

05

## Высокотемпературный фон внутреннего трения в нанокompозитах $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ , $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$

© Д.П. Тарасов

Военный авиационный инженерный университет  
394064 Воронеж, Россия  
e-mail: demetriys@mail.ru

(Поступило в Редакцию 23 мая 2012 г.)

В интервале температур 300–900 К изучены упругие ( $G$ ) и неупругие ( $Q^{-1}$ ) свойства нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ,  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  и  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  ( $x = 23-76$  at.%), полученных методом ионно-лучевого распыления. Выше 650 К отмечен существенный рост зависимости  $Q^{-1}(T)$ , вызванный термически активированной миграцией точечных дефектов в условиях ограниченной геометрии.

### Введение

Гранулированные композиты системы ферромагнетик–диэлектрик демонстрируют ряд физических свойств, отличающих их от обычных материалов [1,2]. Использование в композите в качестве диэлектрика сегнетоэлектрического материала позволяет ожидать появления новых свойств, например возникновения магнитоэлектрического эффекта. Данный эффект может иметь место благодаря стрикционной связи, реализующейся между частицами ферромагнетика и сегнетоэлектрика в результате их упругого взаимодействия.

В связи с этим целью настоящей работы стало получение и исследование упругих и неупругих свойств системы гранулированных композиционных материалов систем  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ,  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  и  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ .

Компонентом исследуемых систем является металл Co, испытывающий переход в ферромагнитную фазу ниже 1394 К. Диэлектрическую матрицу композитов  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  формировали на основе известного сегнетоэлектрического соединения  $\text{PbZrTiO}_3$  [3].

### Методика

Нанокompозиционные материалы систем  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ,  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  и  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени на кремниевую или ситалловую подложку. Мишень представляла собой пластину из кобальта размером  $280 \times 80 \times 10$  mm, на поверхности которой были укреплены навески керамики размером  $80 \times 10 \times 2$  mm. Применение мишени такой конструкции позволило в одном технологическом цикле получить композиционный материал в виде пленки толщиной около  $3 \mu\text{m}$ , содержащей от 23 до 76 at.% металлической фазы в зависимости от взаимного расположения подложки и мишени. Структура пленки исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6380, а ее состав определялся с

помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализатора. Микрофотография поверхности образца  $\text{Co}_{24}\text{PZT}_{76}$  представлена на рис. 1. Видно, что полученная структура является гранулированной с размерами гранул  $\sim 3$  nm. Подобная структура наблюдается и у образцов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ,  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ .

Образцы для измерения внутреннего трения ( $Q^{-1}$ ) и упругого модуля ( $G$ ) представляли пластины из кремния или ситалла с напыленным на одну из поверхностей композиционным материалом толщиной около  $2 \mu\text{m}$ . Образцы имели прямоугольную форму размером  $5 \times 18 \times 0.4$  mm. Измерения температурных зависимостей  $G$  и  $Q^{-1}$  проводили методом затухания изгибных колебаний на частоте около 20 Hz в интервале температур от 200 до 900 К при скорости нагрева 3 K/min. Погрешность определения  $Q^{-1}$  и  $G$  не превышала 3 и 1% соответственно. Внутреннее трение рассчитывалось по

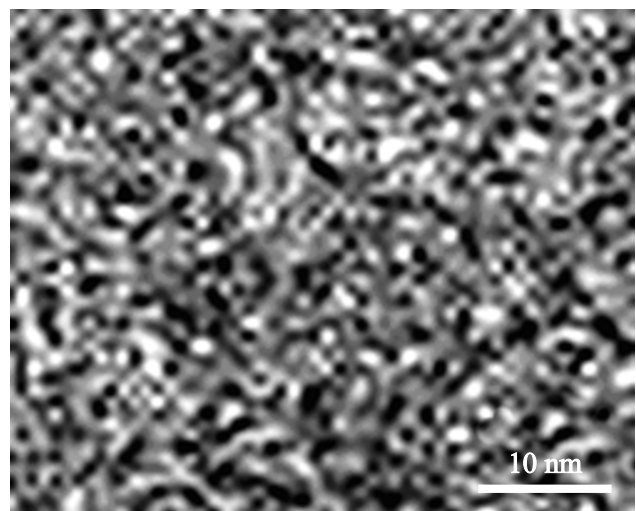


Рис. 1. Микрофотография поверхности свежеприготовленного образца  $\text{Co}_{24}\text{PZT}_{76}$ .

