

06

Механизмы внутреннего трения в композите $x\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода

© А.В. Калгин, С.А. Гриднев, О.А. Караева

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: kalgin_alexandr@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2015 г.)

На частоте 30 Hz вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода изучено внутреннее трение в смесевых магнитоэлектрических композитах $x\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ с $x = 0.1, 0.2$ и 0.4 , полученных по керамической технологии. Разделены вклады во внутреннее трение, связанные с кинетикой фазового перехода и взаимодействием доменных границ с точечными дефектами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках госзадания на НИР университету на 2015 г. и РФФИ (грант № 13-02-00663).

1. Введение

Композиты феррит–сегнетоэлектрик благодаря тому, что они одновременно обладают физическими свойствами исходных компонентов [1] и свойствами, обусловленными взаимодействием магнитной и электрической подсистем через упругие деформации [2], являются привлекательными объектами для фундаментальных научных исследований и перспективными материалами для практических разработок [3].

Одним из наиболее простых способов получения композитов феррит–сегнетоэлектрик является их изготовление путем высокотемпературного спекания смесей из ферритовых и сегнетоэлектрических порошков по керамической технологии [4]. Однако взаимное легирование компонентов, происходящее в процессе высокотемпературного спекания исходных порошков, негативно влияет на физические свойства композитов [5], причем сильнее всего это влияние проявляется вблизи температур магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов, где структуры композитов лабильны и легко перестраиваются под действием внешних воздействий. Поэтому при изучении смесевых магнитоэлектрических композитов вблизи температур фазовых переходов (ФП) часто используется метод внутреннего трения, который обладает высокой структурной чувствительностью и информативностью. Вместе с тем, несмотря на то что изучение внутреннего трения в смесевых композитах феррит–сегнетоэлектрик проводилось в ряде работ [6–8], до сих пор внутреннее трение в таких композитах изучалось в килогерцевом диапазоне частот, а его механизмы вблизи магнитной и сегнетоэлектрической точек Кюри не обсуждались.

В связи с этим цель настоящей работы состоит в выявлении механизмов низкочастотного внутреннего трения в смесевых композитах на основе феррита $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и сегнетоэлектрика $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$

вблизи температур магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов.

2. Методика измерений и образцы

Смесевые композиты $x\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (далее $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$) с $x = 0.1, 0.2$ и 0.4 без добавок и с добавками оксида железа Fe_2O_3 в количестве 1, 3 и 5 mass% были получены по стандартной керамической технологии [4]. Из смесей промышленных порошков феррита MZF, сегнетоэлектрика PZT и оксида железа Fe_2O_3 , взятых в заданном стехиометрическом соотношении, по методу холодного прессования формовались заготовки в виде дисков толщиной 5 mm и диаметром 20 mm. Давление прессования составляло 50 kg/cm². Спекание спрессованных керамических заготовок с $x = 0.1, 0.2$ и 0.4 проводилось в атмосфере воздуха в течение 5 h при температурах 1383, 1393 и 1423 K соответственно. Охлаждение осуществлялось в режиме выключенной печи. Для компенсации потерь легко испаряющейся окиси свинца при спекании заготовок из смеси порошков феррита и сегнетоэлектрика вводились небольшие добавки (до 3 mass%) оксида свинца. Из спеченных заготовок вырезались образцы размером 12 × 2 × 2 mm для механических измерений и образцы в форме тонких цилиндров с длиной 20 mm и диаметром поперечного сечения 2 mm для магнитных измерений. Для рентгеновских и тепловых измерений использовались образцы в виде порошков синтезированного материала.

Рентгеноструктурные исследования, выполненные на дифрактометре ДРОН-3 с использованием FeK_α -излучения и Ni-фильтра, выявили наличие в полученных композитах только двух компонентов: сегнетоэлектрического со структурой перовскита и ферритового со структурой шпинели. Рентгеновские дифрактограммы

