вследствие взаимодействий между ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в кластерах, образованных благодаря избыточному допированию этих образцов.

Нами обнаружено, что допирование ионами Ni и Co приводит к слабому ферромагнетизму при комнатной температуре в  $\text{CeO}_2$ . Образцы наночастиц  $\text{CeO}_2$ , отожженных при 200, 300, 400, и  $500^\circ\text{C}$ , допированных ионами 5% Ni и 5% Co, исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии и масс-спектроскопии, исследованы также методом ЭПР в X-полосе частот при 4, 10 и 300 К, а также методом магнитометрии при 10 и 300 К. Магнитные свойства и ЭПР/ФМР спектры этих наночастиц существенным образом зависят от температуры отжига ( $T_A$ ), стехиометрии по кислороду, и типа допирующего иона. Нами обнаружено также, что различное поведение намагниченности насыщения в образцах с допирующими ионами, Co и Ni, обусловлено различным типом диффузии этих примесных ионов в процессе отжига, внутрь и наружу частицы соответственно. Моделирование ЭПР/ФМР спектров изолированных ионов Co и Ni дает более глубокое понимание роли допирующих ионов и кислородных дефектов в наблюдаемых магнитных свойствах наночастиц. Размер наночастиц  $\text{CeO}_2$  меняется от 9 нм (0 % Ni) до 5 нм (10% Ni) и от 2.7 нм до 4.9 нм ( $T_A$  от 200 до  $500^\circ\text{C}$ , 5 % Co). Намагниченность насыщения химически синтезированных образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  имеет максимум при концентрации  $x = 0.04$ , выше которой намагниченность постепенно уменьшается. Для образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  с  $x \geq 0.04$  процесс активации включает медленный отжиг образца до  $500^\circ\text{C}$ , увеличивающий намагниченность насыщения больше, чем на два порядка величины. Однако, такого эффекта активации не наблюдалось в образцах с  $x < 0.04$ . Детальный анализ посредством моделирования спектров ЭПР в X-полосе частот ( $\sim 9.39$  ГГц) в наночастицах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  с  $0.01 \leq x \leq 0.10$  при 5 К и 300 К показывает присутствие нескольких типов парамагнитных ионов и дефектов: (i) два магнитно неэквивалентных иона  $\text{Ni}^{2+}$  со спином иона  $S = 1$ , (ii) один ион  $\text{Ce}^{3+}$

со спином  $S = \frac{1}{2}$ , и (iii) три кислородных дефекта  $O_2^-$  со спином  $S = \frac{1}{2}$ . В спектрах образцов с  $x < 0.04$  доминирует единственная линия ЭПР  $Ni^{2+}$ , которую можно приписать ионам примеси в положении замещения, в то время как в образцах с  $x \geq 0.04$  имеется также дополнительная линия ЭПР, которая может быть приписана ионам  $Ni^{2+}$ , занимающим положения внедрения. В активированных образцах с  $x = 0.08$  линия ЭПР, принадлежащая ионам  $Ni^{2+}$  в положении внедрения исчезает, и присутствует только линия, принадлежащая иону  $Ni^{2+}$  в положении замещения. Таким образом увеличение намагниченности насыщения возникает вследствие миграции ионов  $Ni^{2+}$  из положения внедрения в положение замещения.

Главные вывод первой главы следующий: из исследования ЭПР ионов  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  в наночастицах  $SnO_2$  и  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  в наночастицах  $CeO_2$  автор обнаружил, что в них наблюдается сосуществование ферромагнитной объемной фазы, связанной с упорядочением спинов, и локализованных моментов примесных ионов. Спектры можно разделить на три вида: спектр примесного иона в ядре наночастицы, который подобен соответствующему спектру в монокристалле, спектр примесного иона в поверхностной области наночастицы, обогащенной дефектами и вакансиями, и сигнал ферромагнитного резонанса, если наночастица обладает объемным ферромагнетизмом. Подавление объемного ферромагнетизма при повышении уровня допирования можно объяснить диффузией примесных ионов от поверхности к ядру наночастицы и образованием антиферромагнитных кластеров. Увеличение намагниченности насыщения при отжиге можно объяснить диффузией парамагнитных ионов к поверхностной области. Дальнейшее повышение температуры отжига ведет к уменьшению намагниченности насыщения, что может быть связано с образованием антиферромагнитных кластеров в поверхностной области.

## **Глава 2. Синтез нанокерамики SiCN и ее магнитных производных и магнитное состояние примесных ионов в таких соединениях**

Интерес к новым материалам, перспективным для использования в микроэлектромеханических (МЭМС) системах, обусловлен потребностью в дальнейшей микроминиатюризации таких систем и повышении требований к внешним условиям, в которых они должны работать. Одной из важных технологических задач является измерение распределения давлений и температуры при высоких температурах, в частности, в авиационных турбинах. Это необходимо для немедленного отслеживания условий эксплуатации, точного прогнозирования времени жизни систем, и передачи информации для немедленного реагирования при превышении пороговых значений температуры и давления в критических ситуациях. Современные датчики давления ограничены максимальной температурой функционирования. Керамика SiCN, на основе которой разработаны перспективные датчики, может выдерживать очень высокие температуры, до  $1600^\circ C$ . SiCN - это керамика, полученная из жидкого полимерного

прекурсора, как исходного материала. Это обеспечивает то преимущество, что ей можно придать любую форму путем отливки. CERASET™ (торговая марка исходного полимера) или полиуреасилазан пригоден для фотолитографии с добавлением фотоинициатора 2, 2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (DMPA), и поэтому дает возможность создания фотолитографических изображений на полимерных пленках при воздействии ультрафиолетового излучения. Синтез керамики SiCN включает терморективную реакцию, образование поперечных связей и пиролиз.

В диссертации представлены технологии синтеза керамики SiCN, получения керамических деталей размером до 100 мкм и физико-химическое исследование этих нанокерамик, предназначенных для изготовления тела сенсора для измерения давления в высокотемпературном окружении.

Еще одна перспективная область применения керамик SiCN, это создание на основе SiCN магнитных керамик, допированных ионами переходных металлов. SiCN является полупроводником с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка (модель Мотта). Если при этом керамика SiCN будет мягким ферромагнетиком при комнатной температуре (и выше), то вполне возможно рассматривать ее как основу для создания материалов высокотемпературной спинтроники.

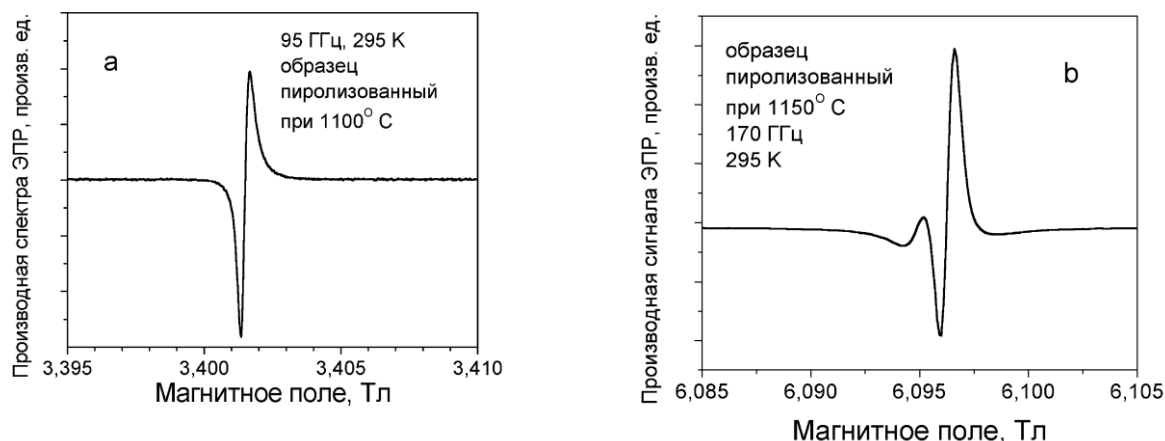
Образцы керамики SiCN синтезированы автором методом термической обработки промышленного полимера CERASET™ - полиуреасилазана, используемого в качестве жидкого прекурсора, при температурах пиролиза 1000°, 1050°, 1100°, 1150° и 1200° С. Сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), обусловленные существованием  $sp^2$ -гибридизированных разорванных связей, принадлежащих ионам углерода, записаны автором в диапазоне температур 4 -300 К в X- полосе частот (9.6 ГГц), спектры показывают присутствие интенсивной линии ЭПР с  $g = 2.0027$  при комнатной температуре во всех образцах; при температуре жидкого гелия возникает дополнительная линия как выступ на краю основной линии. Эти два сигнала принадлежат разорванным связям углерода, присутствующим как (i) дефекты в фазе свободного углерода и (ii) в объеме пространственной структуры микрокристаллитов SiCN.

