

05

Аномалии упругих и неупругих свойств композитов ферромагнетик—сегнетоэлектрик

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

Воронежский государственный технический университет

E-mail: demetriys@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2008 г.

Методом ионно-лучевого распыления получены образцы композиционных материалов системы $\text{Co}_x(\text{PZT})_{1-x}$ ($x = 0.23-0.79$), имеющие неравновесную наногранулированную структуру (размеры зерна ~ 3 nm). Исследования упругих и неупругих свойств, проведенные в интервале температур 300–900 K, выявили значительное увеличение механических потерь (Q^{-1}) выше 750 K, обусловленное термически активированной миграцией точечных дефектов. В образцах, подвергшихся термической обработке, отмечено укрупнение зерен и возникновение сегнетоэлектрического состояния в диэлектрической матрице. На температурных зависимостях Q^{-1} , полученных для отожженных образцов, наблюдаются максимумы, один из которых обусловлен взаимодействием доменных границ с дефектами решетки, а второй — движением межфазных границ в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

PACS: 62.40.+i, 81.40.Jj

Гранулированные композиты ферромагнитных наночастиц в диэлектрической матрице обладают рядом физических свойств, отличающих их от обычных материалов. Они обладают гигантским магнитосопротивлением [1], хорошими магнитными характеристиками в ВЧ- и СВЧ-диапазонах [2], возможностью широкого изменения величины удельного электрического сопротивления [3].

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 $\text{Co}_x(\text{PZT})_{1-x}$.

Металлической компонентой исследуемой системы является металл Co, испытывающий переход в ферромагнитную фазу ниже 1394 К. Диэлектрическую матрицу формировали на основе известного сегнетоэлектрического соединения PbZrTiO_3 [4], в котором переход в полярную фазу реализуется около 573 К.

Нанокompозиты $\text{Co}_x(\text{PZT})_{1-x}$ были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени на подложку из ситалла. Мишень представляла собой пластину из кобальта размером $280 \times 80 \times 10$ мм, на поверхности которой были укреплены навески керамики PZT размером $80 \times 10 \times 2$ мм. 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 72 at.% металлической фазы в зависимости от взаимного расположения подложки и мишени.

Структура пленки исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6380. Микрофотография ее поверхности представлена на рис. 1. Видно, что полученная структура является наногранулированной с размерами гранул ~ 3 нм. Состав композита определялся электронно-зондовым рентгеновским микроанализом.

Образцы для измерения внутреннего трения и упругого модуля представляли собой пластины из ситалла с напыленным на поверхность нанокompозиционным материалом. Образцы имели прямоугольную форму размером $5 \times 18 \times 0.4$ мм. Измерения температурных зависимостей упругого модуля (G) и внутреннего трения (Q^{-1}) проводили методом затухания изгибных колебаний [5] на частоте около 20 Hz в интервале температур от 300 до 900 К при скорости нагрева 3 K/min. Внутреннее трение композита определялось как разность полного Q^{-1} пленки-подложки и Q^{-1} подложки. Погрешность определения Q^{-1} к G не превышала 3 и 1% соответственно.

Для определения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (T_C) в композитах с концентрацией кобальта $x \leq 0.5$ дополнительно осуществляли измерения температурных зависимостей электрической емкости (C) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$). В ходе эксперимента образцы зажимали между электродами с размерами 5×7 мм. Один из электродов прикладывали со стороны пленки, а

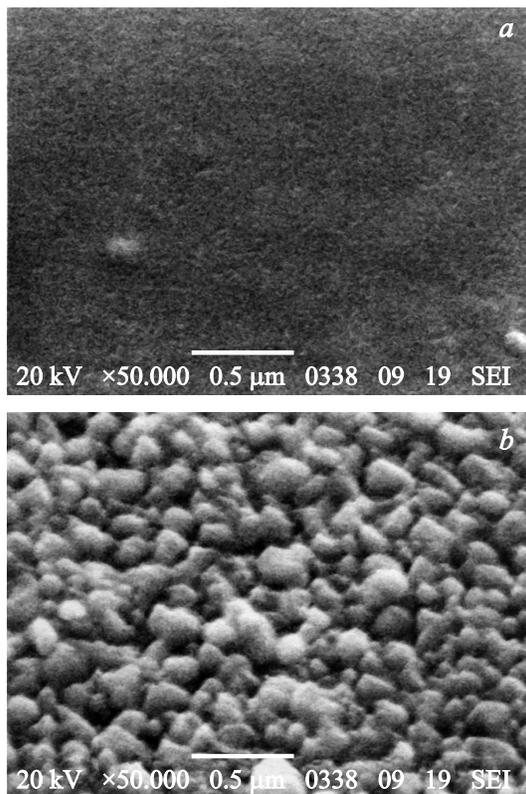


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца $\text{Co}_{0.54}\text{PZT}_{0.46}$: *a* — до отжига, *b* — после отжига при 923 К.