формуле [4]

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \ln \frac{A_1}{A_N}, \quad (1)$$

где  $N$  — число колебаний образца при изменении амплитуды от  $A_1$  до  $A_N$ .

Внутреннее трение композита определялось путем вычитания из внутреннего трения исследуемого образца внутреннего трения подложки.

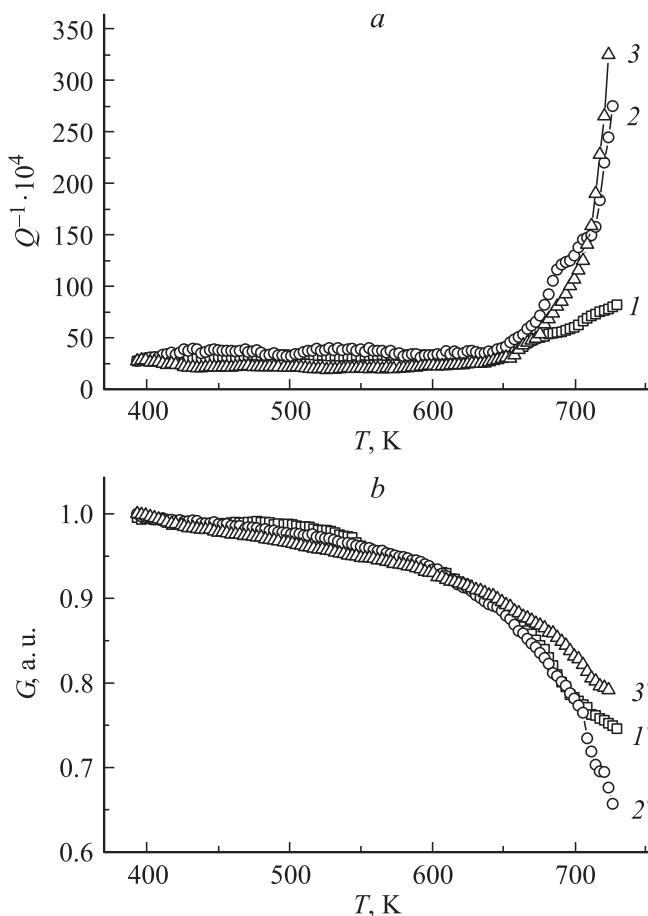
Для измерения частоты колебаний использовался частотомер, показания которого служили для определения относительного модуля упругости:

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

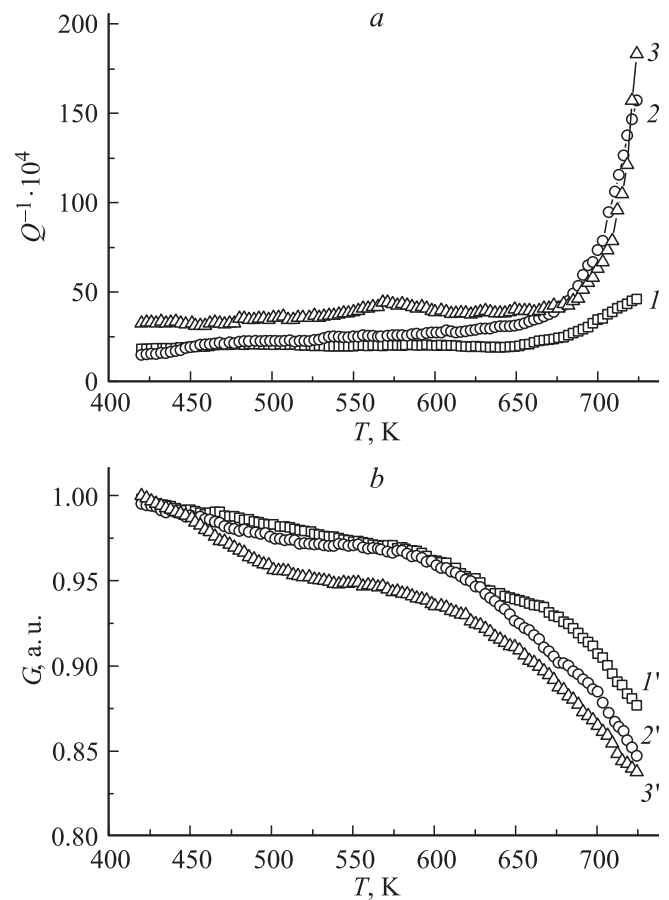
где  $f^2$  и  $f_0^2$  — квадрат частоты колебаний образца при текущей и начальной температуре  $T_0$  соответственно.