Ширина линий ЭПР образцов SiCN уменьшается с возрастанием температуры пиролиза и равна 0.07 мТл в X- полосе частот при комнатной температуре для образцов, синтезированных при 1150° и 1200° С, которые могут быть использованы как стабильные  $g$ - маркеры благодаря их очень малой ширине линий. Значение антиферромагнитной обменной константы между разорванными связями в образцах SiCN меняется от  $J = -12$  до  $J = -15$  К в образцах, синтезированных при 1000° С, 1100° С и 1150° С, и определено из температурной зависимости линий ЭПР:

$$\Delta B = A' + B' * T + C' / (1 + \exp(-\frac{J}{T})), \quad (1)$$

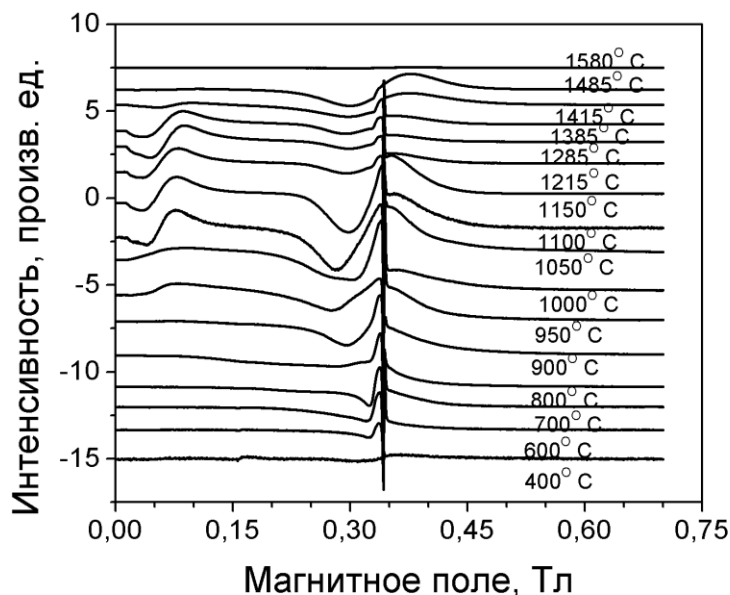
Спектр в W- полосе частот (95 ГГц) при комнатной температуре в образце, синтезированном при 1100° С, выявил только одну линию, соответствующую спектру в X- полосе частот. При более высокой частоте, в G- полосе частот

(170 ГГц), спектр ЭПР лучше разрешен, и ясно показывает присутствие сильного ( $g = 2.0027$ ) и слабого ( $g = 2.0032$ ) сигналов ЭПР при комнатной температуре, последний соответствует линии, присутствующей в X- полосе частот в качестве выступа при температуре жидкого гелия. Два сигнала ЭПР соответствуют двум различным положениям углеродной оборванной связи: на периферии фазы свободного углерода и гранул SiCN (Рис.4).



**Рис. 4.** Сигналы ЭПР в W (a) и в G (b) - полосе частот в керамике SiCN

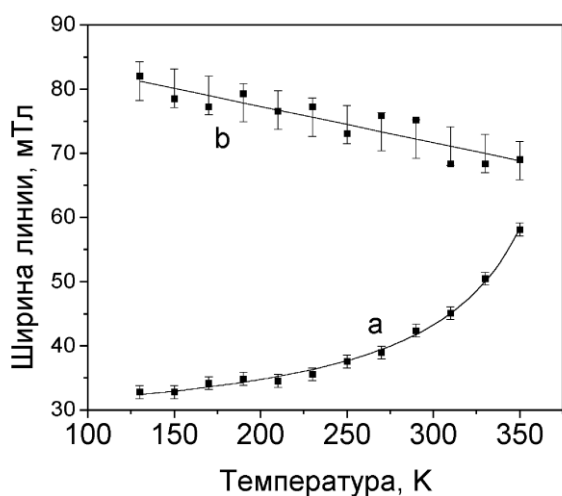
Кроме того, были выполнены измерения ядерного магнитного резонанса (ЯМР), чтобы подтвердить существование фазы свободного углерода и атомов кислорода в образцах SiCN, а также химического состава SiCN.



**Рис. 5.** Спектры ФМР/ЭПР записанные при комнатной температуре и демонстрирующие зависимость ФМР/ЭПР Fe спектров от температуры пиролиза.

Керамический материал SiCN, допированный ионами Fe, был синтезирован при различных температурах пиролиза в диапазоне  $600^{\circ} - 1600^{\circ}$  C. С использованием методов ЭПР/ФМР, рамановской инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии и измерения намагниченности магнитометром с вибрирующим образцом были обнаружены многочисленные фазы этой керамики, которые можно описать в

следующем порядке: (i) превращение в керамическое состояние из полимерного состояния, в котором ионы Fe находятся в парамагнитном состоянии, с повышением температуры от 600° С до 800° С; (ii) образование двух химически различных областей, содержащих ионы Fe, в диапазоне температур 950° - 1150° С: нанокристаллические частицы в ферромагнитном состоянии и ионы Fe, внедренные в области свободного углерода, находящиеся в суперпарамагнитном состоянии; (iii) уменьшение содержания свободного углерода выше 1150° С, и, как следствие, уменьшение интенсивности широкого сигнала Fe, относящегося к этой фазе; (iv) появление новой Fe- содержащей фазы при температуре 1200° С; (v) исчезновение ферромагнитной фазы при 1400° С; (vi) исчезновение всех типов ионов Fe выше 1530° С. Спектры ЭПР/ФМР, иллюстрирующие такое поведение магнитной керамики SiCN, допированной Fe, представлены на Рис. 5. Магнитные материалы на основе SiCN являются сверхмягкими магнитными материалами, и поэтому они могут быть использованы при разработке высокотемпературных магнитных сенсоров, а при определенной модификации электрических свойств керамики SiCN, которая обладает полупроводниковыми свойствами, и в спинтронике.



**Рис. 6.** Зависимость ширины линий ФМР/ЭПР от температуры: а) для линии с  $g \sim 10$ . ; б) для линии с  $g \sim 2.0$ . Сплошная линия представляет результат моделирования с параметрами, указанными в тексте.

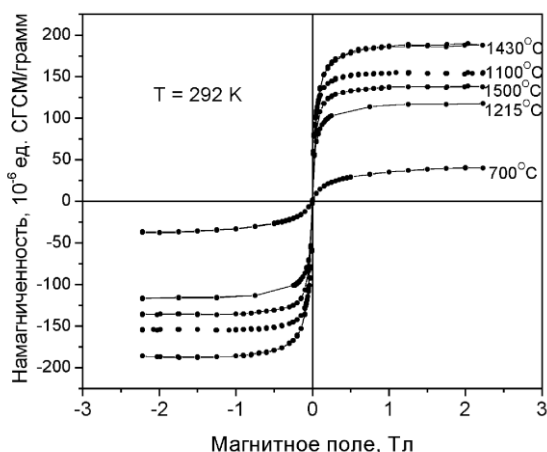
Можно видеть, что поведение ширины линий ФМР (Рис. 6) соответствует температурной зависимости магнитного момента ферромагнитных частиц  $Fe_5Si_3$ , характеризуемой температурой Кюри 400 К. Это заключение подтверждается подгонкой с использованием следующего выражения для температурной зависимости ширины линии ФМР примесных центров в ферромагнитном образце.

$$\Delta B = \Delta B_0 + A|T_c - T|^{-0.7} \quad (2)$$

Подгонка в соответствии с Ур. (2) дает следующие значения  $\Delta B_0 = (220 \pm 10)$  Гс,  $A = (5.2 \pm 0.5) \times 10^3$  Гс  $K^{0.7}$ , и  $T_c = (393 \pm 5)$  К. Отметим, что эта температура Кюри очень близка к  $T_c = 393$  К, полученной для  $Fe_5Si_3$ . Выражение для ширины линий, описанное Ур. (2.2), объясняется следующим

образом. Значительный вклад в ширину линии ФМР в ферромагнитных образцах происходит от флуктуаций намагниченности  $M$  вблизи температуры Кюри. Так как намагниченность смещает положение резонансной линии, флуктуации намагниченности создают уширение резонансной линии. Таким образом, флуктуация намагниченности обратно пропорциональна корню квадратному из отклонения температуры от температуры Кюри ( $T_C$ ). Ширина линии ФМР,  $\Delta B$ , в свою очередь, пропорциональна корню квадратному из среднеквадратичной флуктуации намагниченности  $M$ , что приводит к Ур. (2).

Намагниченность различных керамик SiCN, допированных Fe, была измерена в зависимости от температуры и магнитного поля. Данные статической намагниченности образцов, синтезированных при  $1200^\circ\text{C}$ , подтверждают заключение о присутствии ферромагнитной фазы с  $T_C = 400\text{ K}$ . Обнаружено также, что все образцы обладают очень малой коэрцитивностью (коэрцитивное поле  $\sim 1\text{ мТл}$ ), как это видно из Рис. 7. Т.о. керамики SiCN, допированные Fe, вполне соответствуют требованиям, предъявляемым по этому параметру к материалам для высокотемпературной спинтроники.



**Рис. 7.** Намагниченность образцов керамики SiCN, допированных Fe, и синтезированных при различных температурах в зависимости от магнитного поля

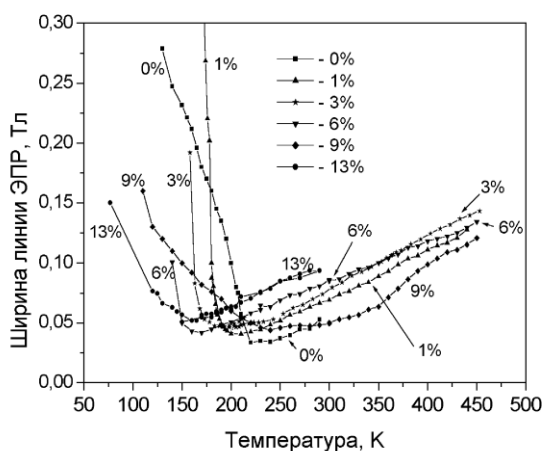
Магнитные керамики SiCN, допированные ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , синтезированы автором при температуре пиролиза  $1100^\circ\text{C}$ , с использованием CERASET™ как жидкого полимерного прекурсора, а также ацетилацетоната марганца как источника примеси Mn, и исследованы методами ФМР и ЭПР. Преимущественный источник ферромагнетизма в образцах SiCN, допированных ионами Mn, и синтезированных, как описано выше, это совокупность ферромагнитных наночастиц  $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ , распределенных в аморфной структуре SiC/Mn. Флуктуация намагниченности, обусловленная ферромагнитными частицами  $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ , значительно уширяет линии ФМР вблизи температуры фазового перехода. Ширина линии ФМР здесь также описывается Ур. 2 и подгонка приводит к значению  $T_C = 363\text{ K}$ , что соответствует  $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ .

Таким образом, главным результатом этой главы является определение магнитного состояния примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в керамике SiCN.

Примесные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , находятся в трех различных состояниях: а) внедренные в фазу свободного углерода; б) внедренные в микрокристаллиты  $\text{SiCN}$ ; в) образующие ферромагнитные микрочастицы  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ,

### Глава 3. Влияние замещения ионов Sr/Ba на магнитные и электрические свойства в редкоземельных манганитах

Образцы манганита с различным количеством ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , замещающих ионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $(\text{La}_{0.33}\text{Sm}_{0.67})_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.13, 0.23, 0.33$ , исследованы методом ЭПР в диапазоне температур 4 – 300 К. Температурные зависимости ширины линий ЭПР показаны на Рис. 8. Температурные зависимости положений линий ЭПР и ширины линий ЭПР образцов  $x = 0.33, 0.23$  и  $0.13$ , содержащих ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , проявляют похожее поведение и характеризуются температурой перехода ( $T_C$ ) в ферромагнитное состояние в диапазоне 110 -150 К. Однако, для образца с  $x = 0.00$ , не содержащего ионов  $\text{Ba}^{2+}$ , характеризуемого  $T_C = 205$  К, поведение этих зависимостей существенно другое. Это обусловлено значительными структурными изменениями, происходящими вследствие замещения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в образцах с  $x = 0.13, 0.23, 0.33$ . Обнаружено доказательство обменного сужения линий ЭПР вблизи  $T_{\min}$ , где находится минимум ширины линий.



**Рис. 8.** Ширина линии ЭПР образцов манганита с  $x = 0.0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.13, 0.23$  в зависимости от температуры.

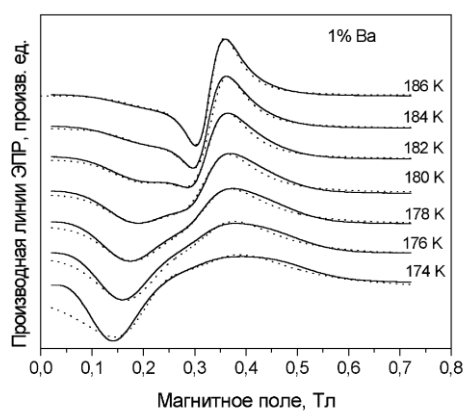
Далее, наблюдается корреляция между температурной зависимостью ширины линий ЭПР и проводимостью во всех образцах, которую можно приписать влиянию прыжковой проводимости в модели полярона малого радиуса в парамагнитном состоянии. Ширина линии ЭПР от пика до пика аппроксимируется следующей формулой:

$$\Delta V_{pp}(T) = \Delta V_{pp,\min} + \frac{A}{T} \exp(-E_a/k_B T), \quad (4)$$

где  $E_a = 0.09$  эВ для  $x = 0.13, 0.23, 0.33$  и  $E_a = 0.25$  эВ для  $x = 0.0$ . Определено значение  $E_\sigma$ , энергии активации, из опубликованных данных о проводимости, подогнанных к формуле  $\sigma(T) \propto (1/T) \cdot \exp(-E_\sigma/k_B T)$ , и оказавшееся равным  $E_\sigma =$

0.25 эВ для образца  $x = 0.33$ , и  $E_{\sigma} = 0.18$  для образцов  $x = 0.13, 0.23, 0.33$ . Разница в значениях  $E_a$  и  $E_{\sigma}$  в образцах  $x = 0.13, 0.23$  и  $0.33$  была приписана разнице в скорости переворота спинов и скорости прыжков носителей заряда. Однако вопрос о причине такой разницы остался и поэтому более подробное исследование этой системы при малом допировании ионами Ва далее проведено. Было также обнаружено присутствие фазы Гриффитса, характеризующей сосуществование ферромагнитных наноструктур (ферронов) и парамагнитной фазы, и являющееся признаком электронного фазового разделения.

Манганиты  $(La_{0.33}Sm_{0.67})_{0.67}Sr_{0.33-x}Ba_xMnO_3$ , допированные ионами Ва на низком уровне ( $x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09$ ), были исследованы методом ЭПР в области наибольшего изменения их электрических и магнитных свойств, в температурном диапазоне 110 – 450 К. Обнаружено, что поведение ширины линии ЭПР существенно меняется в образцах с такими низкими концентрациями Ва. Обнаружен достаточно резкий переход из парамагнитной в ферромагнитную фазу для образцов с  $x = 0.01, 0.03, 0.06$  (как и для  $x = 0$ ). Выше температуры перехода диэлектрик/металл и ниже температуры Кюри обнаружено фазовое разделение (сосуществование двух магнитных фаз). Линия ЭПР в области температур между переходом металл/диэлектрик и температурой Кюри состоит из двух линий, соответствующих пара- и ферромагнитному состоянию, и показана на Рис. 9.



**Рис. 9.** Спектр ЭПР вблизи от температуры Кюри в образце с  $x = 0.01$  – сплошная линия, и спектр, рассчитанный как сумма линии ЭПР и линии ФМР – пунктирная линия

ЭПР сигналы, характеризующие фазу Гриффитса, обнаружены в образцах с  $x = 0.03, 0.06, 0.09$ . Температурная зависимость ширины линий ЭПР в парамагнитной фазе была проанализирована на основе модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в приближении Мотта, которая хорошо объясняет полученные данные и соответствует данным проводимости. Ширина линии ЭПР выражена тогда следующей формулой:

$$\Delta V_{pp} (T) = \Delta V_{pp,min} + C \cdot \exp(- (T_0/T)^{1/4}), \quad (5)$$

Параметр модели Мотта  $T_0$  резко убывает в диапазоне  $0 < x < 0.1$

Обнаружено существование изолированных ионов  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$  в парамагнитном состоянии при  $y = 0.015$ , что подтверждено моделированием спектров ЭПР, определены параметры спектров ЭПР. Из спектров ЭПР

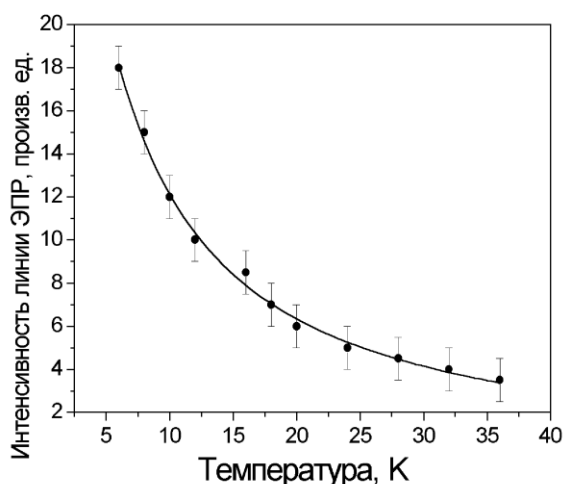
рассчитаны эффективные магнитные моменты  $\mu_{\text{эф}}$  для этих ионов. При возрастании концентрации Mn число изолированных ионов уменьшается, образуются новые спиновые кластеры, что проявляется в преобладании широкой линии, на которой заметны слабые следы сверхтонкой структуры (СТС) изолированных ионов марганца. При комнатной температуре по сравнению с системой, в которой замещающим элементом был ион с меньшим ионным радиусом  $\text{Sr}^{2+}$ , локализованные состояния устойчивее для всех трёх концентраций марганца (линии ЭПР от них интенсивнее). Кластеры  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ , растворенные в  $\text{LaAlO}_3$ , сохраняют некоторые свойства концентрированного соединения даже при разбавлении до  $x = 0.02$ .

Основные результаты этой главы следующие: замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Ba}^{2+}$  в слабо допированных образцах существенно влияет на  $T_C$ .  $T_C$  уменьшается существенно, с 205 К для образца с  $x = 0$  до 178 К для  $x = 0.01$ . Фазовое разделение в этой системе наблюдается только в образцах с  $x = 0.0, 0.03$ , т.е. где разница между фазовыми переходами металл/диэлектрик и ферромагнетик/парамагнетик порядка 10 К.

#### Глава 4. Фазовые переходы в синглет-триплетных системах: $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3, \text{VO}_2$

##### а). Электронный парамагнитный резонанс и микроволновое поглощение в керамике $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ .

Керамические образцы  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  были синтезированы с различным начальным относительным количеством реактивов, что позволило менять содержание K в конечном соединении. Был использован химический анализ для определения конечных концентраций,  $\bar{x}$ , в синтезированных образцах. Было обнаружено, что возможно стабильное существование только четырех образцов с  $\bar{x} = 0.13, 0.25, 0.4, 0.5$  с  $\Delta\bar{x} = \pm 0.03$ . Автором было проведено ЭПР и микроволновое исследование синтезированных керамических образцов в диапазоне температур 4-100 К.



**Рис. 10.** Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР с  $g = 4.25$  для керамических образцов  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  с  $\bar{x} = 0.13$ . Кружки представляют экспериментальные данные, тогда как пунктирная линия представляет результаты среднеквадратичной подгонки к выражению (6), которая дает значение  $J_p = 2.3$  К.