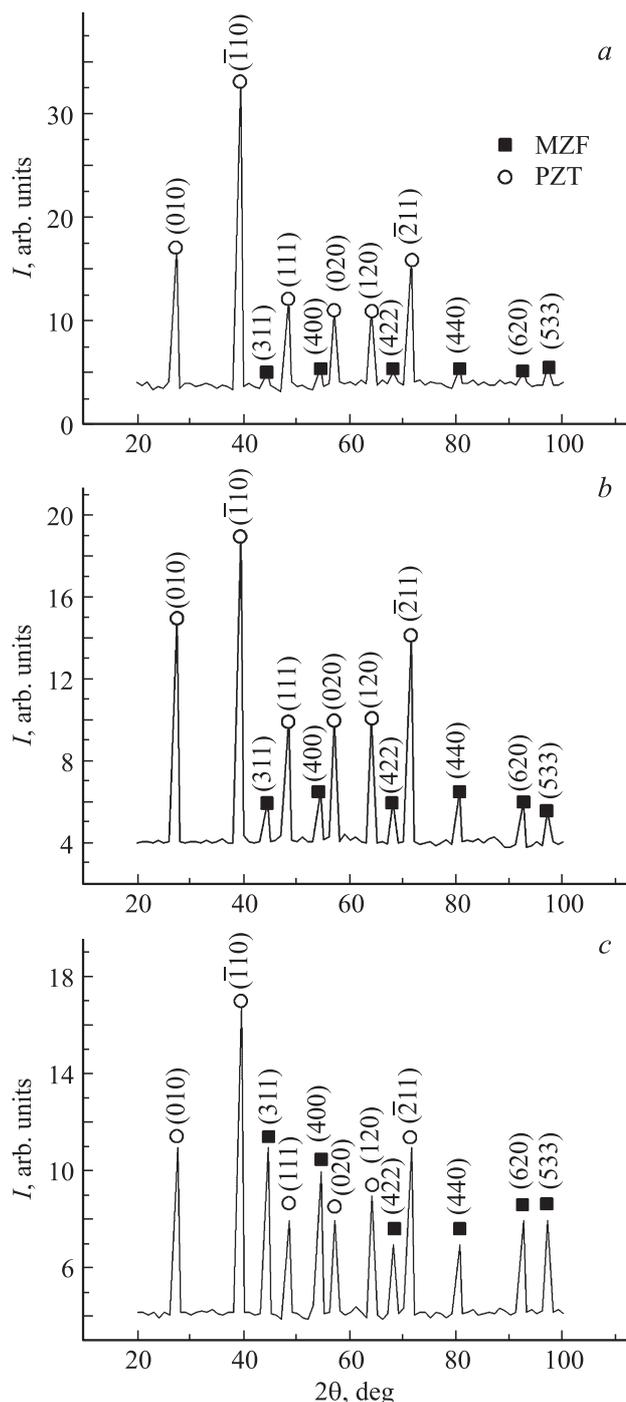


Рис. 1. Рентгенограммы для смешанных магнитоэлектрических композитов $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0.1$ (a), 0.2 (b) и 0.4 (c).

для композитов $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0.1, 0.2$ и 0.4 при комнатной температуре представлены на рис. 1.

Можно видеть, что увеличение содержания MZF в композиционном материале приводит к увеличению интенсивности рефлексов для MZF и уменьшению интенсивности рефлексов, соответствующих PZT.

По интенсивностям рентгеновских рефлексов, соответствующих MZF и PZT, было рассчитано соотношение

входящих в композит компонентов. Для расчета было использовано следующее выражение:

$$x = I_{\text{ferrit}} / (I_{\text{ferroel}} + I_{\text{ferrit}}), \quad (1)$$

где I_{ferrit} и I_{ferroel} — максимальные по интенсивности рефлексы, отвечающие ферритовому и сегнетоэлектрическому компонентам композита.

Рассчитанные по рентгеновским рефлексам значения x в композитах $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0.1, 0.2$ и 0.4 составляют $0.11, 0.21$ и 0.39 и приблизительно равны аналогичным значениям, которые использовались при расчете шихты для синтеза.

Приведенные на рис. 2 микрофотографии в растровом электронном микроскопе РЭМ Quanta 2003D подтверждают наличие в композитах только двух компонентов (светло-серые области соответствуют PZT, темно-серые — MZF).

Измерения внутреннего трения Q^{-1} в композитах проводились с помощью крутильного маятника на частоте 30 Hz при скоростях нагрева $2, 3, 4$ и 5 K/min в диапазоне температур от комнатной до 650 K . Регулировка и контроль температуры осуществлялись с помощью хромель-алюмелевой термопары с погрешностью измерений не более $\pm 0.5\text{ K}$.

Магнитная восприимчивость композитов в интервале температур $150-540\text{ K}$ при нагревании со скоростью 2 K/min была исследована на автоматизированной установке модуляционным методом с частотой и амплитудой модуляции магнитного поля 80 kHz и 0.5 Oe соответственно.

Тепловые свойства композитов изучались методом дифференциального термического анализа в режиме нагрева со скоростью 5 K/min в диапазоне температур от 292 до 710 K .

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости внутреннего трения для композитов $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0, 0.1, 0.2$ и 0.4 в окрестностях температур магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов показаны на рис. 3.

На зависимостях $Q^{-1}(T)$ наблюдается пик, максимум которого приходится на $565, 538, 528$ и 514 K для образцов с $x = 0, 0.1, 0.2$ и 0.4 соответственно. Наблюдаемому пику соответствует резкий рост модуля упругости G с температурой (рис. 4), что позволяет связать его со структурным ФП, а не с релаксационными процессами, для которых характерно ступенчатое уменьшение G с ростом температуры.

