

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

Ванина Полина Юрьевна

**Структура и свойства ряда модельных нанонеоднородных
мультифункциональных материалов**

Направление подготовки 03.06.01 Физика и астрономия

	<i>Код и наименование</i>
Направленность	03.06.01_04 Физическая электроника

Код и наименование

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы
(диссертации)

Автор работы: Ванина П.Ю.
Научный руководитель: доцент,
д.ф.-м.н., Набережнов А.А.

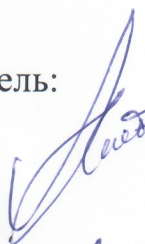
Санкт Петербург – 2018

Научно-квалификационная работа выполнена на кафедре Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Заведующий кафедрой
«Физическая электроника»:

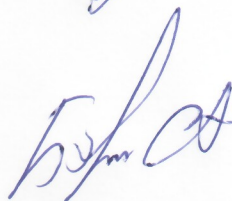
*Филимонов Алексей
Владимирович,
доктор физико-математических
наук, доцент*

Научный руководитель:



*Набережнов Александр
Алексеевич,
доктор физико-математических
наук, доцент*

Рецензент:



*Борисов Сергей Аркадьевич,
кандидат физико-
математических наук,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
научный сотрудник*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние годы интенсивное развитие нанотехнологий привело к резкому росту интереса к исследованию нанонеоднородных мультифункциональных материалов, демонстрирующих уникальные свойства, как-то: колоссальное магнитосопротивление, чрезвычайно высокие значения диэлектрической проницаемости, магнитоёмкостного эффекта, пьезо-, пироэлектрических, электро- и нелинейно-оптических характеристик, суперионные свойства, высокая каталитическая способность и т.п. Таким образом, исследование микроскопических механизмов, приводящих к возникновению обозначенных выше макроскопических физических свойств, позволит создать теоретический и экспериментальный базис, необходимый для перехода к этапу прогнозируемого создания универсальных мультифункциональных материалов.

Каждый из исследованных в данной работе материалов принадлежит к указанному типу соединений. К примеру, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO-x) является материалом с чрезвычайно высокими значениями диэлектрической проницаемости (до 10^7) и магнитоёмкостного эффекта (до $10^5\%$), причем уже при комнатной температуре [1]. Кроме того кристаллы LSMO стали модельным объектом для исследований колоссального магнитосопротивления [2]. Однако, несмотря на обширную сферу применения и значительный объем экспериментальной информации, вопрос о типе фазовых переходов и о величинах магнитных моментов в данных соединениях оставался открытым.

В свою очередь, релаксорные сегнетоэлектрики, и, в частности, $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-x) являются принципиально неоднородными системами с исходно разупорядоченной структурой. В отличие от обычных однородных сегнетоэлектриков фазовый переход и аномалии свойств релаксоров значительно размыты в широкой области температур (область Кюри), а значения диэлектрических, пьезо-, пироэлектрических, электро- и нелинейно-оптических характеристик чрезвычайно высоки и слабо зависят от температуры в области практического применения (в районе комнатной температуры).

Наряду с этими материалами значительное внимание уделяется нанокompозитным материалам (НКМ), которые являются одним из наиболее интересных и перспективных, с точки зрения применения, объектов. В данной работе речь идет о диэлектриках (сегнетоэлектриках), внедренных в пористые матрицы с разветвленной системой сквозных пор, в частности на основе магнитных и немагнитных пористых щелочно-боросиликатных стекол (ЩБС). В настоящее время пористые матрицы на основе щелочно-боросиликатных стекол (ЩБС) с магнитными свойствами и без таковых нашли применение во многих областях медицины [3], биологии [4],

электронике [5] и т.д. Главная причина столь широкой области применений – это возможность изготовления ЩБС с контролируемым нанометровым диаметром пор, в которые можно вводить различные материалы.

Существует три метода изготовления стекол с магнитными свойствами: плавление в высокотемпературном платиновом тигле с постоянным механическим перемешиванием [6], золь-гель метод [7] и синтез магнитных частиц непосредственно в порах матрицы [8]. Основными недостатками этих методов являются невозможность получить большой объем магнитных ЩБС, а также высокая стоимость данного процесса.

НКМ на основе магнитных и немагнитных пористых щелочно-боросиликатных стекол (ЩБС), содержащие как твердые растворы $(1-x)\text{KN}_2\text{PO}_4 - (x)(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (KDP-ADP, KADP), так и дигидрофосфат калия в чистом виде, представляют большой интерес не только с точки зрения фундаментальной науки исследований, но и для практического применения. Это является следствием нескольких факторов. Во-первых, это наличие богатой фазовой диаграммы хорошо изученного массивного твердого раствора KADP, которая включает сегнетоэлектрическое, антисегнетоэлектрическое и параэлектрическое состояния, а также состояние дипольного стекла. Во-вторых, кристаллы KDP находят широкое применение в частотных преобразователях лазеров и электрооптической модуляции благодаря хорошим электрооптическим характеристикам и высокому порогу повреждения лазерным излучением [9 - 11], а сам процесс выращивания достаточно больших и отличного оптического качества кристаллов чистого KDP прост. И, наконец, в-третьих, несмотря на то, что кристаллы KDP и ADP принадлежат к одному семейству и имеют близкий химический состав, барический эффект в KDP более ярко выражен, нежели в ADP, при этом температурные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения существенно различны, а их значения отличаются на порядок.

Цель и задачи исследования

Получение информации об особенностях фазовых состояний и внутренней организации ряда мультифункциональных нанонеоднородных материалов, приводящих к модификации макроскопических физических свойств в сегнетоэлектрике релаксоре $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-60), мультиферроиках состава $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ (LSMO-0,125) и $\text{La}_{0,93}\text{Sr}_{0,07}\text{MnO}_3$ (LSMO-0,07) и нанокompозитных материалах на основе пористых диэлектрических матриц (и их магнитных аналогов), содержащих твердые растворы $(1-x)\text{KN}_2\text{PO}_4 - (x)(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x=0-0.15$) и сегнетоэлектрик KNO_3 , а также разработка и оптимизация технологии изготовления магнитных железосодержащих ЩБС методом индукционной плавки магнитных стекол, необходимых для изготовления нанокompозитных материалов на их основе.

К основным задачам работы относятся:

1. Выявление микроскопических особенностей структуры в монокристалле SBN-60 при комнатной температуре, обуславливающих релаксорное состояние.
2. Получение температурных зависимостей намагниченности и параметров магнитных фазовых переходов (ФП) в монокристаллах мультиферроиков состава LSMO-0,125 и LSMO-0,07.
3. Выявление роли и влияния размерных эффектов, внешних воздействий и интерфейса на сегнетоэлектрические ФП в НКМ на основе магнитных и немагнитных ЩБС, содержащих как твердые растворы KDP-ADP, так и KDP в чистом виде в условиях приложения магнитного поля и без него.
4. Установление критического размера наночастиц нитрата калия, полученных при внедрении в пористые ЩБС, при котором стабильность сегнетоэлектрического состояния в НКМ не зависит от температурной предыстории приготовления образцов.
5. Разработка и оптимизация технологии изготовления магнитных железосодержащих ЩБС методом индукционной плавки и их сертификация.

Научная новизна:

1. Установлено существование двух принципиально разных типов диффузного рассеяния в монокристалле SBN-60 при комнатной температуре (в релаксорном состоянии), ответственных за локальные упорядочения ниобий –кислородных октаэдров и атомов стронция и бария в пятиугольных каналах, и определены соответствующие корреляционные длины.
2. Впервые получены температурные зависимости намагниченности для монокристаллов мультиферроиков состава $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,93}\text{Sr}_{0,07}\text{MnO}_3$, из которых были определены параметры магнитных ФП, а также величины магнитных моментов марганца в этих соединениях.
3. Впервые обнаружено влияние приложения магнитного поля на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в наноструктурах на основе магнитных пористых матриц, содержащих KN_2PO_4 . Впервые построены фазовые диаграммы T - x для наночастиц твердых растворов $(1-x)\text{KN}_2\text{PO}_4 - (x)(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0 - 0.15$), полученных при внедрении в немагнитные и магнитные щелочно-боросиликатные стекла.
4. Установлен критический размер наночастиц KNO_3 , при котором в условиях ограниченной геометрии в нанокompозитных материалах на основе пористых ЩБС реализуется только сегнетоэлектрическая фаза независимо от метода приготовления образцов.
5. Разработана принципиально новая технология изготовления магнитных железосодержащих ЩБС методом индукционной плавки и проведена их сертификация.