## Результаты и их обсуждение

Рассмотрим результаты исследования упругих и неупругих свойств, полученные для свежеприготовлен-



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $Q^{-1}$  (a) и  $G$  (b) нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  при различной концентрации металлической фазы  $x$ , ат.%. 1, 1' — 31; 2, 2' — 41; 3, 3' — 53.



**Рис. 3.** Температурные зависимости  $Q^{-1}$  (a) и  $G$  (b) нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  при различной концентрации металлической фазы  $x$ , ат.%. 1, 1' — 41; 2, 2' — 65; 3, 3' — 73.

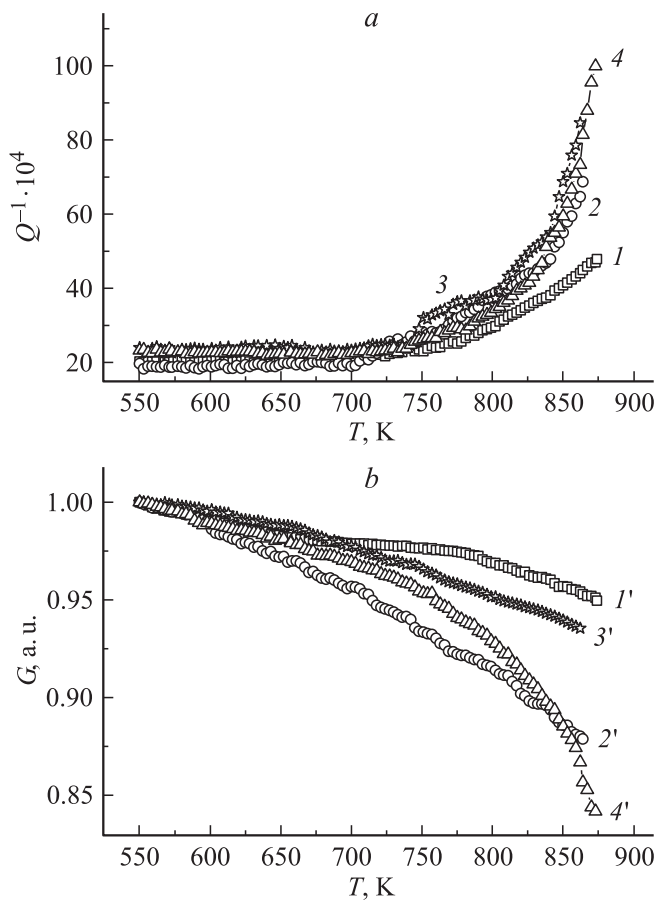
ных образцов гранулированных композиционных материалов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ,  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  и  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  в области температур 300–900 К.

На рис. 2–4 представлены температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  и модуля упругости  $G$  для нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ,  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  и  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ .

Как видно из графиков,  $Q^{-1}$  слабо изменяется в исследованном диапазоне температур вплоть до 650 К (кривые 1–3 на рис. 2–4, a), в независимости от концентрации металлической фазы. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается рост  $Q^{-1}$ , сопровождающийся интенсивным смягчением упругого модуля  $G$  (кривые 1'–3' на рис. 2–4, b) [5].

Для образцов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  с концентрацией металлической фазы  $x < 40$  ат.% рост  $Q^{-1}$  выше 650 К слабо выражен (кривая 1 на рис. 2, a) в отличие от образцов с  $x > 40$  ат.%, для которых на температурных зависимостях  $Q^{-1}$  выше 650 К наблюдается существенное возрастание  $Q^{-1}$  (кривые 2, 3 на рис. 2, a).