ФП является сегнетоэлектрическим, так как он происходит в композитах при температурах T_C , соответствующих точкам перегиба на зависимостях $G(T)$, которые близки к температуре тетрагонально-кубического сегнетоэлектрического фазового перехода (СФП) в PZT [9] и далеки от температур магнитного ФП в MZF [10] и композитах (рис. 5).

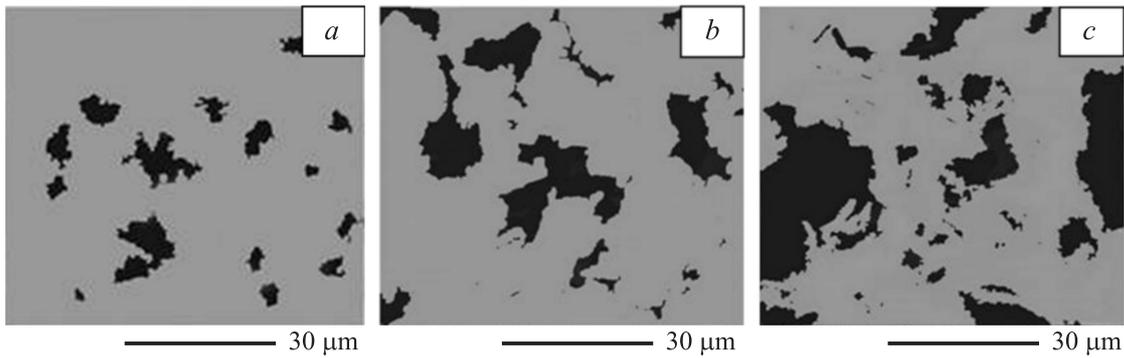


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей образцов композитов $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0.1$ (a), 0.2 (b) и 0.4 (c) после их полировки до зеркального блеска с использованием специальной полировальной пасты ГОИ.

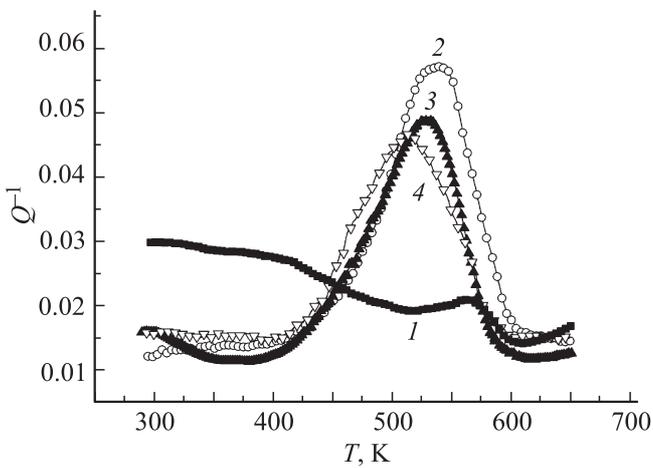


Рис. 3. Зависимости Q^{-1} от T для композитов $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.4 (4) при скорости нагревания 2 K/min .

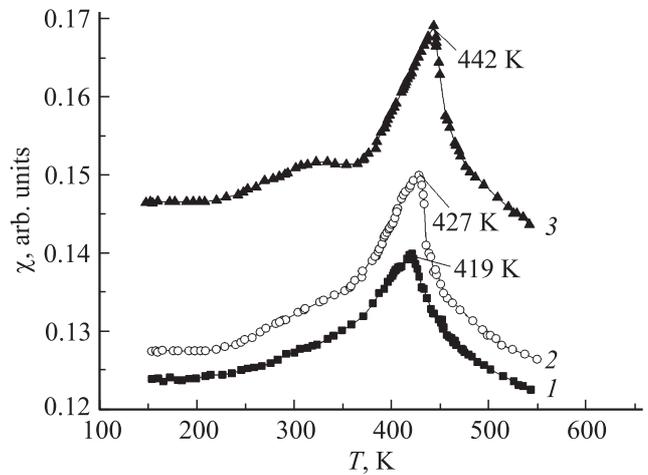


Рис. 5. Зависимости магнитной восприимчивости χ от T для композитов $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0.1$ (1), 0.2 (2) и 0.4 (3) при скорости нагревания 2 K/min .