Теоретическая и практическая значимость

Информация, полученная по результатам исследования, расширяет представления о микроскопических механизмах процессов, происходящих в исследованных мультифункциональных материалах и приводящих к появлению в них принципиально новых макроскопических физических свойств. Наличие такой информации необходимо для построения адекватных теоретических моделей, описывающих данные механизмы, и позволяет приблизиться к разработке подходов для создания мультифункциональных материалов с заранее прогнозируемыми параметрами.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на различных конференциях, научных школах и форумах, а именно на: XVIII International UIE-congress “Electrotechnologies for material processing” (Hannover, 2017); Научно-практический форум с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2017, 2015, 2014); Региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Благовещенск, 2017, 2016); XIV Международной конференции «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2017); Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2017, 2015); Международной молодежной конференции Физика.СПб (Санкт-Петербург, 2016, 2015); RACIRI Summer School (Repino, 2016); Polish-Czech seminar “Structural and Ferroelectric Phase Transitions” (Hucisko, 2016); V Международной молодежной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, 2016); Международной научной студенческой конференции МНСК (Новосибирск, 2016); Всероссийской молодежной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Благовещенск, 2014); International conference “Condensed matter research at the IBR-2” (Dubna, 2015).

Наряду с этим полученные результаты были доложены на семинарах в International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures (Wroclaw, Poland) и Hannover Leibniz university (Hannover, Germany).

Публикации

Статьи в рецензируемых журналах:

1) Е. Королева, А. Набережнов, V. Nizhankovskii, П. Ванина, А. Сысоева, Влияние магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в KN_2PO_4 , внедренном в магнитное пористое стекло, Письма в ЖТФ, вып. 20, т. 41, (2015), с. 24-29.

2) А. А. Босак, С. Б. Вахрушев, А.А. Набережнов, П.Ю. Ванина, Особенности диффузного рассеяния синхротронного излучения на монокристалле SBN-60 при комнатной температуре, НТВ СПбПУ. Физико-математические науки, вып. 3 (225), (2015) с. 32-38.

3) Ванина П.Ю., Набережнов А.А., Нижанковский В.И., Мамин Р.Ф., Температурная эволюция магнитных свойств лантан-стронциевых манганитов, НТВ СПбПУ. Физико-математические науки, вып. 3 (248), (2016) с. 15-22.

4) N. Andreeva, M. Tomkovich, A. Naberezhnov, B. Nacke, A. Filimonov, O. Alekseeva, P. Vanina, and V. Nizhankovskii, SEM and AFM Studies of Two-Phase Magnetic Alkali Borosilicate Glasses, The Scientific World Journal, Volume 2017 (2017), Article ID 9078152, 9 pages.

5) P.Yu. Vanina, A.A. Naberezhnov, O.A. Alekseeva, A.A. Sysoeva, D.P. Danilovich, V.I. Nizhankovskii Phase transitions in nanostructured $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($x = 0 - 0.15$) solid solutions. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. V. 8. Issue 4. pp. 535-539. 2017

6) P.Yu. Vanina, A.A. Naberezhnov, A.A. Sysoeva, V.I. Nizhankovskii, B. Nacke. Phase diagram for $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($x = 0 - 0.15$) solid solutions embedded into magnetic glasses. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. V. 8. Issue 6. pp. 835-838. 2017

7) G.A. Politova, N.Yu. Pankratov, P.Yu. Vanina, A.V. Filimonov, A.I. Rudskoy, G.S. Burkhanov, A.S. Ilyushin, I.S. Tereshina. Magnetocaloric effect and magnetostrictive deformation in Tb-Dy-Gd-Co-Al with Laves phase structure. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. (In press)

8) А.А. Набережнов, П.Ю. Ванина, А.А. Сысоева, А. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Noser. Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия. Физика твердого тела, Т. 60, №3, 2018, с. 439-442.

9) А.А. Набережнов, О.А. Алексеева, П.Ю. Ванина, Д.Ю. Чернышев, А.А. Сысоева, E. Rysiakiewicz-Pasek. Температурные зависимости параметра порядка в нанокompозитах пористое стекло – нитрит натрия. Известия РАН. Серия Физическая, 2018, т. 82, №3, с. 279-282.

Тезисы и публикации по результатам конференций, семинаров и форумов:

1) Vakhrushev S.B., Filimonov A.V., Burkovsky R.G., Chernyshov D., Bosak A., Shaganov A., Vanina P., Andronikova D., Leontiev N.G., Leontiev I.N. The phase diagram of solid solution of $PbTiO_3$ and $PbZnO_3$ with small concentration in $PbTiO_3$. Materials of International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (1-6 July 2013). Pp. 106-107.

2) П.Ю. Ванина, А.А. Набережнов, С.А. Борисов, А. Bosak, Критическое рассеяние в монокристаллах $Sr_{60}Ba_{40}Nb_2O_6$, Материалы научно-практической

форум с международным участием «Неделя науки СПбГПУ», (02.12.14-07.12.14, Санкт-Петербург), ISBN 978-5-7422-4329-8.

3) П. Ванина, А. Набережнов, С. Борисов, А. Bosak, Композиционное и полярное упорядочение в монокристаллах $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, Материалы Всероссийской молодежной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование», секция «Физика конденсированного состояния», с. 65-68 (23.09.14-27.09.14, Благовещенск), ISBN 978-5-93493-174-3.

4) П. Ванина, А. Набережнов, С. Борисов, А. Bosak, Эволюция диффузного рассеяния в монокристаллах $Sr_{60}Ba_{40}Nb_2O_6$, Сборник тезисов XLIX Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния, секция «Нейтронное рассеяние», 20 (16.03.15-21.03.15, Санкт-Петербург).

5) Vanina P.Yu., Borisov S.A., Naberezhnov A.A. Critical scattering in a uniaxial relaxor $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$. Abstract book of International conference "Condensed matter research at the IBR-2", Poster session "Functional materials", P.88 (11.10.15-15.10.15, Dubna, Russia), ISBN 978-5-9530-0428-2.

6) Ванина П.Ю., Борисов С.А., Набережнов А.А., Особенности критического рассеяния в одноосном релаксоре $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$, Труды международной молодежной конференции ФизикА.СПб, Секция «Физика ферроиков», с. 285-286 (26.10.15-29.10.15, Санкт -Петербург). ISBN 978-5-00071-389-1

7) Ванина П.Ю., Набережнов А.А., Борисов С.А., «Температурные зависимости параметров критического рассеяния в одноосном релаксоре $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ », Секция «Физические методы исследования в естественных науках и материаловедении», Материалы 54ой международной научной студенческой конференции МНСК-2016, (16.04.16-20.04-16, Новосибирск), с. 10. ISBN 978-5-4437-0490-6.

8) Ванина П.Ю., Босак А.А., Борисов С.А., Набережнов А.А., Определение параметров локального упорядочения в релаксоре $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ из анализа температурной эволюции диффузного рассеяния, Тезисы докладов V Международной молодежной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий», Москва, 18.04-23.04. Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ"; Российский фонд фундаментальных исследований; Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, с. 170-172 (2016). ISBN 978-5-7262-2250-9

9) E. Koroleva, A. Naberezhnov, V. Nizhankovskii, P. Vanina, A. Sysoeva, I. Glavatskyu «Ferroelectric nanocomposites on base of magnetic porous glasses», XXII Polish-Czech seminar "Structural and Ferroelectric Phase Transitions" Hucisko, Poland, May 16-20, 2016, p. 94.