Для образцов  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  с концентрацией металлической фазы  $x < 45$  ат.% рост  $Q^{-1}$  выше 650 К слабо выражен (кривая 1 на рис. 3, a) в отличие от



**Рис. 4.** Температурные зависимости  $Q^{-1}$  (a) и  $G$  (b) нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  при различной концентрации металлической фазы  $x$ , at.%. 1, 1' — 24; 2, 2' — 32; 3, 3' — 62; 4, 4' — 76.

образцов с  $x > 45$  at.%, для которых на температурных зависимостях  $Q^{-1}$  выше 650 К наблюдается существенное возрастание  $Q^{-1}$  (кривые 2, 3 на рис. 3, a).

В случае образцов  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  с концентрацией металлической фазы  $x < 60$  at.% рост  $Q^{-1}$  выше 750 К выражен менее явно (кривые 1, 2 на рис. 4, a), чем для образцов с  $x > 60$  at.% (кривые 3, 4 на рис. 4, b) [6].

Для всех исследованных композитов росту механических потерь с повышением температуры соответствует интенсивное уменьшение  $G$  (кривые 1'–3' на рис. 2–4, b).

Экспериментально наблюдаемое возрастание внутреннего трения, называемое высокотемпературным фоном, в интервале температур 650–875 К удовлетворительно описывается уравнением [4]

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

Здесь  $Q_0^{-1}$  — постоянная,  $E_F$  — энергия активации высокотемпературного фона.

Отметим, что похожее поведение  $Q^{-1}(T)$  наблюдалось для аморфного металлического сплава  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$  [7].

Экспоненциальный рост  $Q^{-1}$  подтверждается линейной зависимостью  $\ln Q^{-1}(1/T)$ , показанной на рис. 5, a для образца  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ , на рис. 5, b для образца  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  и на рис. 5, c для образца  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ , угол наклона которой определяется энергией активации высокотемпературного фона внутреннего трения. Анализ экспериментальных результатов по исследованию спектров  $Q^{-1}$  показал, что экспоненциальный рост  $Q^{-1}$  можно представить в виде двух отрезков прямых на зависимости  $\ln Q^{-1}$  от  $(1/T)$  (рис. 5, a–c). Видно, что выше определенной температуры  $T_{\text{кр}}$  имеет место удвоение энергии активации  $E_F$ .

Сделанные оценки показали, что в интервале температур до  $T_{\text{кр}}$  на низкотемпературном участке энергия активации фона для нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  до порога перколяции ( $x < 40$  at.%)  $E_{F1} = 0.22 + 0.05$  eV, а выше  $T_{\text{кр}}$  на высокотемпературном участке энергия активации фона  $E_{F2} = 0.44 + 0.05$  eV. С увеличением концентрации металлической фазы  $x > 40$  at.% энергия активации фона  $Q^{-1}$  возрастает и составляет  $E_{F1} = 0.8 + 0.05$  eV на низкотемпературном и  $E_{F2} = 1.7 + 0.1$  eV на высокотемпературном участке для нанокompозита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{41}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{59}$ . При дальнейшем увеличении концентрации металлической фазы  $x$  энергия активации фона  $Q^{-1}$  незначительно возрастает и составляет для первого участка  $E_{F1} = 0.9 + 0.05$  eV и для второго участка  $E_{F2} = 1.9 + 0.1$  eV в случае нанокompозита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{53}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{47}$ .

Сопоставимые значения энергии активации фона  $Q^{-1}$  наблюдаются для нанокompозитов системы  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  и  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ .

