

05.1

## Упругие и неупругие свойства нанокомпозитов $(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$

© Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Д.П. Тарасов

Воронежский государственный технический университет

E-mail: kalinin48@mail.ru

В окончательной редакции 19 ноября 2007 г.

Исследованы упругие и неупругие свойства нанокомпозитов  $(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  при различных соотношениях концентраций металлической и диэлектрической фазы. В области низких температур в исследованных композитах наблюдался пик внутреннего трения (ВТ) при температуре  $\sim 240$  К, величина которого растет с увеличением концентрации металлической фазы. Для композитов, составы которых расположены за порогом протекания, на температурной зависимости внутреннего трения выше  $300^\circ\text{C}$  наблюдался экспоненциальный рост, связываемый с миграцией вакансиоподобных дефектов аморфной структуры металлической фазы.

PACS: 62.40.+i, 81.40.Jj

Гранулированные композиты ферромагнитных наночастиц в диэлектрической матрице обладают рядом физических свойств, отличающих их от обычных материалов: гигантским магнитосопротивлением [1], хорошими магнитными характеристиками в ВЧ- и СВЧ-диапазонах [2], возможностью широкого изменения величины удельного электрического сопротивления [3]. Для композитов с малой концентрацией металла металлические гранулы электрически изолированы друг от друга в объеме матрицы, и поэтому проводимость в таких композитах осуществляется в основном за счет туннелирования электронов между металлическими гранулами или за счет прыжковой проводимости в диэлектрической матрице [4]. В композитах, в которых реализуется прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, из температурной зависимости проводимости удастся оценить плотность локализованных состояний на уровне Ферми [5]. Для композитов за порогом протекания из металлических гранул формируется своеобразная „лабиринтная сетка“, вдоль которой осуществляется металлическая

проводимость. В настоящей работе приведены результаты исследования упругих (модуль упругости) и неупругих (внутреннее трение) свойств аморфных нанокompозитов  $(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  при различных соотношениях концентраций металлической и диэлектрической фазы.

Нанокompозиты  $(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени на кремниевую или ситалловую подложку. Мишень представляла собой литой сплав  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$  размером  $280 \times 80 \times 10 \text{ mm}$ , припаянный к водоохлаждаемому медному основанию, на поверхности которого неравномерно крепились навески керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  размером  $80 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ . Такая геометрия мишени позволила в одном технологическом цикле получить композит составом от 25 до 70 at.% металлической фазы и толщиной от 4 до  $7 \mu\text{m}$  зависимости от взаимного расположения подложки и мишени. При ионном распылении составной мишени образуется гранулированная структура, состоящая из аморфных гранул  $\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$  диаметром 3–4 nm, разделенных аморфной диэлектрической прослойкой из оксида алюминия толщиной примерно 2 nm. Состав композита определялся электронно-зондовым рентгеновским микроанализом по пяти измерениям, взятым с различных участков с последующей полиномиальной экстраполяцией состава по всей длине подложек. Образцы для измерения внутреннего трения представляли собой пластины кремния или ситалла с напыленным нанокompозитом прямоугольной формы размером  $5 \times 18 \times 0.4 \text{ mm}$ . Измерения температурной зависимости ВТ проводили методом затухания изгибных колебаний на установке ВТ [6] в диапазоне частот 5–30 Hz и интервале температур от  $-100$  до  $+450^\circ\text{C}$  при скорости нагрева 3 K/min. Исследуемый образец крепится одной стороной в неподвижной цанге, а другой в цанге, соединенной с подвижным маятником. Маятник выполнен в виде конусообразного стержня из нержавеющей стали с прикрепленной к нему пермаллоевой пластиной, которая используется для раскачки электромагнитами и для возбуждения изгибных колебаний в образце. Для регистрации изгибных колебаний в заданном диапазоне амплитуд служит оптическая система, которая включает в себя лампочку со стабилизированным источником питания и изготовленное на базе оптронов ОЭП-1 дифференциальное сопротивление. Попеременное закрытие секторов фотосопротивления вырабатывает электрический сигнал, поступающий затем в радиоэлектронный блок, который регистрирует число затухающих колебаний между заданными амплитудами. Внутреннее трение (величина, обратная

добротности  $Q$ ) рассчитывалось по формуле

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \ln \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{n+1}}, \quad (1)$$

где  $N$  — число колебаний образца при изменении амплитуды от  $\varepsilon_1$  до  $\varepsilon_{n+1}$ . ВТ композита определялось путем разности полного ВТ ( $Q^{-1}$  пленка-подложка) и ВТ подложки. Для измерения частоты колебаний использовался частотомер, показания которого служили для определения относительного модуля упругости:

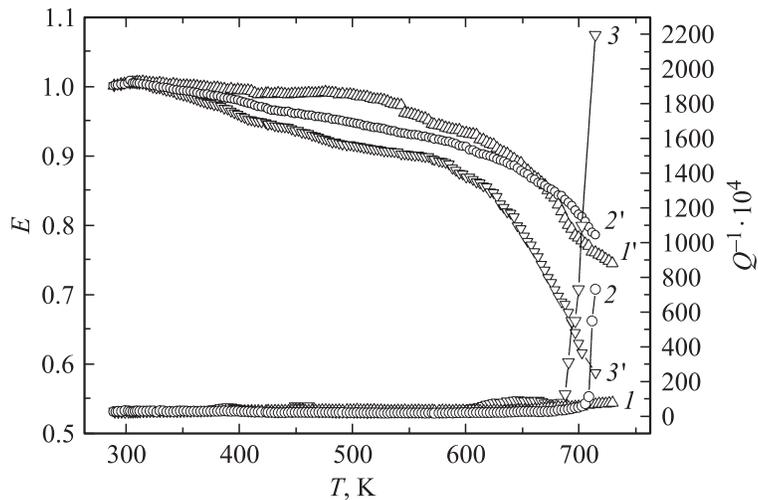
$$E = \frac{f^2}{f_0^2}, \quad (2)$$

где  $f^2$  и  $f_0^2$  — квадрат частоты колебаний образца при текущей температуре и  $T_0 = 293$  К соответственно. Погрешность определения ВТ и относительного модуля упругости не превышала 3 и 1% соответственно. Нагрев образца осуществляется с помощью нагревателя, изготовленного из молибденовой проволоки диаметром 1.2 mm. Для измерения ВТ при низких температурах образец охлаждался жидким азотом, заливаемым в специальный резервуар. Температура образца контролируется с помощью дифференциальной термопары хромель-алюмель. Разностная термоэдс измеряется цифровым вольтметром. Для устранения влияния воздушной среды на результаты внутреннего трения образец вместе с маятником, нагревателем и другими частями помещается в кварцевый цилиндр, в котором создается вакуум до 10 Pa.

Для композитов  $(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  с малой концентрацией металлической фазы ВТ слабо изменяется во всем исследованном диапазоне температур (кривая 1 на рис. 1). С увеличением концентрации металлической фазы на температурной зависимости ВТ выше 700 К наблюдался экспоненциальный рост ВТ (кривые 2, 3 на рис. 1). Температурная зависимость квадрата частоты (пропорционального модулю упругости) имеет зеркальное отображение зависимости  $Q^{-1}(T)$  (кривые 1'–3' на рис. 1). Экспоненциальное возрастание ВТ, называемое высокотемпературным фоном, обычно описывается уравнением [7]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $Q_0^{-1}$  — постоянная,  $E$  — энергия активации высокотемпературного фона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.



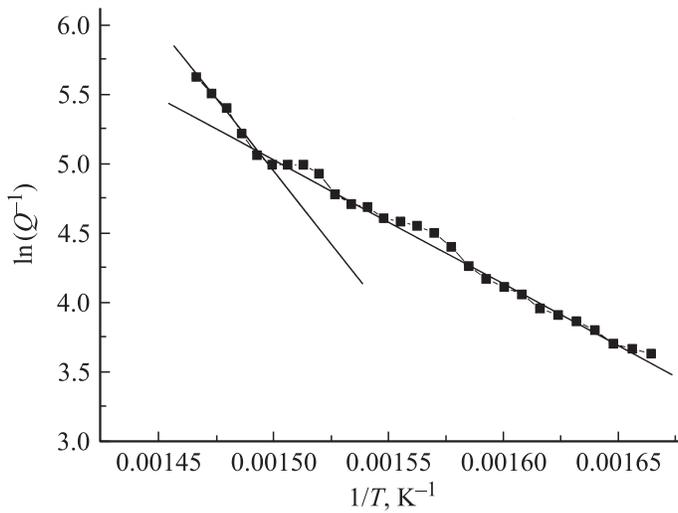
**Рис. 1.** Температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости нанокompозитов  $(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  при различной концентрации металлической фазы  $x$ , ат. %: 1 — 0.25, 2 — 0.35, 3 — 0.47.

Перестроив зависимость  $Q^{-1}(T)$  в координатах  $\ln Q^{-1}(1/T)$  (рис. 2), по углу наклона прямой оценили энергию активации фона ВТ, которая составила  $E_{F1} = (0.8 \pm 0.1)$  eV на первом низкотемпературном участке и  $E_{F2} = (1.4 \pm 0.1)$  eV. Полученные значения примерно в 2 раза превышают энергию активации фона ВТ для аморфного металлического сплава  $\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$  [8].