10) A. Bosak, A. Naberezhnov, S. Vakhrushev, P. Vanina, S. Borisov Multiscale ordering in uniaxial relaxor $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ Abstract Book of XXII Polish-Czech seminar "Structural and Ferroelectric Phase Transitions" Hucisko, Poland, May 16-20, 2016, p.30.

11) P. Vanina, Magnetic and dielectric properties of lanthanum-strontium manganites at low temperatures, Bulletin of the UNESCO department “Distance education in engineering” of the SUAI: Collection of the papers, Thirteenth ISA (The international Society of Automation) European student paper competitions (ESPC-2017), St. Petersburg, Issue 2. – SPb.: SUAI, 2017. – p. 103 (ISBN 978-5-8088-1174-4)

12) P.Yu. Vanina, A.A. Naberezhnov, V.I. Nizhankovskii, R.F. Mamin, Dielectric and magnetic properties of $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ in high magnetic fields, Abstract book of RACIRI (RAC and IRI collaboration) Summer School 2016, Poster session “Functional materials”, P.69 (21.08.16-28.08.16, Repino, Russia).

13) Ванина П.Ю., Набережнов А.А., Нижанковский В.И., Мамин Р.Ф., Диэлектрические и магнитные свойства мультиферроиков $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.97}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ под воздействием сильных магнитных полей. Труды XIV региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование материалы». Хабаровск, 22.09-24.09, 2016. С. 166-168. ISBN 978-5-7389-2016-5.

14) Ванина П.Ю., Набережнов А.А., Нижанковский В.И., Мамин Р.Ф., Магнитные свойства мультиферроиков $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$, Сборник материалов международной молодежной конференции Физика.СПб, Санкт-Петербург, 01-03 ноября 2016, с. 342.

15) А.А. Набережнов, П.Ю. Ванина, А. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Noser, Фазовые диаграммы состояния KNO_3 в условиях ограниченной геометрии, Сборник тезисов LI Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния, секция «Нейтронное рассеяние», с. 29 (11.03.17-16.03.17, Санкт-Петербург). ISBN

16) Набережнов А.А., Ванина П.Ю., Cizman A., Rysiakiewicz-Pasek E., Noser A., Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия, Материалы XIV Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2017), Т. 1, с. 139-141 (29.05-02.06 2017, Санкт-Петербург). ISBN 978-58064-2373-4

17) Vanina P., Borisov S., Naberezhnov A., Bossak A., Chernyshov D., Multiscale local ordering in single crystal $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{NbO}_6$, Материалы XIV Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2017), Т. 2, с. 63-64 (29.05-02.06 2017, Санкт-Петербург). ISBN 978-58064-2373-4

18) P.Vanina, A. Naberezhnov, B. Nacke, A. Nikanorov, Equipment for magnetic glass producing by inductive melting, Materials of XVIII international UIE-congress “Electrotechnologies for material processing”, p. 486-490 (06.06-09.06 2017, Hannover, Germany).

19) A. Naberezhnov, B. Nacke, A. Nikanorov, E. Koroleva, P. Vanina, O. Alekseeva, Properties and structure of magnetic alkali-borosilicate glasses, Materials of XVIII international UIE-congress “Electrotechnologies for material processing”, p. 480-485 (06.06-09.06 2017, Hannover, Germany).

20) Ванина П.Ю., Набережнов А.А., Сысоева А.А., Нижанковский В. Твердые растворы $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($x = 0 - 0.15$) в условиях ограниченной геометрии и сильных магнитных полей. Сборник материалов XV региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование», с.38-41 (26.09.17-30.09.17, Благовещенск) ISBN 978-5-93493-294-8

21) Размерные эффекты в наноструктурированных твердых растворах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ ($X = 0 - 0.15$), введенных в пористые матрицы // Научная конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ», Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций. Секция «Физическая электроника». С.191 (13.11.17-19.11.17, Санкт-Петербург). ISBN 978-5-7422-6038-7.

22) Vanina P.Yu., Bosak A.A., and Naberezhnov A.A. Peculiarities of local ordering in single crystal $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ // 14 Russia/CIS/Baltic/Japan Symposia on Ferroelectricity (RCBJSF). Abstract book. St. Petersburg, 14-18 May 2018. Pp. 164.

23) Vakhrushev S.B., Koroleva E.Yu., Lipovskii A.A., Naberezhnov A.A., Tagantsev D.K., Alekseeva O.A., Vanina P.Yu., Chernyshev D.Yu. Study of kinetics of growth of $NaNbO_3$ nanocrystals formed in the glass matrix // 14 Russia/CIS/Baltic/Japan Symposia on Ferroelectricity (RCBJSF). Abstract book. Pp. 89.

Представление научного доклада: основные положения

1. Существование при комнатной температуре двух типов локального упорядочения в монокристаллах одноосного сегнетоэлектрика релаксора SBN-60, описываемых разными корреляционными функциями.
2. Температурные зависимости намагниченности, параметры магнитных фазовых переходов и величины магнитных моментов марганца в мультиферроиках $La_{0,875}Sr_{0,125}MnO_3$ (LSMO-0,125) и $La_{0,93}Sr_{0,07}MnO_3$ (LSMO-0,07).
3. Технология изготовления магнитных ЩБС методом индукционной плавки
4. Фазовые диаграммы состояния для НКМ на основе магнитных и немагнитных ЩБС, содержащих внедренные в поры твердые растворы $(1-x)KDP-(x)ADP$ при $x=0-0.15$, и влияние приложенного магнитного поля на фазовые диаграммы НКМ.
5. Установление критического размера ($\sim 20-30$ nm) для наночастиц KNO_3 , введенных в ЩБС матрицы, меньше которого сегнетоэлектрическая фаза остается стабильной вплоть до 5 К независимо от предыстории образца.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты, (предмет) и методы исследования.....	12
Результаты и их обсуждение.....	12
Заключение.....	20
Список цитированной литературы.....	21
Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации).....	22

Объекты, (предмет) и методы исследования

Были исследованы следующие материалы: сегнетоэлектрик релаксор $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-60), мультиферроикт состава $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ (LSMO-0,125) и $\text{La}_{0,93}\text{Sr}_{0,07}\text{MnO}_3$ (LSMO-0,07) и нанокompозитные материалы на основе пористых диэлектрических матриц (и их магнитных аналогов), содержащих твердые растворы $(1-x)\text{KH}_2\text{PO}_4 - (x)(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x=0-0.15$) и сегнетоэлектрик KNO_3 .

Комплексный подход к исследованию включал в себя различные методики: диэлектрическая спектроскопия, дифракция нейтронов и рентгеновского (синхротронного) излучения, магнитометрия, сканирующая электронная микроскопия.

Результаты и их обсуждение

Во введении НКР определена цель работы и соответствующие научно-исследовательские задачи. Рассмотрена научная новизна диссертационной работы и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения об апробации результатов исследований на различных конференциях, научных школах, форумах и научных семинарах.

В первой главе приведено обоснование выбора объектов исследования и использованных методов, и проиллюстрирована процедура подготовки и тестирования образцов. В частности, описано изготовление НКМ на основе макропористого ЩБС. Образцы представляли собой пластинки ($10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$) макропористого магнитного и немагнитного стекла, содержащего твердый раствор KDP-ADP (KADP), внедренный из водного раствора путем тройной рекристаллизации. Средний диаметр пор использованных пористых матриц был определен методом адсорбции-десорбции азота и составил $\sim 50(5)$ нм. Общая пористость матриц составляла примерно 45% общего объема. Первоначально для каждого из изготовленных образцов магнитных и немагнитных НКМ на основе макропористых ЩБС, содержащих твердые растворы KDP-ADP с низкими концентрациями ADP, была изучена кристаллическая структура наночастиц и определены их характерные размеры. Характеризация образцов была проведена на рентгеновском дифрактометре Rigaku Smartlab в Инженерном центре Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технический университет) с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ линии и при комнатной температуре. Было выявлено соответствие структуре массивного твердого раствора KDP-ADP при низких концентрациях ADP.