другой со стороны ситалловой подложки. Измерения проводили в ходе нагрева образца на частоте 1 kHz.

Исследования температурных зависимостей электрической емкости, проведенные с использованием свежеприготовленных образцов, не выявили каких-либо аномалий диэлектрического отклика, характерных для сегнетоэлектрического фазового перехода в области температур, доступных в эксперименте.

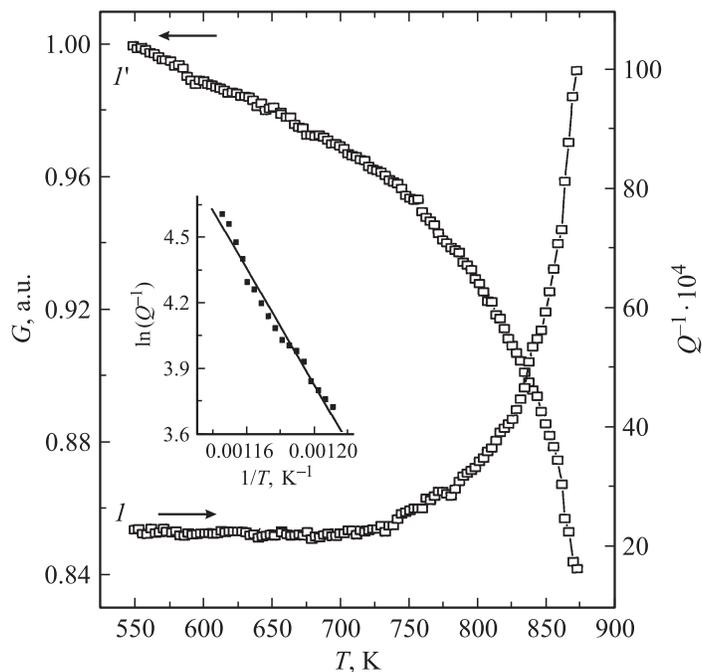


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения (I) и модуля упругости (I') образца $\text{Co}_{0.77}\text{PZT}_{0.23}$; вставка — зависимость логарифма внутреннего трения от обратной температуры образца.

Изучение температурных зависимостей упругого модуля и внутреннего трения привело к обнаружению монотонного уменьшения G , сопровождающегося ростом механических потерь с повышением температуры (рис. 2). При температурах выше ≈ 750 К зависимость $Q^{-1}(T)$ следует закону [6]:

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

где Q_0^{-1} — постоянная, E — энергия активации высокотемпературного фона, k — постоянная Больцмана. Это подтверждается линейной зависимостью $\ln Q^{-1}(1/T)$ (вставка на рис. 2). Можно предположить, что

экспоненциальный рост Q^{-1} обусловлен термически активированной миграцией точечных дефектов [7].

Обнаружено, что энергия активации фона Q^{-1} незначительно возрастает по мере увеличения объема металлической фракции от 0.8 до 1.1 eV.

Термический отжиг исследуемых образцов, проведенный на воздухе при температуре 923 К в течение 2 h, привел к заметному увеличению размеров зерен (рис. 1, *b*) до величины ≈ 100 nm. Структурная перестройка обусловила возникновение сегнетоэлектрического состояния в диэлектрической матрице композита. Об этом свидетельствует наличие отчетливого пика на температурной зависимости электрической емкости образца (вставка на рис. 3), наблюдаемого в точке перехода из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую.

Отметим, что сегнетоэлектрический фазовый переход в исследуемом материале реализуется при той же температуре, что и в номинально чистых образцах PZT [4].

Температурные зависимости упругого модуля и внутреннего трения, полученные для образцов, подвергшихся термической обработке, характеризуются наличием аномалий в окрестностях T_C . На зависимостях $G(T)$ вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается характерный минимум, которому соответствует максимум Q^{-1} (рис. 3). Данные аномалии особенно отчетливо проявляются в случае образцов с высокой концентрацией PZT. По мере увеличения объема металлической фракции из величина уменьшается.

Можно предположить, что природа обнаруженного максимума Q^{-1} та же, что в объемных образцах керамики PZT. Действительно, в работах [8] пик внутреннего трения, регистрируемый при сегнетоэлектрическом фазовом переходе первого рода, связывается с движением зародышей полярной фазы в неполярной матрице. В рамках низкочастотного флуктуационного механизма внутреннего трения, учитывающего такое движение, было получено следующее выражение для пика внутреннего трения [8]:

$$Q_m^{-1} = \frac{2\pi G\beta x_s^2 dT/dt}{kT_m\omega} \frac{1}{\Delta T}, \quad (2)$$

где $4Q_m^{-1}$ — высота пика; ΔT — полуширина пика, T_m — температура пика внутреннего трения, β — объем критического зародыша; x_s — скачок спонтанной деформации в точке фазового перехода; $\omega = 2\pi f$