Две линии ЭПР наблюдались при  $g = 2.09$  и  $g = 4.25$  в двух несверхпроводящих образцах, характеризующихся меньшими концентрациями  $\bar{x} = 0.13, 0.25$ , интенсивности этих линий резко возрастают ниже 40 К с понижением температуры, что возможно обусловлено присутствием фазы  $\text{Ba}_{0.875}\text{K}_{0.125}\text{BiO}_3$  в обоих образцах.

Подгонка методом наименьших квадратов интенсивности линии (Рис. 10) при  $g = 4.25$  для образца с  $\bar{x} = 0.13$ , с использованием формулы:

$$I(T) = C \cdot (1/T) \exp(-J_p/T), \quad (6)$$

дает значение обменной константы  $J_p = 2.3 \pm 0.5$  К, что подтверждает, что эта линия принадлежит переходу между энергетическими уровнями, принадлежащими возбужденному триплетному состоянию дырочной пары, локализованной на кислородных ионах. Низкополевое микроволновое поглощение и рентгенофазовый дифракционный анализ сверхпроводящих образцов, характеризующихся более высокими концентрациями  $\bar{x} = 0.4, 0.5$ , показывает, что эти образцы состоят из двух различных сверхпроводящих фаз: одна, с  $\bar{x} = 0.375$ , с температурой фазового перехода  $T_c = 28$  К, и другая, с  $\bar{x} = 0.5$ , и температурой перехода  $T_c = 16$  К. Предложено существование четырех возможных конфигураций твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ , в которых один, два, три и четыре иона  $\text{K}^+$  замещают то же количество ионов  $\text{Ba}^{2+}$ , с хорошо определенными положениями ионов  $\text{K}^+$  в единичной ячейке.

#### **б). Фазовый переход металл-диэлектрик и его влияние на ЭПР спектры ионов $\text{Fe}^{3+}$ в монокристаллах $\text{VO}_2$**

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{VO}_2$ , допированных ионами (0.1, 0.5, 1.0 мол.%) и ионами  $\text{Mn}$  (0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 1 мол.%), были записаны автором в диапазоне температур 4 - 350 К: (i) в образцах  $\text{VO}_2$ , допированных 0.1, 0.5 и 1 мол. %  $\text{Fe}$ , обнаружено, что с повышением температуры ширина линий ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  возрастает экспоненциально в диапазоне 210-260 К (Рис. 11), в то время как интенсивность линий ЭПР уменьшается с возрастанием температуры в соответствии с законом Кюри, спектры  $\text{Fe}^{3+}$  полностью исчезают около 260 К, значительно ниже температуры фазового перехода металл-диэлектрик; (ii) в монокристаллах  $\text{VO}_2$ , допированных 1 мол. %  $\text{Mn}$ , ширина линии ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  возрастает экспоненциально в диапазоне температур 210-255 К и становится практически постоянной выше 255 К, и исчезает полностью выше 275 К; (iii) в монокристаллах  $\text{VO}_2$ , допированных  $\text{Mn}$ , широкая линия ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$ , характеризующаяся  $g = 2.01$  и принадлежащая случайно распределенным ионам  $\text{Mn}^{2+}$ , наблюдалась до температур несколько выше, чем температура фазового перехода металл-диэлектрик ( $T_c = 340$  К).

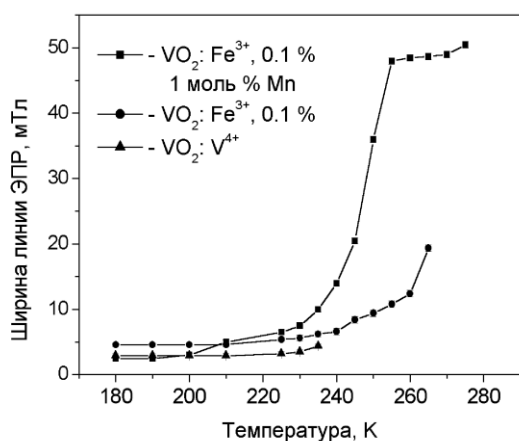
Параметры спин-гамильтониана  $\text{Fe}^{3+}$  в образце, допированном 0.1 мол.% ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , определены при 150 К. Для того, чтобы объяснить температурные изменения ширины линий ЭПР, автор использовал теории Кубо-Тойозава и

Мория-Обата. Ширина линии ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в теории Мория-Обата описывается формулой:

$$\Delta H_{pp} = \frac{kT(\chi_T - \chi_{is})}{g^2 \mu_B^2 S^2} \left( \frac{1}{T_2} \right)_{f.s.} \quad (7)$$

В уравнении (7),  $g$  и  $S$  - это  $g$ - фактор и спин иона основной решетки, соответственно;  $\chi_T$  - это магнитная восприимчивость;  $\chi_{is}$  - это магнитная восприимчивость невзаимодействующих ионов основной решетки;  $(T_2)_{f.r.}$  - это время релаксации примесного иона в решетке невзаимодействующих ионов основной решетки.

В низкотемпературном пределе, для которого  $\Delta E > kT$ ,  $kT(\chi_T - \chi_{is})$ , и следовательно  $\Delta H_{pp}$  пропорциональна  $\exp(-\Delta E/kT)$ . Определена энергия активации  $\Delta E$ , которая оказалась равной  $0.40 \pm 0.2$  эВ, эти значения почти те же самые, как и полученные из оптических данных и эффекта Холла на тех же кристаллах  $\text{VO}_2$ .



**Рис. 11.** Температурная зависимость ширины линий ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{V}^{4+}$  для ориентации внешнего магнитного поля ( $\mathbf{B}$ ), параллельного  $[110]$  рутиловой оси в X полосе частот ( $\nu = 9.59$  ГГц).

Основные результаты этой главы: обнаружение локализованных спаренных дырок в системе  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  и резкого уширения линий ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{VO}_2$  существенно ниже фазового перехода металл/диэлектрик, а также интерпретация этого явления с использованием теории Мория-Обата.

## Глава 5. Разупорядочение в катионной подрешетке вследствие неизовалентного замещения в монокристаллах $\text{YCaAlO}_4$ и $\text{LaCaAlO}_4$

С целью исследования влияния разупорядочения, связанного с замещением неизовалентных ионов ( $\text{Y}^{3+}$  замещает  $\text{Ca}^{2+}$  на том же кристаллографическом положении) в структуре кристалла, автор выполнил измерения ЭПР спектров  $\text{Fe}^{3+}$  в X (~ 9.7 ГГц)- и Q (~ 35.6 ГГц)- диапазонах частот в монокристаллах  $\text{YCaAlO}_4$ , допированных ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , которые находятся на положении Al. Обнаружены три различных спектра  $\text{Fe}^{3+}$ , хотя тетрагональная структура предполагает только одно положение  $\text{Al}^{3+}$ . В данной работе предложена модель, где этот эффект связан с замещением  $\text{Y}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  на двух ближайших к  $\text{Al}^{3+}$  положению катионов, а также объясняется

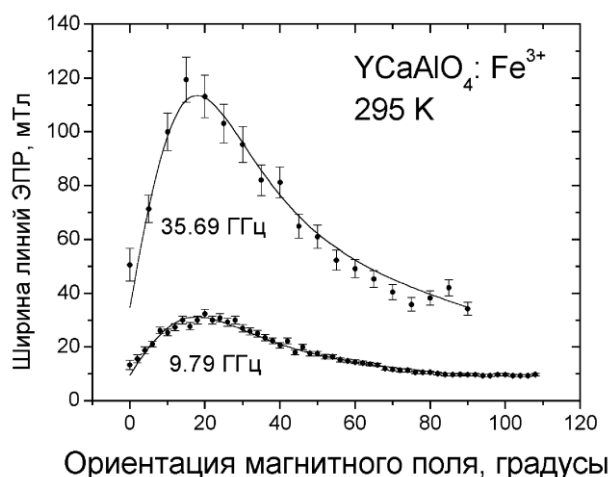
угловая зависимость ширины линий ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  (Рис. 12) с учетом гауссова распределения ориентаций магнитных осей  $z$  различных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (вследствие замещения  $\text{Y}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  во второй координационной сфере) относительно оси  $c$  кристалла. Параметры этой модели могут служить для определения степени разупорядочения.

Кроме того, были определены параметры спин-гамильтониана  $\text{Fe}^{3+}$  из положений линий ЭПР при температурах 4.2, 77 и 295 К. Было обнаружено, что параметр расщепления в нулевом поле  $b_2^0$  имеет достаточно большое для неорганических кристаллов значение,  $\sim 35$  ГГц.

Наблюдаемую угловую зависимость резонансной линии ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  для перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  можно рассматривать как принадлежащую спектру ЭПР с эффективным спином  $S = 1/2$  :

$$B_r(\theta, \theta_1) = \frac{h\nu}{\mu_B \sqrt{g_x^2 \sin^2(\theta_1 - \theta) + g_z^2 \cos^2(\theta_1 - \theta)}} \quad (8)$$

В (8),  $\theta, \theta_1$  - это углы между магнитными осями рассматриваемого иона  $\text{Fe}^{3+}$  и направлением магнитного поля  $\mathbf{B}$  и осью  $c$ , соответственно; следовательно,  $(\theta_1 - \theta)$  - это угол между направлением  $\mathbf{B}$  и осью  $c$ ,  $g_z (= g_{\parallel} = 2.0)$  и  $g_x (= g_{\perp} = 6.0)$  наблюдаемые  $g$ -факторы перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  для направлений, параллельного и перпендикулярного к кристаллографической оси  $c$ , при том, что кристаллографическая ось  $c$  параллельна усредненной ориентации различных магнитных осей  $z$ , как это было обнаружено из угловой зависимости положений линий ЭПР.