Наряду с этим изложены основные положения разработанной технологии изготовления ЩБС методом индукционной плавки. Преимущества нашего метода представляются в возможности получения достаточно большого количества материала - они ограничены только объемом тигля и мощностью генератора.

Образцы монокристаллов SBN-60 для исследования структуры представляли собой высококачественные игольчатые кристаллы толщиной около 100 мкм.

НКМ на основе пористых боросиликатных стекол со средним диаметром пор 46 и 7 нм, содержащих внедренные наночастицы KNO_3 формировались путем заполнения матриц из насыщенного водного раствора.

Вторая глава подразделяется на три логические части. В *первой* из них рассмотрены имеющиеся в литературе результаты исследований в области диффузного рассеяния одноосных сегнетоэлектриков релаксоров семейства SBN. Объяснен выбор конкретной концентрации $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN- x).

Во *второй* части главы представлен обзор работ, посвященных свойствам, структурным особенностям, фазовым переходам и фазовым T - x диаграммам лантан-стронциевых манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO- x). Наряду с этим в данной части сформулированы вопросы, остающиеся без ответа к настоящему моменту времени.

В *третьей* части рассматриваются исследования НКМ на основе пористых магнитных и немагнитных ЦБС матриц, а точнее влияние ограниченной геометрии и интерфейса на свойства внедренных материалов (KNO_3 , KDP, ADP) в случае использования в качестве пористой матрицы магнитных и немагнитных ЦБС. В том числе рассмотрены и свойства самих стекол, а также способы их получения – плюсы и минусы, и возможности, предоставляемые разработанным методом индукционной плавки.

В третьей главе представлены результаты исследования структуры монокристаллов SBN-60 при комнатной температуре. Предварительное тестирование образца проведено на рентгеновском дифрактометре Agilent Super Nova в НОЦ «ФНК» СПбПУ. Исследования диффузного рассеяния при комнатной температуре проводились на линии ID29 источника синхротронного излучения в геометрии Лауэ, в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF – European Synchrotron Radiation Facility), во Франции. Длина волны падающего излучения составляла $\lambda = 0,7749 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Двумерные распределения интенсивности рассеяния излучения при комнатной температуре получены при помощи детектора PILATUS 6M [12]. Уточнение матрицы ориентаций и предварительная реконструкция обратного пространства были проведены с использованием пакета программного обеспечения CrysAlis [13].

Были проанализированы двумерные картины рассеяния, полученные при комнатной температуре при сканировании вдоль направлений $[1\ 1\ 0]$ (Рис. 1, направления сканирования указаны стрелками $[H\ H\ 0]$ и $[H\ H\ \frac{1}{2}]$) и $[0\ 0\ 1]$ (Рис. 1, направления сканирования – $[1.31\ 1.31\ L]$ и $[4\ 4\ L]$). В результате мы выявили два различных типа диффузного рассеяния.

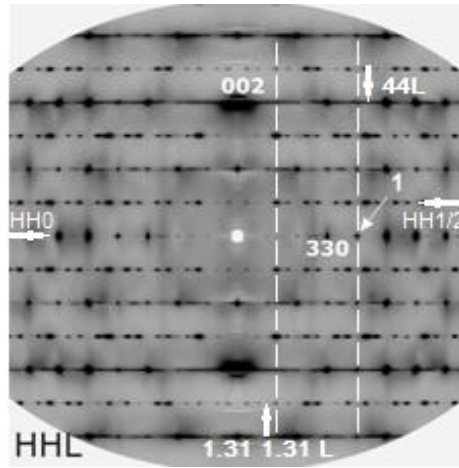


Рис. 1. Сечение обратного пространства SBN-60 плоскостью HHL. Стрелками и пунктирными линиями обозначены направления сканирования для получения одномерных распределений интенсивности.

Первый тип (обозначим его DS1) наблюдается только в окрестности сверхструктурных отражений (пики с полуцелым значением L , например $(3.31\ 3.31\ 1.5)$), второй (DS2) – в окрестности Брэгговских рефлексов типа $(H\ 0\ L)$ (например $(5\ 0\ 2)$). Оба типа диффузного рассеяния (в особенности второй тип) являются существенно анизотропными. DS1 хорошо описывается квадрированным лоренцианом и имеет характерные корреляционные длины $\xi_{ab}^{(1)} \approx 10$ нм (в плоскости \mathbf{ab}) и $\xi_c^{(1)} \approx 15$ нм (вдоль направления \mathbf{c}). В прямом пространстве такой функции соответствует коррелятор следующего вида:

$$G_1(r) = \exp \left\{ - \left[(x^2 + y^2) / \xi_{ab}^{(1)2} + z^2 / \xi_c^{(1)2} \right]^{1/2} \right\}.$$

Данная компонента, вероятно, соответствует рассеянию на коррелированных волнах смещения кислородов в ниобий-кислородных октаэдрах (NbO_6 -октаэдров) [14].

DS2 описывается функцией Лоренца (как в базисной плоскости, так и в осевом направлении) и характеризуется малой корреляционной длиной в плоскости $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ ($\xi_{ab}^{(2)} \approx 3$ нм) и гораздо большей длиной в направлении оси \mathbf{c}^* ($\xi_c^{(2)} \approx 25$ нм).

Вторая компонента, для которой в обратном пространстве поверхность равной интенсивности может быть представлена в виде дископодобного сфероида (Рис. 2). В прямом пространстве этой компоненте будут соответствовать иглоподобные области с локальным порядком, которые можно связать с существованием локального упорядочения смещений атомов Sr и Ba в каналах наибольшего пятиугольного сечения.

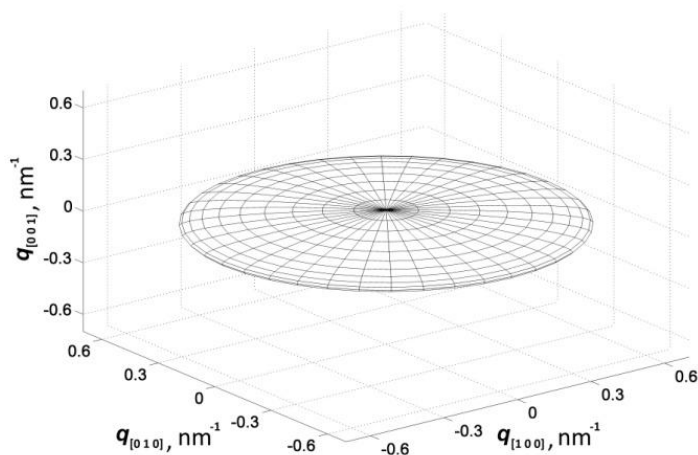


Рис. 2. Схема поверхности равной интенсивности DS_2 в монокристалле $SBN-60$ в обратном пространстве.

В четвертой главе приведены результаты исследований намагниченности монокристаллов $LSMO-0,125$ и $LSMO-0,07$, проведенных с использованием вибрационного магнетометра в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures), г. Вроцлав, Польша. Магнитное поле прикладывалось вдоль оси c ; измерительное поле составляло $0,2$ Тл. Температурные зависимости намагниченности образцов были получены в температурном интервале $4 - 240$ К.