Если предположить, что экспоненциальный рост ВТ обусловлен термически активированной миграцией точечных дефектов аморфной структуры, то рост внутреннего трения для высоких частот достаточно хорошо описывается формулой [8]

$$Q^{-1} \sim nl \sim n\sqrt{Dt} \sim \frac{n}{\omega^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_m}{2kT}\right), \quad (4)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $E_m$  — энергия активации миграции дефекта;  $\omega$  — круговая частота механических колебаний;  $n$  — концентрация дефектов;  $l$  — длина пробега;  $t$  — время. Для исследуемого

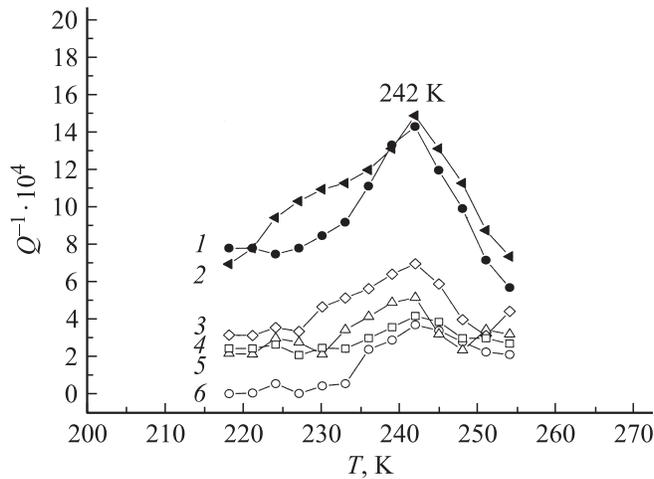


**Рис. 2.** Зависимость логарифма внутреннего трения от обратной температуры нанокompозита  $(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1})_{0.47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.53}$ .

композита, когда размер гранул составляет несколько нанометров, за период колебаний вакансиоподобные дефекты будут успевать мигрировать на всю толщину образца, следовательно, внутреннее трение будет пропорционально

$$Q^{-1} \sim \frac{n}{\omega} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right). \quad (5)$$

С учетом вышесказанного по зависимости  $\ln Q^{-1} - f(1/T)$  из энергии активации высокотемпературного фона внутреннего трения можно оценить эффективную энергию активации миграции вакансиоподобных дефектов аморфной структуры металлического сплава  $\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ , которая составляет:  $E_{m1} = (0.8 \pm 0.1) \text{ eV}$  на первом низкотемпературном участке и  $E_{m2} = (1.4 \pm 0.1) \text{ eV}$  — на втором, что согласуется с результатами работы для аморфного металлического сплава  $\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$  [8]. Различие эффективной энергии активации высокотемпературного фона многокомпонентного аморфного сплава  $\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$  связано с перескоками атомов разного сорта. В области



**Рис. 3.** Температурные зависимости внутреннего трения нанокompозитов  $(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  при различной концентрации металлической фазы  $x$ , at. %: 1 — 0.53, 2 — 0.51, 3 — 0.49, 4 — 0.44, 5 — 0.36, 6 — 0.31.

низких температур в исследованных композитах наблюдался пик ВТ при температуре 242 К (рис. 3). Тот факт, что высота пика ВТ растет с увеличением концентрации металлической фазы, свидетельствует о затухании механических колебаний в аморфной структуре металлического сплава  $\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.45}\text{Zr}_{0.1}$ . Исследования ВТ в сплавах с аморфной структурой показали наличие максимумов в диапазоне низких температур [9,10]. Природа этого пика связывается с термоактивированной перестройкой атомной структуры аморфной металлической фазы под действием механических напряжений [10]. Если предположить, что перестройка аморфной структуры осуществляется путем перескоков атомов металлической фазы, то, принимая за частоту колебаний атомов  $\omega \sim 10^{13}$  Hz, можно оценить энергию активации релаксационного процесса по формуле Верта

$$H = kT_m \ln \frac{kT_m}{hf_m}, \quad (6)$$

где  $T_m$  — температура максимума внутреннего трения,  $f_m$  — частота механических колебаний. Энергия активации пика, определенная по

формуле Верта, составила  $(0.6 \pm 0.1)$  eV, что имеет близкие значения для аналогичных пиков других аморфных металлических сплавов [9,10].

Работа выполнена при частичном финансировании гранта МО и CRDF (проект PG 05-010-1).

## Список литературы

- [1] *Stognei O.V., Kalinin Yu.E., Zolotukhin I.V., Sitnikov A.V., Wagner V., Ahlhrs F.J.* // J. Physics: Cond. Matter. 2003. V. 15. P. 4267–4277.
- [2] *Калинин Ю.Е., Котов Л.Н., Петрунёв С.Н., Ситников А.В.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2005. Т. 69. № 8. С. 1195–1199.
- [3] *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Неретин П.В., Ситников А.В., Стогней О.В.* // Альтернативная энергетика и экология. 2002. № 2. С. 7–14.
- [4] *Луцев Л.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 10. С. 1802–1810.
- [5] *Калинин Ю.Е., Ремизов А.Н., Ситников А.В.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 11. С. 2076–2082.
- [6] *Митрохин В.И., Ярославцев Н.П., Измайлов Н.В., Рембеза С.И., Лисовенко В.Д.* // А. с. № 1179183 СССР, МКИ<sup>3</sup> G01N25/02.
- [7] *Постников В.С.* Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.
- [8] *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е.* // ФТТ. 1995. Т. 37. № 2. С. 536–545.
- [9] *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е.* // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 4. С. 663–665.
- [10] *Даринский Б.М., Калинин Ю.Е., Самцова Н.П.* // Изв. АН. Сер. Физ. 1998. Т. 62. № 7. С. 1359–1364.