**Рис. 12.** Наблюдаемая угловая зависимость ширины линий ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  при температуре 295 К в магнитной плоскости  $xz$  в  $X$  полосе частот (9.79 ГГц) и в  $Q$  полосе частот (35.69 ГГц) в образце с уровнем допирования 2%  $\text{Fe}^{3+}$ . Сплошные линии показывают результаты подгонки к (10).

Далее, ожидается, что ширина линий пропорциональна производной  $B_r(\theta, \theta_1)$  по углу  $\frac{dB_r(\theta, \theta_1)}{d\theta}$  как функции ориентации  $\mathbf{B}$ , так как, чем больше эта производная, тем больше сдвиг положения линии ЭПР в зависимости от угла между направлением  $\mathbf{B}$  и магнитной осью  $z$  для данного иона  $\text{Fe}^{3+}$ . В частности, из (8) можно получить:

$$\frac{dB_r(\theta, \theta_1)}{d\theta} = -\frac{h\nu}{2\mu_B} \frac{(g_x^2 - g_z^2) \sin[2(\theta_1 - \theta)]}{(g_z^2 \sin^2(\theta_1 - \theta) + g_x^2 \cos^2(\theta_1 - \theta))^{3/2}} \quad (9)$$

Если также учесть распределение ориентаций магнитных осей  $z$  различных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в пределах малого угла  $\pm \alpha^\circ$  относительно оси  $c$ , предполагая гауссово распределение, пропорциональное  $\exp[-(\theta_1/\sigma_1)^2]$ , то наблюдаемую ширину линий ЭПР можно выразить, интегрируя по различным ориентациям, следующим образом:

$$\Delta B_{pp}(\theta) = A + B \int_{-\alpha}^{\alpha} \frac{dB_r(\theta, \theta_1)}{d\theta} \exp[-(\theta_1/\sigma_1)^2] d\theta_1 \quad (10)$$

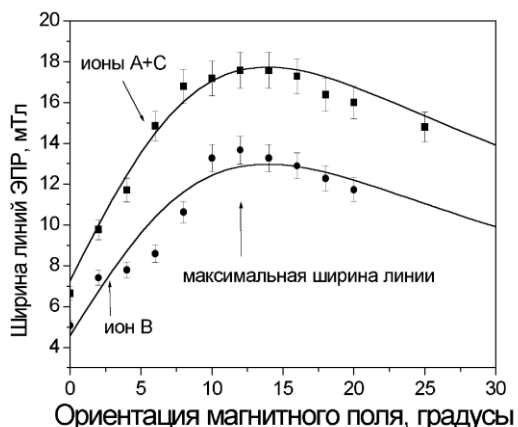
В (10) параметр  $A$  - это фоновая ширина линий, представляющая часть ширины линии, независимую от распределения направлений магнитных осей  $z$ . Как будет видно далее, этот параметр зависит линейно от  $\nu$ , частоты клистрона. До тех пор, пока угол  $\alpha$  не слишком большой, такая модель, основанная на перекрывании линий, принадлежащих многим распределенным осям  $z$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , остается справедливой.

Выражение для  $\Delta B_{pp}$ , представленное уравнением (10), было подогнано с использованием метода Ньютона к экспериментально наблюдаемой ширине линии для перехода  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  для различных ориентаций  $\mathbf{B}$  одновременно для 9.7 и 35.6 ГГц. Автором получены следующие параметры:  $A = 0.9795 \times \nu$  мТл,  $C = 0.0018$ ,  $\sigma_1 = 11.3^\circ$ ,  $\alpha = 25.2^\circ$ , где  $\nu$  частота клистрона: 9.79 ГГц для X-полосы и 35.69 ГГц для Q-полосы частот. Фоновая ширина линии, таким образом, линейно зависит от частоты.

Следует отметить, что замещение  $\text{Y}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  не статистическое, и в структуре существуют многочисленные упорядоченные конфигурации разновалентных катионов. Предложены три конфигурации апикальных катионов  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в ближайшем окружении  $\text{Fe}^{3+}$ . Эти три конфигурации соответствуют наблюдаемым трем спектрам ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$ . Предложены некоторые из возможных конфигураций катионов во второй координационной сфере иона Al. Магнитные оси  $Z$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в этих многочисленных конфигурациях отклонены на различные углы (с дисперсией  $\sigma_1 = 11.3^\circ$ ) от оси  $c$  и это приводит к угловой зависимости уширения линий ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитной плоскости ZX. Таким образом, на локальном уровне существует отклонение симметрии положения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от тетрагональной.

Автором были выполнены ЭПР исследования монокристаллов  $\text{LaCaAlO}_4$ , допированных ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , в X-полосе частот (9.6 ГГц) и при комнатной температуре, температурах жидкого азота и жидкого гелия для того, чтобы изучить разупорядочение, которое возникает, когда ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  замещают друг друга на тех же самых положениях в этом кристалле.

Обнаружено, что изменение наблюдаемой ширины линий ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  как функции ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографической оси  $c$  (Рис. 13) соответствует подобному изменению, которое было обнаружено для иона  $\text{Fe}^{3+}$  в монокристалле  $\text{YCaAlO}_4$ . Этот факт обеспечивает подтверждение модели разупорядочения, предложенной для объяснения угловой зависимости поведения ширины линий в оксидных монокристаллах  $\text{YCaAlO}_4$ , которая обусловлена распределением ионов  $\text{R}^{3+}$  ( $\text{R}$  = редкоземельный ион) и  $\text{Ca}^{2+}$ , расположенных в одних и тех же кристаллографических положениях.



**Рис. 13.** График экспериментальной и рассчитанной ширины линий в  $\text{LaCaAlO}_4$  на частоте 9.61 ГГц и при температуре 295 К для магнитно неэквивалентных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  A+C, B для ориентаций  $\mathbf{B}$  в интервале  $0^\circ - 25^\circ$ . Кружки представляют экспериментальные данные, сплошные линии — это значения, рассчитанные с использованием уравнения (10).

Положения линий ЭПР использованы для оценки параметров спин-гамильтониана  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LaCaAlO}_4$  при 295, 77 и 4.2 К. Была применена суперпозиционная модель для расчёта параметра расщепления в нулевом кристаллическом поле  $b_2^0$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{RCaAlO}_4$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}$ ) изоструктурных кристаллах, и эта модель привела к значению внутреннего параметра  $\bar{b}_2(R_0) = -119 \pm 1$  ГГц для  $R_0 = 1.784$  Å. Следующие параметры наилучшим образом описывают наблюдаемую ширину линий для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ : для ионов A+C при 295 К:  $A = 7.29$  мТл,  $B = 0.0054$ ,  $\sigma_1 = 1.54^\circ$ , и для иона  $\text{Fe}^{3+}$  B:  $A = 4.58$  мТл,  $B = 0.0048$  и  $\sigma_1 = 1.40^\circ$ .

В расчетах параметров спин-гамильтониана использованы результаты ЭПР исследования ионов переходных металлов  $\text{Fe}^{3+}$  с электронным спином  $S > 1/2$  в монокристаллах в дальней инфракрасной области частот (249.9 ГГц) для того, чтобы продемонстрировать достоинства сверхвысокочастотного ЭПР. Спектры ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  (2%) в монокристаллах  $\text{CaYAlO}_4$  были записаны в Cornell University при частоте 249.9 ГГц и температуре 253 К во внешнем магнитном поле до 9.2 Тл, и использованы в расчетах наряду со спектрами тех же ионов в X- полосе частот (~9.6 ГГц) и Q- полосе частот (~36 ГГц) при 295 К и более низких температурах. Значения параметров спин-гамильтониана определены автором из одновременной подгонки всех наблюдаемых положений линий на нескольких СВЧ частотах, которые были записаны при различных ориентациях каждого кристалла относительно внешнего магнитного поля с использованием метода наименьших квадратов в совокупности с точной диагонализацией матрицы СГ. Оценка параметра

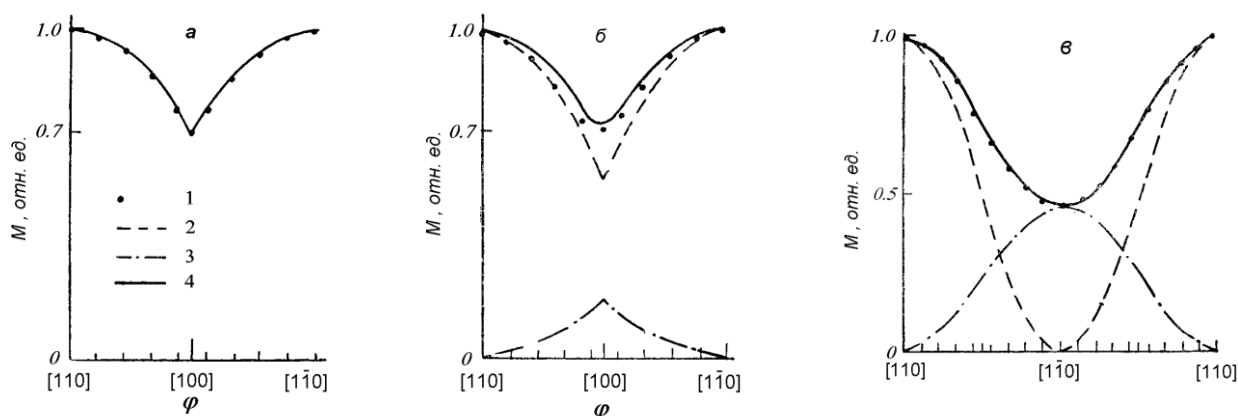
расщепления в нулевом поле, полученная таким образом,  $D \sim 29$  ГГц для  $\text{Fe}^{3+}$ .