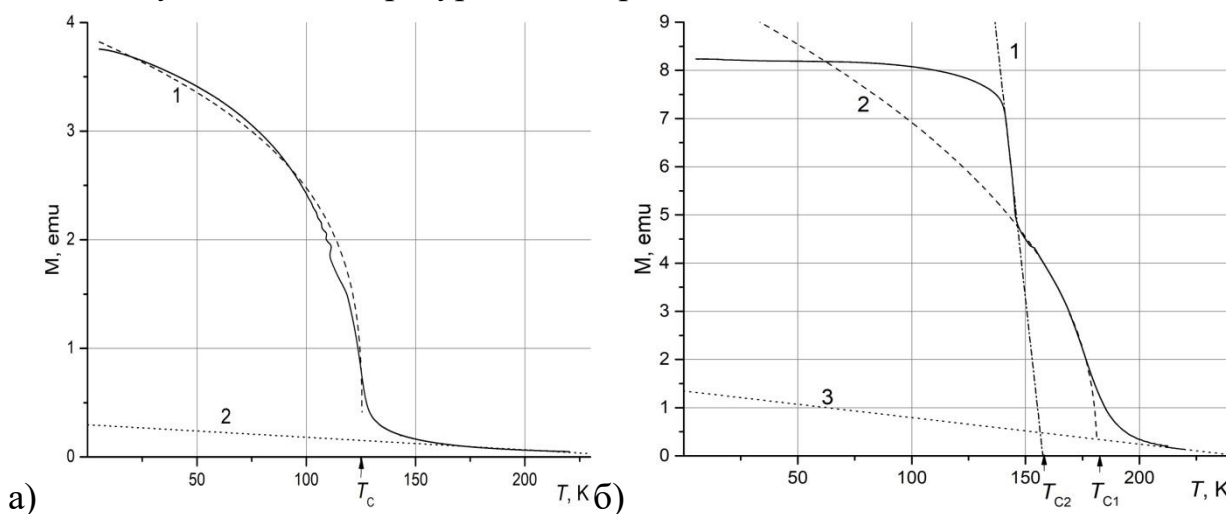


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности для образцов состава $LSMO-0.07$ (а) и $LSMO-0.125$ (б) при охлаждении. (а): Линия (1) соответствует аппроксимации зависимости в низкотемпературной области, (2) – в высокотемпературной; (б): линии (1) и (2) – в низкотемпературной, (3) – в высокотемпературной.

Температурные зависимости намагниченности были аппроксимированы в каждом диапазоне отдельной функцией: для состава $LSMO-0.07$ (Рис. 3(а)) в области от 4 до 125 К (кривая 1 на Рис. 3(а)) использовалась степенная функция $(T_C - T)^\beta$, где T_C – температура фазового перехода, β – критический

индекс. Для параметров T_C и β были получены следующие значения: $T_C = 125,8$ (1,5) К и $\beta = 0,280$ (8).

Аналогичным образом была аппроксимирована зависимость намагниченности для образца LSMO-0.125, кроме диапазона температур 4-158 К, где зависимость $M(T)$ близка к ступенчатой функции. Однако поскольку аппроксимация подобной функцией в данном случае оказалась неудовлетворительной, то температура определялась по пересечению аппроксимации линейного участка (прямая 1 на Рис. 3(б)) с осью абсцисс. Исследования температурной эволюции намагниченности в монокристаллах LSMO-0,125 показали наличие двух магнитных ФП при $T_{C1} = 181,8$ (1,5) К и $T_{C2} = 157,6$ (1,5) К. Соответствующее значение критического индекса $\beta_1 = 0,434$ (3) для $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ при $T = 160 - 180$ К. Относительно полученных значений критических индексов β и β_1 стоит отметить, что ни с одним значением используемых в настоящее время теорий (таких как: теория Ландау, а также значения, рассчитанные с использованием метода Монте-Карло для двумерной и трехмерной модели Изинга, и трехмерной модели Гайзенберга) не соотносится.

На основе полученных экспериментальных данных и значений критических индексов можно полагать, что ФП при температурах T_C и T_{C1} относятся к фазовым переходам второго рода, а переход при T_{C2} – вероятно является ФП первого рода или близким к нему.

Получены оценки магнитных моментов, которые имеют следующие значения: $\mu_1 = 2,47$ (1) μ_B/Mn и $\mu_2 = 2,82$ (1) μ_B/Mn для LSMO-0,125 и LSMO-0,07 соответственно. Для сравнения, в работе [15] получено значение магнитного момента $\mu = 3,27$ (3) μ_B/Mn для соединения $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,91}\text{Fe}_{0,09}\text{O}_3$ при температуре $T_{FM} = 1,5$ К. Для ультратонких пленок $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, по данным авторов [16], значение момента увеличивается до $\mu = 4$ μ_B/Mn ; а для пленки LSMO в гетероструктуре типа $\text{Au/LSMO/SrRuO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ значение магнитного момента, полученного при $T = 80$ К, согласно работе [17], составило $\mu = 2,5$ μ_B/Mn . В то же время, в работе [18] утверждается, что в массивном состоянии в $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ при температуре ~ 4 К значение магнитного момента соответствует $\mu = 3,6$ (1) μ_B/Mn .

Пятая глава подразделяется на две части, в каждой из которых представлена информация об исследованиях магнитных и немагнитных НКМ на основе макропористых ЩБС.

Первая часть данной главы посвящена исследованию влияния внешнего магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в наночастицах KN_2PO_4 , полученных при введении в макропористое магнитное стекло со средним диаметром пор 50 нм. Температуры ФП определялись из положения максимума диэлектрической проницаемости, который, в свою очередь, был определен путем аппроксимации зависимости $\varepsilon(T)$ функцией Лоренца. В нулевом поле температура перехода при нагреве для KDP+MAP (~ 126 К) близка к T_C (~ 122 К) для массивного сегнетоэлектрика, при охлаждении

наблюдается гистерезис около 5 К (температура ФП понижается). При нагреве в магнитном поле наблюдается сдвиг аномалии в зависимости $\varepsilon(T)$, соответствующей переходу в параэлектрическое состояние, в сторону более высоких температур (~ 132 К). При охлаждении максимум диэлектрической проницаемости наблюдается при $T \sim 127$ К, при этом величина температурного гистерезиса практически не меняется. Таким образом, установлено, что в магнитном поле 10 Т температура сегнетоэлектрического перехода для наночастиц KDP в макропористом стекле повышается примерно на 6 К.

Во второй части речь идет об исследованиях магнитных и немагнитных НКМ на основе макропористых ЩБС, содержащих твердые растворы KDP-ADP с низкими концентрациями ADP. Средний размер частиц в НКМ был оценен по уширению упругих пиков и составил ~ 40 нм (Рис. 4).

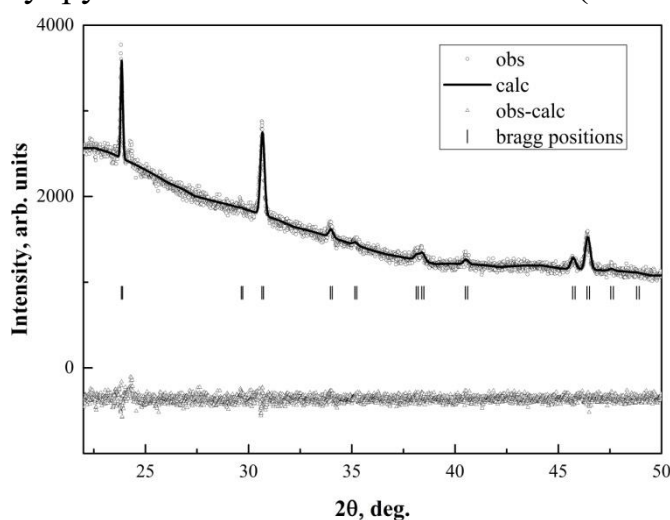


Рис. 4. Дифрактограмма образца $0.95\text{KDP} + 0.05\text{ADP}$ при комнатной температуре. Сплошная линия («calc») соответствует анализу профиля, пустые круги («obs») - экспериментальные данные. Вертикальные стержни - положения Брэгга, треугольники в нижней части («obs-calc») - разница между экспериментальными данными и подгонкой.