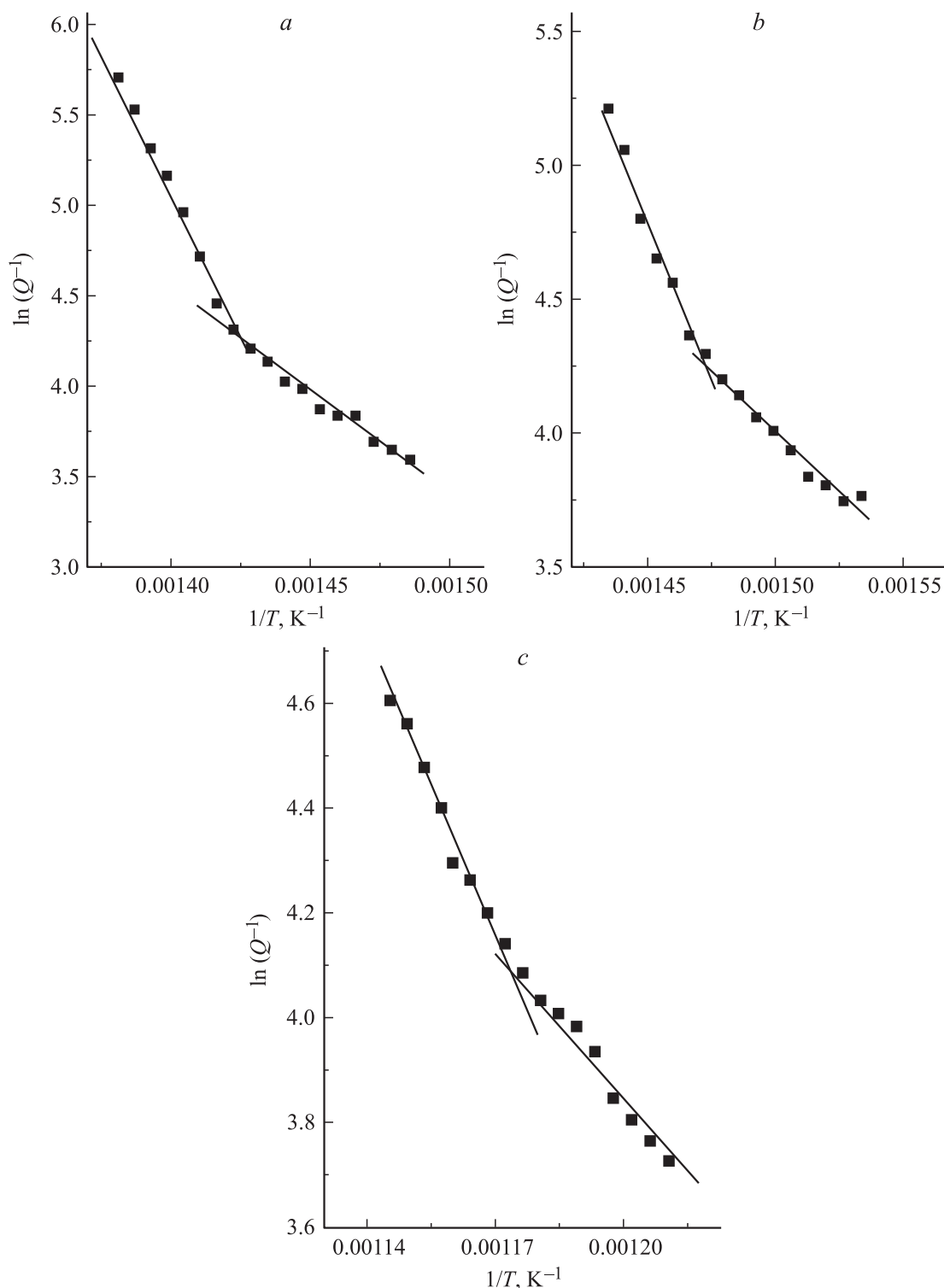
Если считать, что фон  $Q^{-1}$  обусловлен диффузией точечных дефектов, то для частот, когда дефекты за период колебаний успевают продиффундировать на всю толщину образца, имеем [4]

$$Q^{-1} \cong \frac{4GbD_0}{\omega kT} l^{-2} \exp\left(-\frac{E_v + E_m}{kT}\right). \quad (4)$$

В нашем случае для исследуемых нанокompозитов, когда размер гранул составляет несколько нанометров, на высокотемпературном участке за период колебаний точечные дефекты будут успевать мигрировать на всю толщину металлической гранулы ( $l > d$ ), тогда внутреннее трение будет пропорционально