Главным результатом этой главы является разработанная автором модель, основанная на разупорядочении магнитных осей  $z$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , которая хорошо описывает угловые зависимости ширины линий ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в зависимости от ориентации магнитного поля в соединениях с неизовалентным замещением в катионной подрешетке.

## Глава 6. Кристаллическое поле, спектры ЭПР и намагниченность редкоземельных оксидных соединений

**TmAlO<sub>3</sub>:** исследованы магнитные свойства при низких температурах и магнитных полях до 50 кЭ. Обнаружена сильная анизотропия намагниченности в плоскости  $ab$ . Разработаны программы расчета намагниченности иона  $\text{Tm}^{3+}$  с учетом его низкой точечной симметрии ( $C_5$ ). Теоретический анализ показал, что анизотропия обусловлена существованием в  $\text{TmAlO}_3$  двух подрешеток магнитно неэквивалентных ионов  $\text{Tm}^{3+}$ , магнитные моменты которых лежат в плоскости  $ab$  и составляют угол  $35^\circ$  с осью  $b$ . Рассмотрено штарковское расщепление нижнего терма  $^3\text{H}_6$   $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{TmAlO}_3$ . Получены параметры кристаллического поля  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{TmAlO}_3$  ( $\text{см}^{-1}$ ),  $B_2^0 = -76.7$ ,  $B_2^2 = 592.8$ ,  $B_4^0 = -32.3$ ,  $B_4^2 = 332.9$ ,  $C_4^2 = 97.6$ ,  $B_4^4 = -240.4$ ,  $C_4^4 = 302.1$ ,  $B_6^0 = -23.5$ ,  $B_6^2 = 152.0$ ,  $C_6^2 = -16.2$ ,  $B_6^4 = 112.0$ ,  $C_6^4 = 406.6$ ,  $B_6^6 = -16.2$ ,  $C_6^6 = 9.2$ .

**TbVO<sub>4</sub>:** испытывает ян-теллеровский структурный фазовый переход при  $T_p = 32.4$  К. Исследованы магнитные свойства монокристаллов  $\text{TbVO}_4$  в диапазоне температур, 4.2—40 К и магнитных полях до 50 кЭ.



**Рис. 14.** Угловые зависимости намагниченности  $\text{TbVO}_4$  в плоскости (001) при 4.2 К. 1 - эксперимент, 2 - расчет для энергетически выгодного домена, 3 - расчет для энергетически невыгодного домена с учетом их относительных объемов, 4 - сумма намагниченностей двух типов доменов. H, кЭ: а - 20, б - 5, в - 1.

Обнаружена сильная анизотропия намагниченности в плоскости (001), причем в сильных магнитных полях намагниченность имеет  $\pi/2$ -периодичность, а в слабых магнитных полях (меньше 2 кЭ)  $\pi$ -периодичность. В низкотемпературной орторомбической фазе  $\text{TbVO}_4$  большую роль играет образование кристаллографических доменов двух типов с преимущественным направлением искажения  $[110]$  и  $[1\bar{1}0]$ . В сильных магнитных полях кристалл  $\text{TbVO}_4$  монодоменизируется, в слабых магнитных полях наличие двух типов доменов существенно. Проведен теоретический анализ магнитных свойств ян-теллеровского парамагнетика  $\text{TbVO}_4$  с учетом взаимодействия иона РЗЭ с кристаллическим магнитным полем, а также с деформациями симметрии  $B_{2g}$ . На этой основе объяснены угловые зависимости намагниченности в плоскости (001), представленные на Рис. 14. Получены следующие параметры кристаллического поля ( $\text{см}^{-1}$ ):  $B_2^0 = -68$ ,  $B_4^0 = 51$ ,  $B_6^0 = -50$ ,  $B_4^4 = 750$ ,  $B_6^4 = -30$  и параметр взаимодействия с деформациями симметрии  $B_{2g}$   $\lambda = 224 \text{ см}^{-1}$ .

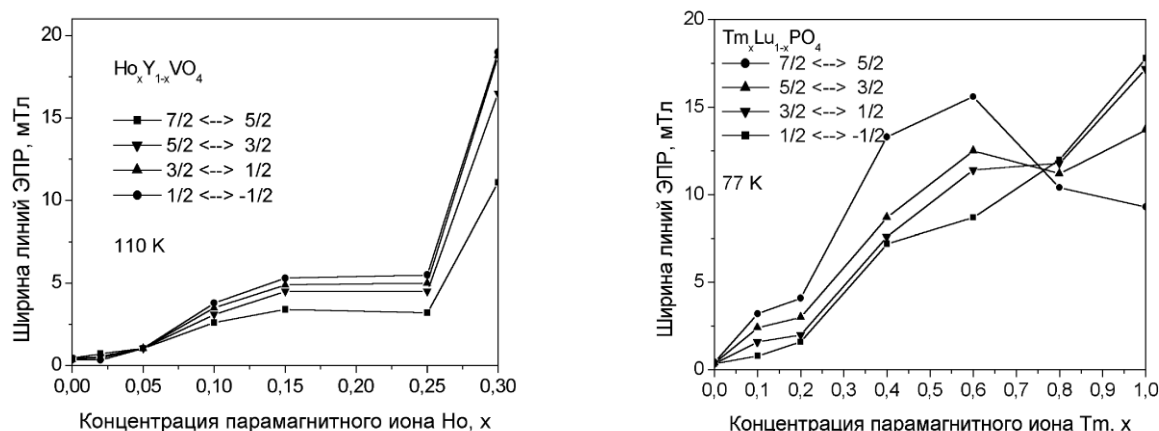
**PrVO<sub>4</sub>:** Исследованы магнитные свойства монокристаллов  $\text{PrVO}_4$  в диапазоне магнитных полей до 50 кЭ в диапазоне температур 4 – 40 К. Анизотропия магнитных свойств  $\text{PrVO}_4$  определяется в основном кристаллическим полем на положении  $\text{Pr}^{3+}$ . В рамках модели обменных зарядов проанализировано поведение параметров кристаллического поля при низких температурах и показано, что изменение положения нижних уровней мультиплета  $^3\text{H}_4 \text{Pr}^{3+}$  связано с анизотропией теплового расширения ортованадатов.

**LaNbO<sub>4</sub>, PrNbO<sub>4</sub>:** Было выполнено ЭПР исследование диамагнитного монокристалла  $\text{LaNbO}_4$ , а также парамагнитного кристалла  $\text{PrNbO}_4$  с примесью S-иона  $\text{Gd}^{3+}$ , в диапазоне X (9.61 ГГц) в интервале температур 4 – 295 К. Параметры спин-гамильтониана  $\text{Gd}^{3+}$  были определены автором из положений линий ЭПР для этих двух монокристаллов при 8 К, 73 К и 295 К. Уширение линий в диапазоне температур между 100 К и 295 К объяснены автором влиянием динамических дипольных и обменных взаимодействий между примесными ионами  $\text{Gd}^{3+}$  и парамагнитными ионами решетки  $\text{Pr}^{3+}$ . Возрастание ширины линий с понижением температуры ниже 30 К в этих двух кристаллах подразумевает возникновение антиферромагнитного упорядочения, согласующегося с  $T_c = 1.6$  и 2.4 К в монокристаллах  $\text{LaNbO}_4$  и  $\text{PrNbO}_4$ , соответственно. Наблюдаемое уменьшение интегральной интенсивности сигнала ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$  с понижением температуры в этих двух кристаллах объяснено влиянием связи ионов  $\text{Gd}^{3+}$  с примесными крамерсовыми ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , присутствующими в образцах. ЭПР исследования иона  $\text{Gd}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{PrNbO}_4$ , в которых примесный ион  $\text{Gd}^{3+}$  замещает ион  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , выполнены в X- полосе частот (9.61 ГГц) в диапазоне температур 4 – 295 К. Магнитная ось X здесь направлена вдоль оси симметрии  $C_2$ . Исследование ЭПР диамагнитного  $\text{LaNbO}_4$  и парамагнитного  $\text{PrNbO}_4$  кристаллов, допированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , было выполнено в X полосе частот (9.61 ГГц) и в диапазоне температур

4 – 40 К. Параметры спин-гамильтониана  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  и ориентации их магнитных осей определены из угловых зависимостей ЭПР спектров в этих двух кристаллах при 8 К. Магнитные оси ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  не совпадают друг с другом и кристаллографическими осями.

**$\text{EuAlO}_3$**  Исследован спектр ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$  в ван-флековском парамагнетике  $\text{EuAlO}_3$  в диапазоне температур 77 – 400 К. Обнаружено уширение линий ЭПР, связанное с заселением возбужденных уровней триплета  $^7\text{F}_1$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

**$\text{Tm}_x\text{Lu}_{1-x}\text{PO}_4$  и  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ :** Ширина линий ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$  в разбавленных парамагнетиках Ван-Флека  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.3, 0.5, 0.9, 1$ ) и  $\text{Tm}_x\text{Lu}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) измерена автором в СВЧ диапазоне (8.7- 9.6 ГГц) в диапазоне температур 4.2 - 300 К в зависимости от температуры и концентрации ( $x$ ) парамагнитных ионов основной решетки,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , соответственно (Рис. 15).