Диэлектрические исследования обоих типов НКМ производились с помощью емкостного моста на частоте 1 кГц в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures), г. Вроцлав, Польша. Температурные зависимости емкости образцов были получены в широком температурном диапазоне 40-200 К. В ходе эксперимента каждый цикл нагрева и охлаждения повторялся дважды для каждого образца. Стабильность температуры была не хуже 0.1 К. Величина приложенного магнитного поля в случае изучения магнитных НКМ варьировалась в интервале 0 – 10 Т.

Анализ диэлектрического отклика немагнитных НКМ на основе макропористых матриц, содержащих твердый раствор KADP с процентным содержанием ADP 0, 0.05 и 0.15, выявил сдвиг температуры

сегнетоэлектрического фазового перехода T_C как функции молярной процентной концентрации ADP при нагреве и охлаждении по сравнению с массивным KDP. Однако выявленный сдвиг существенно меньше по величине, чем в массивном твердом растворе KADP при соответствующих концентрациях ADP. Следует отметить, что увеличение концентрации ADP в нанокompозитах твердом растворе приводит к понижению как $T_{C(\text{cooling})}$, так и $T_{C(\text{heating})}$, а также уменьшению температурного гистерезиса ΔT_C (Рис. 5).

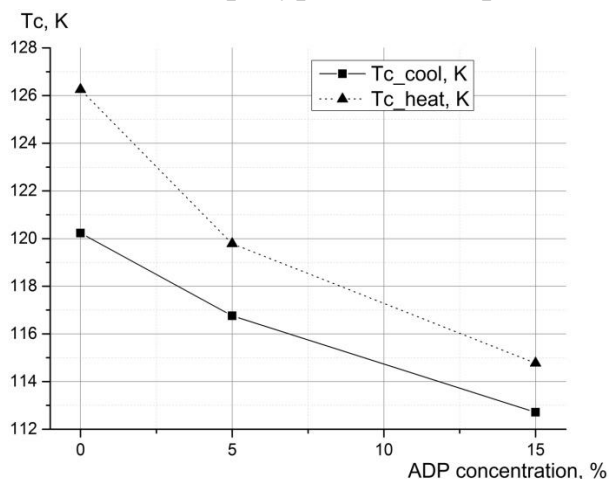


Рис. 5. Фазовая диаграмма НКМ на основе макропористого немагнитного щелочно-боросиликатного стекла с внедренным твердым раствором KDP-ADP в цикле «нагрев-охлаждение».

Вероятнее всего рост T_C в немагнитных НКМ по сравнению с массивными материалами связан с присутствием упругих напряжений на интерфейсе «матрица – внедренный материал», возникающих вследствие различных коэффициентов термического расширения.

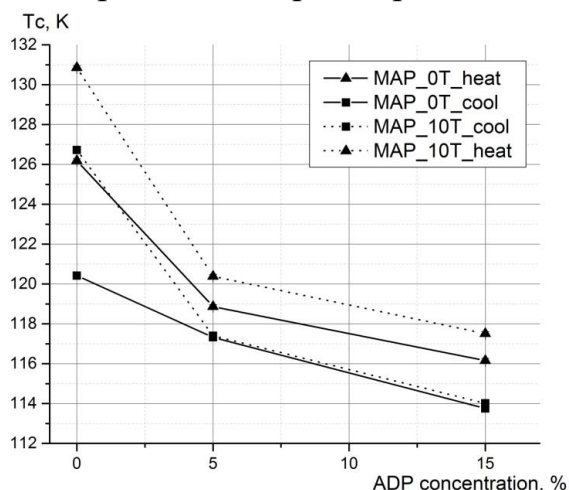


Рис. 6. Фазовая диаграмма НКМ на основе MAP магнитного железосодержащего щелочно-боросиликатного стекла с внедренным твердым раствором KDP-ADP при нагреве и охлаждении в условиях приложения внешнего магнитного поля до 10 Т и без него.

В НКМ на основе магнитного MAP стекла увеличение концентрации примеси ADP в наночастицах KDP также приводит к снижению температуры

сегнетоэлектрического ФП T_C , и это снижение существенно меньше по сравнению с массивным твердым раствором при соответствующих концентрациях ADP (Рис. 6). Приложение магнитного поля практически не меняет T_C при охлаждении.

Для того, чтобы объяснить подобную ситуацию, достаточно привести объемный коэффициент теплового расширения α_3 чистого KDP. Согласно литературным данным [19] значение α_3 при нагреве от 90 до 130 К (т.е. непосредственно вблизи ФП) уменьшается с 25×10^{-6} до $(-57) \times 10^{-6}$, т.е. данный коэффициент меняет знак и становится снова положительным только ниже ~ 126 К. В таком случае при нагреве свойства НКМ на основе магнитных матриц определяются двумя конкурирующими процессами на интерфейсе «матрица – внедренный материал»: термического сжатия самого KDP, термического расширения стекла; плюс дополнительный вклад от положительной магнитострикции матрицы. В случае охлаждения ситуация кардинально меняется: один положительный вклад (магнитострикция) и два отрицательных (сжатие KDP и стекла). В свою очередь коэффициент α_3 ADP является положительным и имеет достаточно большое значение ($\sim 45 \times 10^{-6}$ и выше) во всем исследуемом температурном диапазоне, включая область сегнетоэлектрического ФП в KDP. Логично предположить, что примесь ADP изменяет общий α_3 и эффект на интерфейсе становится менее выраженным. Таким образом, можно заключить, что явления на интерфейсе «матрица – внедренный материал» играют ключевую роль в формировании фазовой диаграммы KADP в ограниченной геометрии.

Шестая глава посвящена изложению результатов исследования методом дифракции нейтронов температурной эволюции кристаллической структуры НКМ на основе пористых боросиликатных стекол со средним диаметром пор 46 и 7 нм, содержащих внедренные наночастицы KNO_3 из водного раствора и расплава. Получена фазовая диаграмма состояния нитрата калия, находящегося в условиях ограниченной геометрии для НКМ $KNO_3 + PG46$ (Рис. 7).

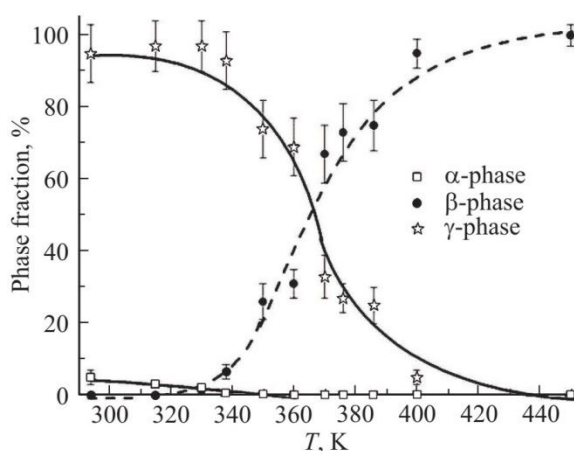


Рис. 7. Фазовая диаграмма при охлаждении после первого цикла нагрева для образца НКМ $KNO_3 + PG46$, полученного из водного раствора.

Определены средние диаметры наночастиц KNO_3 в данных НКМ, которые составляют 8 ± 2 нм для НКМ $\text{KNO}_3 + \text{PG7}$ и 31 ± 4 нм для НКМ $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$. Экспериментально показано, что существует критический размер наночастиц нитрата калия (от 30 до 20 нм), меньше которого KNO_3 в условиях ограниченной геометрии кристаллизуется только в сегнетоэлектрической фазе независимо от метода приготовления и температурного режима приготовления образцов.

Заключение

В заключении сформулированы основные выводы и результаты работы:

1. Установлено, что при комнатной температуре в SBN-60 наблюдается существование двух различных типов локальных упорядочений. Первому типу, связанному с коррелированными волнами смещений кислородов в ниобий-кислородных октаэдрах, соответствует диффузное рассеяние DS1, описываемое в обратном пространстве квадрированным лоренцианом. Второй тип может быть связан с локальным упорядочением смещений атомов Sr и Ba в пятиугольных каналах SBN60. Этому типу в обратном пространстве соответствует диффузное рассеяние DS2, описываемое функцией Лоренца. Определены соответствующие корреляционные длины: для DS1 – $\xi_{ab}^{(1)} \approx 10$ нм (в плоскости **ab**) и $\xi_c^{(1)} \approx 15$ нм (вдоль оси **c**), а для DS2 – $\xi_{ab}^{(2)} \approx 3$ нм и $\xi_c^{(2)} \approx 25$ нм.