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

Таким образом, обнаруженное в эксперименте удвоение энергии активации фона внутреннего трения при температурах выше  $T_{\text{кр}}$  уместно связать с увеличением диффузионной длины  $l$  и переходом от условия  $l < d$  к условию  $l > d$ , что естественно ожидать для наногранулированных систем. В этом случае значение энергии активации миграции точечных дефектов совпадает с величиной энергии активации фона внутреннего трения

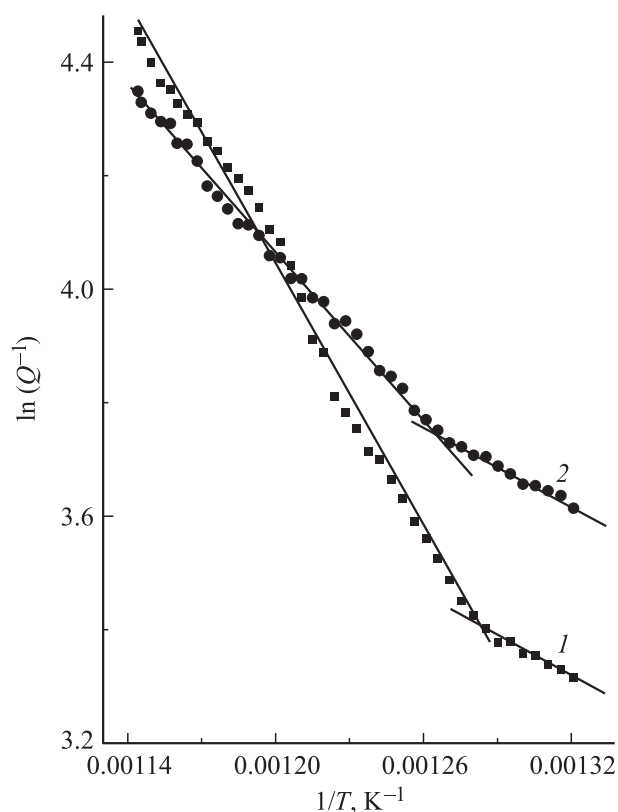


**Рис. 5.** Зависимости логарифма внутреннего трения от обратной температуры нанокompозитов: *a* —  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{53}(Al_2O_3)_{47}$ , *b* —  $Co_{75}(CaF_2)_{25}$  в  $Co_{76}(PZT)_{24}$ .

и в случае образцов  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{100-x}$  [5] превышает значение, полученное для аморфного металлического сплава  $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$  примерно в 2 раза [7].

Очевидно, что увеличение размеров металлических гранул должно привести к повышению температу-

ры  $T_{кр}$ . Действительно, укрупнение размеров гранул вследствие их частичного слияния в ходе термообработки ( $T_{отж} \approx 875$  К) привело к повышению температуры  $T_{кр}$ , что проиллюстрировано на примере композита  $Co_{61}(PZT)_{39}$  (рис. 6).



**Рис. 6.** Зависимости логарифма внутреннего трения от обратной температуры для композита  $\text{Co}_{61}(\text{PZT})_{39}$ . Кривая 1 получена для свежеприготовленного образца. Кривая 2 — после термообработки образца при 875 К.

- [3] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
- [4] Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.
- [5] Тарасов Д.П., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 11. С 12–18.
- [6] Тарасов Д.П., Калинин Ю.Е., Коротков Л.Н., Ситников А.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 1. С. 90–97.
- [7] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 2. С. 536–545.

## Заключение

Таким образом, проанализировав экспериментальные данные по исследованию высокотемпературного фона внутреннего трения в свежеприготовленных образцах гранулированных нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ,  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  и  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ , можно сделать следующий вывод:

экспоненциальный рост внутреннего трения, наблюдаемый для композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  (в области температур 650–730 К),  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$  (в области температур 650–730 К) и  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  (в области температур 700–875 К), имеет одну физическую природу и обусловлен термически активированной миграцией точечных дефектов в металлических включениях в условиях ограниченной геометрии.

## Список литературы

- [1] Stognei O.V., Kalinin Yu.E., Zolotukhin I.V., Shtnikov 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. // Известия РАН. Сер. Физическая. 2005. Т. 69. Вып. 8. С. 1195–1199.