**Рис. 15.** Зависимость ширины линий ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$  и  $\text{Tm}_x\text{Lu}_{1-x}\text{PO}_4$  от концентрации,  $x$ , парамагнитных ионов  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  для  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$  оси при 110 и 77 К, соответственно. Ширина линий ЭПР, соответствующих переходам  $M \leftrightarrow M - 1$  и  $-M \leftrightarrow -(M - 1)$  одна и та же.

Автором обнаружено, что диполь-дипольное и обменное взаимодействия существенным образом влияют на измеренную ширину линий в  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$  и  $\text{Tm}_x\text{Lu}_{1-x}\text{PO}_4$  для концентраций  $x > 0.1$ , и  $x > 0.6$ , соответственно. Более того, в образцах  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$  с  $x > 0.3$  линии ЭПР исчезают при температурах выше 10 К благодаря образованию перколяционных кластеров  $\text{Ho}^{3+}$  ионов; установлено, что структурное разупорядочение вследствие отсутствия разницы ионных радиусов  $\text{Y}^{3+}$  (0.893 Å) и  $\text{Ho}^{3+}$  (0.894 Å) имеет пренебрежимо малое влияние на ширину линий в этих соединениях.

Взаимодействие решетки с квадрупольным моментом ионов  $\text{Ho}^{3+}$  создает различные структурные положения  $\text{Gd}^{3+}$  в образцах  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$  с  $x > 0.1$  в зависимости от числа ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в ближайшем окружении иона  $\text{Gd}^{3+}$ , что имеет следствием наблюдение до трех различных спектров ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$ . Предложены различные конфигурации ионов  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  в ближайшем окружении и из соотношения интегральной ширины линий трех спектров

ЭПР  $Gd^{3+}$  обнаружено, что ионы  $Ho^{3+}$  распределены в структуре циркона не статистически и ионы  $Ho^{3+}$  имеют тенденцию к образованию кластеров. Что касается образцов  $Tm_xLu_{1-x}PO_4$  с  $0.1 < x < 0.8$ , было обнаружено, что влияние структурного разупорядочения, а не перколяционного кластера, доминирует в уширении линий ЭПР  $Gd^{3+}$ , благодаря достаточно большой разнице в ионных радиусах ионов  $Tm^{3+}$  (0.85 Å) и  $Lu^{3+}$  (0.87 Å), а также в параметрах кристаллической решетки кристаллов  $TmPO_4$  и  $LuPO_4$ .

Температурная зависимость ширины линий  $Gd^{3+}$  в кристаллах  $Ho_xY_{1-x}VO_4$  и  $Tm_xLu_{1-x}PO_4$  интерпретирована в соответствии с моделью флуктуаций магнитных моментов [9] и связана с заселением возбужденных дублетов  $Ho^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  соответственно. Точно так же можно интерпретировать поведение ширины линии  $Gd^{3+}$  в парамагнетиках  $PrNbO_4$  и  $EuAlO_3$ .

Спектры ЭПР иона  $Er^{3+}$  при гелиевых температурах в монокристаллах  $Ho_xY_{1-x}VO_4$  ( $x = 0.02 - 1.0$ ) были использованы, чтобы выявить влияние кристаллического поля и взаимодействий  $Er^{3+} - Ho^{3+}$ . Значение g-фактора  $Er^{3+}$  при 4 К в незначительно допированных образцах ( $x < 0.3$ ) было успешно объяснено с использованием следующих параметров кристаллического поля ( $cm^{-1}$ ):  $B_2^0 = -108.0$ ,  $B_4^0 = 40.0$ ,  $B_6^0 = -40.0$ ,  $B_4^4 = -949.0$ ,  $B_6^4 = 26.0$ , в то время как для концентрированных образцов ( $x = 0.9, 1.0$ ) с использованием параметров ( $cm^{-1}$ ):  $B_2^0 = -114.8$ ,  $B_4^0 = 46.9$ ,  $B_6^0 = -43.8$ ,  $B_4^4 = -971.4$ ,  $B_6^4 = 91.9$ . Автором были определены также параметры электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействий  $Er^{3+} - Ho^{3+}$ .

Основные результаты этой главы заключаются в доказательстве существования перколяционного порога по концентрации парамагнитных ионов в системах  $Ho_xY_{1-x}VO_4$  и  $Tm_xLu_{1-x}PO_4$  и нестатистического распределения  $Ho/Y$  по решетке кристалла.

## Заключение

В заключении подведены основные итоги работы. В данной работе впервые исследован новый класс материалов для спинтроники. Впервые методом магнитного резонанса исследованы разбавленные магнитные полупроводники на основе оксидов переходных и редкоземельных элементов, а именно  $SnO_2$ ,  $CeO_2$ , допированные ионами  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Ni$  а также высокотемпературные наногранулированные керамики  $SiCN$ , допированные ионами  $Fe$ ,  $Mn$ . Автором выявлены некоторые закономерности поведения параметров таких соединений, как температура Кюри, намагниченность насыщения, пределы существования ферромагнетизма таких соединений в зависимости от уровня допирования, температуры отжига, размеров наночастиц и наногранул керамики. Выявлена корреляция интенсивности линии ФМР и намагниченности насыщения. Установлено, что в достаточно больших наночастицах сосуществуют ферромагнетизм в преимущественно поверхностных областях частицы и локализованные магнитные моменты во внутренних областях частицы. Автором впервые разработаны оригинальные методы для получения магнитных нанокерамик  $SiCN$ , допированных  $Fe$ ,  $Mn$ .

Получены оптимальные условия синтеза этих материалов, в частности температура отжига и способ допирования с использованием жидких полимеров. Еще один класс материалов, перспективных для спинтроники, редкоземельные манганиты с общей формулой  $RE_xA_{1-x}MnO_3$ , был исследован автором. В этих соединениях существенное влияние на физические свойства оказывает разупорядочение, которое вызвано неизовалентным замещением в катионной системе  $RE - A$ , а также изовалентным замещением как в редкоземельной так и в щелочноземельной решетках, в частности, замещением иона Sr на ион Ba. Обнаружено сильное влияние такого замещения на температуру Кюри, уже 1% Ba сдвигает вниз температуру Кюри на 20 К.

Поэтому автором в качестве модельных систем для исследования изовалентного замещения выбрана система  $Ho_xY_{1-x}VO_4$ ,  $Tm_xLu_{1-x}PO_4$  и для исследования неизовалентного замещения выбрана система  $YCaAlO_4$ ,  $LaCaAlO_4$ . Автором построена модель, позволяющая оценить степень разупорядоченности исходя из ширины линий ЭПР примесных ионов  $Fe^{3+}$ . Изменение магнитных свойств при переходе от концентрированного манганита к диамагнитному алюминату с той же структурой изучалось автором на разбавленных системах  $LaAlO_3 - La_{0.67}A_{0.33}MnO_3$  ( $A = Sr, Ba$ ). Обнаружено, что даже при существенном разбавлении такая система сохраняет некоторые свойства концентрированного манганита.

Наиболее важными результатами работы являются:

1. Доказано сосуществование объемного ферромагнетизма и локализованных магнитных моментов парамагнитных ионов в наночастицах  $SnO_2$ ,  $CeO_2$ , допированных Co, Fe, Cr, Ni.
2. Обнаружено наличие мягкого ферромагнетизма в высокотемпературных неорганических керамиках SiCN, допированных ионами Fe, Mn.
3. Предложена интерпретация ширины линий ЭПР марганца в зависимости от температуры в парамагнитной фазе манганитов  $Re_{0.67}Sr_{0.33-x}Ba_xMnO_3$ , основанная на пропорциональности ширины линий ЭПР прыжковой проводимости в модели Мотта.
4. Предложена модель оценки степени разупорядочения структуры  $YCaAlO_4$  из спектров ЭПР  $Fe^{3+}$  при неизовалентном замещении ионов Y/Ca; представлены доказательства упорядочения подрешёток Y, Ca в этой системе.
5. Обнаружены локализованные дырочные пары в системе  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ; показано, что ионы Ba, K в этой системе не образуют непрерывных твердых растворов, а образуют упорядоченные структуры.
6. Классифицированы эффекты, обусловленные различными магнитными взаимодействиями при изовалентном замещении редкоземельных ионов в парамагнетиках Ван Флека, из спектров ЭПР  $Gd^{3+}$ .

## Цитируемая литература

1. Иоффе В.А. Развитие квантово-электронных представлений о тугоплавких окисных соединениях //В сб.: Проблемы химии силикатов/ Под ред. Шульца М.М. Л.: Наука, 1974. 318с.(С.93-104).
2. Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., and Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors// Science. 2000. Vol.287, N.5455. P.1019-1022
3. Saha A., Raj R., Williamson D.L. and Kleebe H.-J. Characterization of nanodomains in polymer-derived SiCN ceramics employing multiple techniques// J. Am. Ceram.Soc. 2005.Vol. 88, N 1. P.232-234.
4. Jin S., Tiefel T.H., McCormack M., Fastnacht R.A., Ramesh R. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films // Science. 1994.Vol.264, N 5157. P.413-415.
5. Punnoose A., Hays J., Thurber A., Engelhard M. H., Kukkadapu R. K., Wang C., Shutthanandan V., and Thevuthasan S. Development of high-temperature ferromagnetism in SnO<sub>2</sub> and paramagnetism in SnO by Fe doping // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 054402.
6. Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure// Phys. Rev. 1951.Vol.82, N.3.P.403-405.
7. Coey J.M.D., Douvalls A.P., Fitzgerald C.B., Venkatesan M. Ferromagnetism in Fe-doped SnO thin films //Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, N8. P. 1332 –1334.
8. Moriya T. and Obata Y. Spin quenching and magnetic resonance // J. Phys. Soc. Jap. 1958. Vol.13, N.11. P. 1333-1344.
9. Альтшулер С.А., Теплов М.А. Магнитный резонанс в ван-флековских парамагнетиках //В сб. : Проблемы магнитного резонанса / Гл. ред. Прохоров А.М. М: Наука, 1978. 368с. (С.14-30).
10. Aminov L.K., Malkin B.Z., Teplov M.A. Magnetic properties of nonmetallic lanthanide compounds //In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gschneidner K.A., Jr and Eyring L. Amsterdam: Elsevier B.V., 1996. Vol. 22, Ch. 150. P 295-506.
11. Misra S.K. Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance: Theory and Application. Weinheim, Germany: Wiley.VCN. 2011. 724 p.

## Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Андроненко С.И., Бажан А.Н. Магнитные свойства TbVO<sub>4</sub> в сильных магнитных полях // ФТТ. 1989. Т.31, № 2. С.35-41.
2. Бондарь И.А., Мезенцева Л.П., Андроненко С.И. Способ выращивания монокристаллов ортоалюмината редкоземельного элемента // Авторское свидетельство № 1522793 от 15 июля 1989 г.
3. Андроненко С.И., Бажан А.Н., Мезенцева Л.П. Магнитная анизотропия и кристаллическое поле в монокристаллах TmAlO<sub>3</sub>// ФТТ. 1990. Т.32, № 3. С.773 -777.

4. Андроненко Р.Р., Андроненко С.И., Бажан А.Н. Кристаллическое поле и магнитные свойства  $\text{Pr}^{3+}$  в  $\text{PrVO}_4$  // ФТТ. 1994. Т.36, №.8. С.2396-2401.
5. Misra S.K., Andronenko S.I., Andronenko R.R., Mezentseva L.P. Synthesis of  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  ceramic specimens: electron paramagnetic resonance and microwave absorption // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53, N.14. P. 9442-9447.
6. Misra S.K., Andronenko S.I. Effect of host paramagnetic ions on the  $\text{Gd}^{3+}$  EPR linewidth in diluted Van-Vleck paramagnets  $\text{Tm}_x\text{Lu}_{1-x}\text{PO}_4$  and  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$  EPR spectra of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$  // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53, N. 17. P. 11631 - 11641.
7. Misra S.K., Andronenko S.I., Andronenko R.R. Variable-temperature EPR study of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{VO}_2$  single crystals // Phys. Rev. B. 1998. Vol.57,N.14. P.8203-8210.
8. Misra S.K., Andronenko S.I. An EPR study of  $\text{Er}^{3+}$  crystal-field and  $^{165}\text{Ho}^{3+}$  interaction in single crystals of  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $x = 0.02 - 1.00$ ) // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64, N.9. P.094435(1-8).
9. Misra S.K., Andronenko S.I., Earle K.A. and Freed J.H. Single-crystal EPR studies of transition-metal ions in inorganic crystal at very high frequency // Applied Magnetic Resonance. 2001. V.21, N.3/4. P. 549-561.
10. Андроненко С.И., Андроненко Р.Р., Загребельный О.А., Чежина Н.В. Состояния атомов и межатомные взаимодействия в сложных перовскитоподобных оксидах. XVI. Спиновое состояние атомов никеля (III) в твердых растворах  $\text{Y}_y\text{La}_{1-y}\text{CaNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_4$  по данным ЭПР и магнитной восприимчивости //Журнал Общей Химии. 2002. Т.72, №12. С. 1959-1962.
11. Misra S.K., Andronenko S.I. An  $\text{Fe}^{3+}$  electron paramagnetic study of  $\text{YCaAlO}_4$  single crystal: study of substitutional disorder // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65, N.10. P.104435(1-7).
12. Misra S. K., Andronenko S. I. EPR of  $\text{Fe}^{3+}$  in a  $\text{LaCaAlO}_4$  single crystal: effect of substitutional disorder // Phys. Rev. B. 2003. V.67,N.2. P. 024425(1-6).
13. Misra S.K., Andronenko S.I., Chemekova T. Yu. Variable temperature X-band EPR of  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{LaNbO}_4$  and  $\text{PrNbO}_4$  crystals: Low- symmetry effect, influence of host and impurity paramagnetic ions on linewidth, and onset of antiferromagnetism // Phys. Rev. B. 2003. V.67. P.214411 (1-7).
14. Misra S.K., Andronenko S.I. Study of hyperfine and fine interactions of  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  ions in  $\text{LaNbO}_4$  and  $\text{PrNbO}_4$  by X-band EPR at liquid-helium temperatures // J. Phys. Chem.B. 2004. V.108, N.27. P. 9397-9402.
15. Andronenko S., Stiharu I., Packirisamy M., Moustapha H., Dionne P. The use of micro electromechanical systems for surge detection in gas turbine engines // Proc. International Conference on MEMS, NANO, and Smart Systems. Banff. Alberta. Canada. July 24–27. 2005. P. 355-358.
16. Misra S. K., Andronenko S. I., Reddy K. M., Hays J., and Punnoose A. Electron Paramagnetic Resonance of  $\text{Co}^{2+}$  Ions in Nanoparticles of  $\text{SnO}_2$  Processed at Different Temperatures // Journal of Applied Physics. 2006. Vol.99. P. 08M106.
17. Andronenko S., Stiharu I. and Misra S.K. Synthesis and characterization of polyureasilazane derived SiCN ceramics // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 99. P. 113907.

18. Misra S. K., Andronenko S. I., Reddy K. M., Hays J., Thurber A. and Punnoose A. A variable temperature  $\text{Fe}^{3+}$  electron paramagnetic resonance study of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $0.00 \leq x \leq 0.05$ ) // Journal of Applied Physics. 2007. Vol.101. P. 09H120.
19. Misra S. K., Andronenko S. I., Engelhard M. E., Thurber A., Reddy K. M., and Punnoose A. Role of dopant incorporation on the magnetic properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  nanoparticles: An electron paramagnetic resonance study // Journal of Applied Physics. 2008. Vol.103. P.07D122.
20. Misra S. K., Andronenko S. I., Reddy K. M., Hays J., Thurber A., and Punnoose A.  $\text{Cr}^{3+}$  Electron Paramagnetic Resonance Study of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $0.00 \leq x \leq 0.10$ ) // Journal of Applied Physics. 2009. Vol.105. P. 07C514.
21. Punnoose A., Reddy K. M., Hayes J., Thurber A., Andronenko S., Misra S.K. Dopant spin states and magnetic interactions in transition metal doped semiconductor particles // Applied magnetic resonance. 2009. Vol. 35, N.2-4. P.331-345.
22. Misra S. K., Andronenko S. I., Punnoose A., Tipikin D., and Freed J. H. A 236-GHz  $\text{Fe}^{3+}$  EPR study of nano-particles of the ferro-magnetic room-temperature semiconductor  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $x=0.005$ ) // Applied Magnetic Resonance. 2009. Vol.35, N.2-4. P.291-295.
23. Андроненко С.И., Андроненко Р.Р., Загребельный О.А. и Чежина Н.В. ЭПР соединений системы  $\text{LaAlO}_3 - \text{Ln}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  // Физика и химия стекла. 2009. Т.35, № 6. С. 860 - 870.
24. Leo A., Andronenko S., Stiharu I. and Bhat R. B. Thick and thin film SiCN for pressure sensor at high temperature and influence of temperature on mechanical properties // Sensors. 2010. Vol. 10, N.2. P. 1338-1354.
25. Misra S.K., Andronenko S.I., Asthana S. and Bahadur D. A variable temperature EPR study of the manganites  $(\text{La}_{1/3}\text{Sm}_{2/3})_{2/3}\text{Sr}_x\text{Ba}_{0.33-x}\text{MnO}_3$ , ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.33$ ): Small polaron hopping conductivity and Griffiths phase // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. Vol. 322, N.19. P. 2902-2907.
26. Andronenko S.I., Stiharu I., Lacroix C., Menard D., Misra S. K. EPR/FMR, FTIR, X-ray, and Raman investigations of Fe-doped SiCN ceramics // Applied Magnetic Resonance. 2010. Vol. 38, N. 4. P. 385-402.
27. Андроненко С.И., Андроненко Р.Р., Загребельный О.А. Изучение методом ЭПР твердых растворов  $\text{La}_{1-0.33y}\text{Ba}_{0.33y}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y=0.02,0.04,0.10$ ) // Физика и химия стекла. 2010. Т.36, № 5. С. 786-793.
28. Andronenko S.I., Leo A., Stiharu I. and Misra S.K. EPR/FMR investigation of Mn doped SiCN ceramics // Applied magnetic resonance. 2010. Vol. 39, N. 4. P. 347-356.
29. Andronenko S.I., Andronenko R.R., Misra S.K. Q-band and X-band  $\text{Gd}^{3+}$  EPR study of single crystals of  $\text{EuAlO}_3$ : EPR linewidth variation with temperature and low-symmetry effects // Physica B. 2012. Vol. 407, N.8. P. 1203-1208.
30. Andronenko S.I., Rodionov A.A., Fedorova A.V., Misra S.K. Electron paramagnetic study of  $(\text{La}_{0.33}\text{Sm}_{0.67})_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x < 0.1$ ): Griffiths phase // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2013. Vol. 326. P. 151-156.