2. Показано, что в LSMO-0,07 наблюдается один магнитный ФП при $T_C = 125,8$ (1,5) К, а в LSMO-0,125 – два магнитных ФП при $T_{C1} = 181,8$ (1,5) и $T_{C2} = 157,6$ (1,5) К. Получены значения критических индексов $\beta = 0,280$ (8) для $\text{La}_{0,93}\text{Sr}_{0,07}\text{MnO}_3$ и $\beta_1 = 0,434$ (3) для $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$. Исходя из анализа экспериментальных данных, можно полагать, что ФП при T_C и T_{C1} являются ФП второго рода, а ФП при T_{C2} - первого рода. Получены оценки значений магнитных моментов: $\mu_1 = 2,47(1)$ μ_B/Mn и $\mu_2 = 2,82(1)$ μ_B/Mn , для LSMO-0,125 и LSMO-0,07 соответственно.

3. Установлено, что в НКМ на основе магнитных ЩБС, содержащих внедренный KN_2PO_4 , при приложении внешнего магнитного поля температура сегнетоэлектрического ФП увеличивается. Построены фазовые диаграммы T - x в твердых растворах $(1-x)\text{KN}_2\text{PO}_4 - (x)(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (KDP-ADP) в наноструктурированном состоянии, внедренных в магнитные MAP и немагнитные PG в области малых концентраций ADP ($x = 0 - 0,15$) в условиях магнитного поля и без него.

4. Экспериментально показано существование критического размера наночастиц KNO_3 (~ 20 - 30 нм), при котором в условиях ограниченной геометрии в нанокompозитных материалах реализуется только сегнетоэлектрическая фаза независимо от метода приготовления образцов.

5. Разработана и оптимизирована технология изготовления магнитных железосодержащих ЩБС методом индукционной плавки.

Список цитированной литературы

- [1] Mamin R.F., Igami T., Marton G., et al. Giant dielectric susceptibility and magnetocapacitance effect in manganites at room temperature // *Technical Physics Letters*. 2008. V. 86. Issue. 10. Pp. 731-735.
- [2] Ivanov V.Yu., Travkin V.D., Mukhin A.A. et al. Magnetic, dielectric, and transport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ at submillimeter wavelengths // *Journal of Applied Physics*. 1998. Vol. 83. Pp. 7180.
- [3] Tomoiaga A.M., Cioroiu B.I., Nica V., and Vasile A. Investigations on nanoconfinement of low-molecular antineoplastic agents into biocompatible magnetic matrices for drug targeting // *Colloids Surf. B. Biointerfaces.* 2013. Vol. 111. Pp. 52 – 59.
- [4] Baikousi M., Agathopoulos S., Panagiotopoulos I., et al. Synthesis and characterization of sol-gel derived bioactive $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ glasses containing magnetic nanoparticles // *J.Sol-Gel Sci. Technol.* 2008. Vol. 47. No. 1.Pp. 95 – 101.
- [5] Bibes M. Nanoferronics is a winning combination // *Nature Mater.* 2012. Vol. 11. No. 5. Pp. 354 – 357.
- [6] Antropova T.V., Anfimova I.N., Golosovsky I.V., et al. Structure of magnetic nanoclusters in ferriferous alkali borosilicate glasses // *Phys. Solid State*. 2012. Vol. 54. No. 10. Pp. 2106 – 2111.
- [7] Stoia M., Stefanescu O., Vlase G., et al. Silica materials for embedding of magnetic nanoparticles // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012. Vol. 62. Pp. 31 – 40.
- [8] Granitzer P., Rumpf K., Tian Y., et al.: Fe_3O_4 -nanoparticles within porous silicon: magnetic and cytotoxicity characterization // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. Pp. 193110-193114.
- [9] Zhang X., Cheng M., Yang S., Huang Y. Comprehensive numerical simulation analysis of flow and mass transfer by tuning inlet conditions in solution circulating technique focused to grow quality KDP crystal // *Journal of Crystal Growth*. 2017. Vol. 463. Pp. 176-186.
- [10] Anis M., Hakeem D.A., Muley G.G. Optical and dielectric studies of KH_2PO_4 crystal influenced by organic ligand of citric acid and L-valine: a single crystal growth and comparative study // *J. Res. Phys.* 2016. Vol. 6. Pp. 645–650.
- [11] Shaikh R.N., Anis M., Rabbani G., et al. Studies on optical, thermal, mechanical and dielectric properties of L-Cysteine doped KDP crystal to explore NLO device applications // *J. Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun.* 2016. Vol. 10. Pp. 526–531.
- [12] Brönnimann C., Eikenberry E.F., Henrich B., Horisberger R., Hülsen G., Pohl E., Schmitt B., Schulze-Briese C., Suzuki M., Tomizaki T., Toyokawa H., Wagner A. The PILATUS 1M detector // *J. Synchrotron. Radiat.* 2006. Vol. 13. Pp. 120-130
- [13] Agilent. CrysAlis PRO. Agilent Technologies. Yarnton. Oxfordshire. England. 2011.

[14] Woike T., Petříček V., Dusek M., Hansen N.K., Fertey P., Lecomte C., Arakcheeva A., Chapuis G., Imlau M. and Pankrath R. The modulated structure of $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // *Acta Cryst B*. 2003. Vol. 59. Pp. 28-35.

[15] Курбаков А.И., Захвалинский В.С., Laiho R. Кристаллическая структура и магнитный порядок манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ // *ФТТ*. 2007. Т. 49. Вып. 4. С. 691-695.

[16] Boschker H., et. al. High-Temperature Magnetic Insulating Phase in Ultrathin $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Films // *Phys. Rev. Lett*. 2012. Vol. 109. Pp. 157207.

[17] Овсянников Г.А., Демидов В.В., Хайдуков Ю.Н., Мустафа Л., Константиныч К.И., Калабухов А.В., Винклер Д. Магнитный эффект близости на границе купратного сверхпроводника с оксидным спиновым клапаном // *ЖЭТФ*. 2016. Т. 149. Вып. 4. Стр. 852-863.

[18] Porter S.B., Venkatesan M., Dunne P., Doudin B., Rode K., Coey J.M. Magnetic Dead Layers in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Revisited // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2017. Vol. 53. Issue 11.

[19] Шаскольская М.П. Акустические кристаллы, Москва, Наука, 1982, 633 с.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. **Королева, Е.** Влияние магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в KN_2PO_4 , внедренном в магнитное пористое стекло [Текст] / Королева Е., Набережнов А., Nizhankovskii V., Ванина П., Сысоева А. // *Письма в ЖТФ*. – 2015. – Т. 41. – Вып. 20. – С. 24-29.

2. **Босак, А.А.** Особенности диффузного рассеяния синхротронного излучения на монокристалле SBN-60 при комнатной температуре [Текст] / Босак А. А., Вахрушев С. Б., Набережнов А. А., Ванина П. Ю. // *Научно-Технические Ведомости СПбПУ. Физико-математические науки*. – 2015. – Вып. 3 (225). – С. 32-38.

3. **Ванина, П.Ю.** Температурная эволюция магнитных свойств лантан-стронциевых манганитов [Текст] / Ванина П. Ю., Набережнов А. А., Нижанковский В. И., Мамин Р. Ф. // *Научно-Технические Ведомости СПбПУ. Физико-математические науки*. – 2016. – Вып. 3 (248). – С. 15-22.