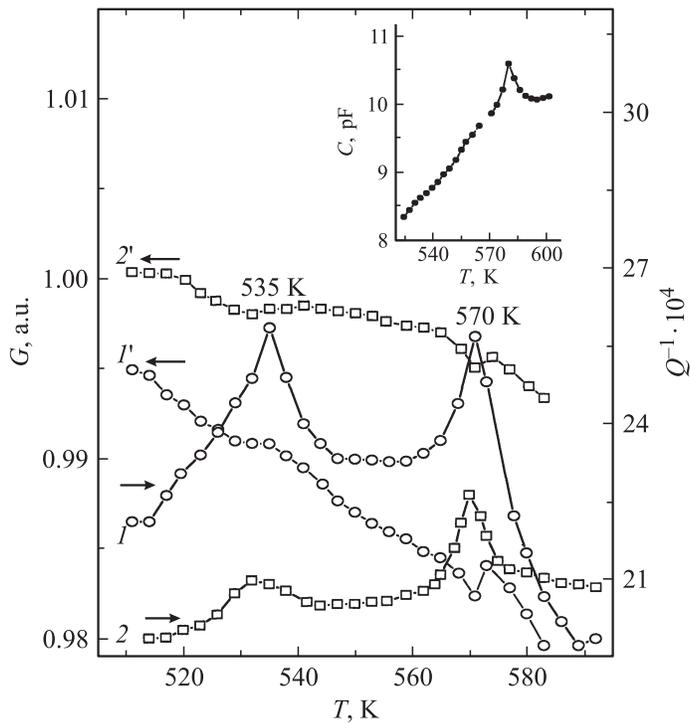


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения (I , 2) и модуля упругости (I' , $2'$) образцов $\text{Co}_x(\text{PZT})_{1-x}$ при различной концентрации металлической фазы x , ат.%; 1 — 0.24, 2 — 0.58; вставка — температурная зависимость электрической емкости образца $\text{C}_{0.24}\text{PZT}_{0.76}$.

(f — частота механических колебаний образца при температуре T_m); dT/dt — скорость изменения температуры.

Согласно формуле (2), высота пика Q^{-1} линейно возрастает с повышением скорости нагрева образца dT/dt , что в действительности имеет место.

Подставив найденные из эксперимента значения Q_m^{-1} , ΔT , G , T_m и приняв объем критического зародыша $\beta \approx 10^{-25} \text{ m}^3$, найдем величину скачка спонтанной деформации $x_s \approx 1.7 \cdot 10^{-2}$. Полученное значение x_s

близко по порядку величины к скачку спонтанной деформации в объемных образцах PZT [9].

Ниже T_C , в окрестностях 530 К (рис. 3, *b*) наблюдается еще один максимум внутреннего трения, который отсутствовал в свежеприготовленных образцах. Аналогичный максимум Q^{-1} около 515 К был обнаружен ранее для некоторых керамик цирконата-титаната свинца [10]. В рамках [11,12] показано, что он обусловлен взаимодействием доменных границ с вакансиями атомов свинца. Данное обстоятельство указывает на то, что в композитах с небольшим объемом металлической фазы при температурах ниже T_C возникает доменная структура.

Таким образом, проведенные исследования показали, что полученные материалы в исходном состоянии представляют собой наногранулированные системы с размерами гранул около 3 нм. Термический отжиг приводит к формированию поликристаллической структуры матрицы с размерами зерен около 100 нм. В случае составов $Co_x(PZT)_{1-x}$ с концентрацией $x \leq 0.5$ в композиционном материале ниже температуры Кюри реализуется сегнетоэлектрическое состояние. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода приблизительно совпадает с температурой Кюри в керамике PZT такого же состава. Это позволяет предположить, что после проведения термического отжига атомы Со не образовали твердый раствор с материалом матрицы, а сегрегировались вне зерен.

Наличие пика внутреннего трения ниже T_C , аналогично тому, что наблюдается в некоторых керамиках PZT вследствие взаимодействия доменных границ с дефектами решетки, позволяет предполагать наличие доменной структуры в исследуемых объектах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант N 08-02-01089).

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] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
- [5] Калинин Ю.Г., Ситников А.В., Тарасов Д.П. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 11. С. 12–18.
- [6] Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.
- [7] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. // ФТТ. 1995. Т. 37. В. 2. С. 536–545.
- [8] Gridnev S.A. // Ferroelectrics. 1990. V. 112. P. 107–127.
- [9] Гриднев С.А. Механизм внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках. Дис... докт. физ.-мат.наук. Воронеж, 1983. 352 с.
- [10] Павлов В.С., Турков С.А., Бессонова Э.Н. Влияние концентрации точечных дефектов на внутреннее трение поликристаллического цирконата — титаната свинца. М.: Наука, 1972. С. 151–156.
- [11] Постников В.С., Гриднев С.А. и др. // ФТТ. 1968. Т. 10. В. 6. 1599 с.
- [12] Постников В.С., Павлов В.С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1967. Т. 11. 1845 с.