4. **Andreeva, N.** SEM and AFM Studies of Two-Phase Magnetic Alkali Borosilicate Glasses [Text] / Andreeva N., M. Tomkovich, A. Naberezhnov, B. Nacke, A. Filimonov, O. Alekseeva, P. Vanina, and V. Nizhankovskii // *The Scientific World Journal*. – 2017. – Vol. 2017. – Article ID 9078152 (9 pages).

5. **Vanina, P.Yu.** Phase transitions in nanostructured $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0 - 0.15$) solid solutions [Text] / Vanina P. Yu., Naberezhnov A. A., Alekseeva O. A., Sysoeva A. A., Danilovich D. P., Nizhankovskii V. I. // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2017. – Vol. 8. – Issue 4. – Pp. 535-539.

6. **Vanina, P.Yu.** Phase diagram for $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0 - 0.15$) solid solutions embedded into magnetic glasses [Text] / Vanina P. Yu., Naberezhnov A. A., Sysoeva A. A., Nizhankovskii V. I., Nacke B. // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2017. – Vol. 8. – Issue 6. – Pp. 835-838.

7. **Набережнов А.А.**, Ванина П.Ю., Сысоева А.А., Cizman A., Rysiakiewicz-Pasek E., Hoser A. Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – №3. – С. 439-442.

Публикации в других изданиях

1. **Vanina, P.** Magnetic and dielectric properties of lanthanum-strontium manganites at low temperatures [Text] / Vanina P. // *Bulletin of the UNESCO department "Distance education in engineering" of the SUAI: Collection of the papers, Thirteenth ISA (The international Society of Automation) European student paper competitions (ESPC-2017)*. – 2017. – Issue 2. – P. 103-107.

2. **Ванина, П.** Композиционное и полярное упорядочение в монокристаллах $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ [Текст] / Ванина П., Набережнов А., Борисов С., Bosak A. // *Материалы Всероссийской молодежной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование»* Благовещенск 23-27 Сентября 2014 – С. 65-68.

3. **Ванина, П.** Эволюция диффузного рассеяния в монокристаллах $Sr_{60}Ba_{40}Nb_2O_6$ [Текст] / Ванина П., Набережнов А., Борисов С., Bosak A. // *Сборник тезисов XLIX Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния* Санкт-Петербург 16-21 Марта 2015 – С. 20.

4. **Vanina, P.** Critical scattering in a uniaxial relaxor $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ [Text] / Vanina P. Yu., Borisov S. A., Naberezhnov A. A. // *Abstract book of International conference "Condensed matter research at the IBR-2"* Dubna, Russia 11-15 October 2015 – P. 88.

5. **Ванина, П. Ю.** Особенности критического рассеяния в одноосном релаксоре $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ [Текст] / Ванина П. Ю., Борисов С. А., Набережнов А. А. // *Труды международной молодежной конференции Физика.СПб* Санкт-Петербург 26-29 Октября 2015 – С. 285-286.

6. **Ванина, П. Ю.** Температурные зависимости параметров критического рассеяния в одноосном релаксоре $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ [Текст] / Ванина П. Ю., Набережнов А. А., Борисов С. А. // *Материалы 54ой международной научной студенческой конференции МНСК-2016* Новосибирск 16-20 Апреля 2016 – С. 10.

7. **Ванина, П. Ю.** Определение параметров локального упорядочения в релаксоре $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ из анализа температурной эволюции диффузного рассеяния [Текст] / Ванина П.Ю., Босак А.А., Борисов С.А., Набережнов А.А. // *Тезисы докладов V Международной молодежной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий»* Москва 18-23 Апреля 2016 – С. 170-172.

8. **Koroleva, E.** Ferroelectric nanocomposites on base of magnetic porous glasses [Text] / Koroleva E., Naberezhnov A., Nizhankovskii V., Vanina P., Sysoeva A., Glavatsky I. // *XXII Polish-Czech seminar "Structural and Ferroelectric Phase Transitions"* Hucisko, Poland 16-20 May 2016 – P. 94.

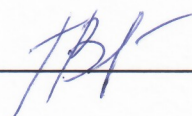
9. **Bosak, A.** Multiscale ordering in uniaxial relaxor $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ [Text] / Bosak A., Naberezhnov A., Vakhrushev S., Vanina P., Borisov S. // *XXII Polish-Czech seminar "Structural and Ferroelectric Phase Transitions"* Hucisko, Poland 16-20 May 2016 – P. 30.

10. **Vanina, P. Yu.** Dielectric and magnetic properties of $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ and $La_{0.93}Sr_{0.07}MnO_3$ in high magnetic fields [Text] / Vanina P. Yu., Naberezhnov A. A., Nizhankovskii V. I., Mamin R. F. // *Abstract book of RACIRI (RAC and IRI collaboration) Summer School 2016* Repino, Russia 21-28 August 2016 – P. 69.

11. **Ванина, П. Ю.** Диэлектрические и магнитные свойства мультиферроиков $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ и $La_{0.97}Sr_{0.07}MnO_3$ под воздействием сильных магнитных полей [Текст] / Ванина П. Ю., Босак А. А., Борисов С. А., Набережнов А. А. // *Труды XIV региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование материалы»* Хабаровск 22-24 Сентября 2016 – С. 166-168.

12. **Ванина, П. Ю** Магнитные свойства мультиферроиков $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,93}\text{Sr}_{0,07}\text{MnO}_3$ [Текст] / Ванина П. Ю., Набережнов А. А., Нижанковский В. И., Мамин Р. Ф. // *Труды международной молодежной конференции Физика.СПб* Санкт-Петербург 1-3 Ноября 2016 – С. 342.
13. **Набережнов, А. А.** Фазовые диаграммы состояния KNO_3 в условиях ограниченной геометрии [Текст] / Набережнов А. А., Ванина П. Ю., Cizman A., Rysiakiewicz-Pasek E., Hoser A. // *Сборник тезисов LI Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния* Санкт-Петербург 11-17 Марта 2017 – С. 29.
14. **Набережнов, А. А.** Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия [Текст] / Набережнов А. А., Ванина П. Ю., Cizman A., Rysiakiewicz-Pasek E., Hoser A. // *Материалы XIV Международной конференции «Физика диэлектриков»* Санкт-Петербург 29 Мая -2 Июня 2017 – Т. 1 – С. 139-141.
15. **Vanina, P.** Multiscale local ordering in single crystal $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{NbO}_6$ [Text] / Vanina P., Borisov S., Naberezhnov A., Bossak A., Chernyshov D. // *Материалы XIV Международной конференции «Физика диэлектриков»* Санкт-Петербург 29 Мая -2 Июня 2017 – Т. 2. – С. 63-64.
16. **Vanina, P.** Equipment for magnetic glass producing by inductive melting [Text] / Vanina P., Naberezhnov A., Nacke B., Nikanorov A. // *Materials of XVIII international UIE-congress “Electrotechnologies for material processing”* Hannover, Germany 6-9 June 2017 – Pp. 486-490.
17. **Naberezhnov, A.** Properties and structure of magnetic alkali-borosilicate glasses [Text] / Naberezhnov A., Nacke B., Nikanorov A., Koroleva E., Vanina P., Alekseeva O. // *Materials of XVIII international UIE-congress “Electrotechnologies for material processing”* Hannover, Germany 6-9 June 2017 – Pp. 480-485.
18. **Ванина, П. Ю** Твердые растворы $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x = 0 - 0.15$) в условиях ограниченной геометрии и сильных магнитных полей [Текст] / Ванина П. Ю., Набережнов А. А., Сысоева А. А., Нижанковский В. // *Труды XIV региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование материалы»* Благовещенск 26-30 Сентября 2017 – С. 38-41.
19. **Vanina P.Yu., Bosak A.A., and Naberezhnov A.A.** Peculiarities of local ordering in single crystal $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // 14 Russia/CIS/Baltic/Japan Symposia on Ferroelectricity (RCBJSF). Abstract book. St. Petersburg, 14-18 May 2018. Pp. 164.

Аспирант _____



Ванина П.Ю.