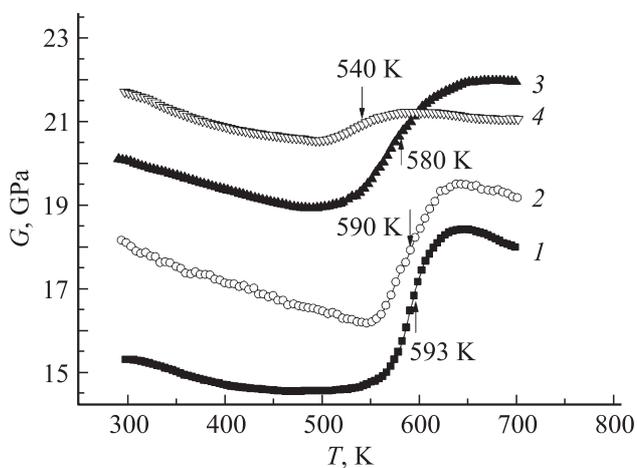


Рис. 4. Зависимости G от T для композитов $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.4 (4) при скорости нагревания 2 K/min .

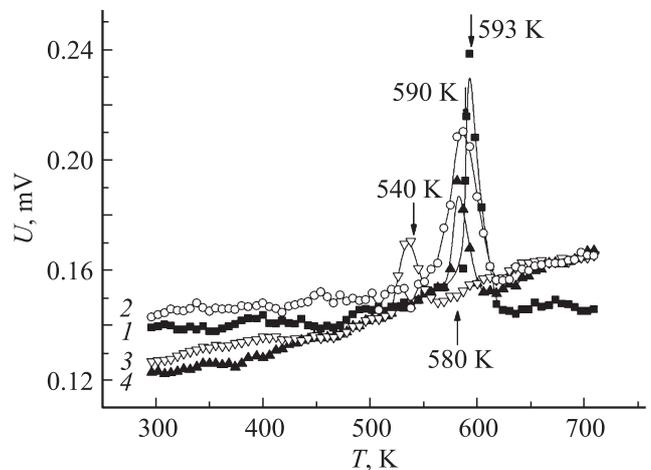


Рис. 6. Температурные зависимости сигнала дифференциального термического анализа для композитов с $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.4 (4) при скорости нагревания 5 K/min .

Из рис. 4 и 5 можно видеть, что для композитов с $x = 0.1, 0.2$ и 0.4 температура сегнетоэлектрического ФП составляет 590, 580 и 540 К соответственно, а температура магнитного ФП принимает значения 419, 427 и 442 К соответственно. Уменьшение температуры СФП с ростом x в композите обусловлено замещениями атомов Ti в решетке PZT атомами Fe из решетки MZF, в то время как понижение температуры магнитного ФП с уменьшением x в композите связано с замещениями атомов Mn, Zn и Fe в решетке шпинели MZF атомами Pb или Zr из решетки PZT [5]. Тогда атомы Fe можно считать точечными дефектами в решетке PZT, а атомы Pb и Zr — точечными дефектами в решетке MZF.

Дифференциальный термический анализ (рис. 6) подтверждает, что пики Q^{-1} на рис. 3 связаны с СФП в композитах, сопровождающимся тепловым эффектом, так как PZT претерпевает СФП первого рода.

Обращает на себя внимание отсутствие пика Q^{-1} вблизи температуры магнитного ФП (473 К) на кривых 1–4 (рис. 3), что связано, как показал эксперимент, с существенной малостью (примерно на порядок) пика Q^{-1} даже для чистого MZF по сравнению с пиком Q^{-1} для композиционных составов. Поэтому далее остановимся подробнее на вопросах, касающихся возможных физических процессов, ответственных за пик Q^{-1} , наблюдаемый в композитах $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ в окрестности температуры СФП первого рода.

Поскольку ФП первого рода в твердых телах происходит путем флуктуационного возникновения зародышей новой фазы и последующего разрастания зародышей закритического размера, т.е. в результате движения фазовой границы через систему хаотически расположенных стопоров (точечных дефектов), внутреннее трение в твердых телах в окрестности температуры ФП первого рода на низких частотах механических колебаний (порядка нескольких герц) в значительной степени может быть обусловлено флуктуационным механизмом потерь. Если полагать, что внутреннее трение в композитах $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ вблизи температуры СФП первого рода обусловлено флуктуационным механизмом потерь [11], то для достаточно малых амплитуд колебаний образца композита выражение для пика внутреннего трения имеет вид

$$Q_m^{-1} = \frac{Ga^2V}{kT_m} \frac{\dot{m}}{\omega}, \quad (2)$$

где G — сдвиговой модуль упругости; a — спонтанная деформация; V — эффективное значение объема зародыша новой фазы, вносящего наибольший вклад во внутреннее трение; $\dot{m} \sim b$ — скорость фазового превращения, т.е. относительное количество вещества, претерпевающее фазовый переход за единицу времени; b — скорость изменения температуры; k — постоянная Больцмана; T_m — температура, соответствующая максимальному значению внутреннего трения на зависимости $Q^{-1}(T)$; ω — угловая частота колебаний маятника.

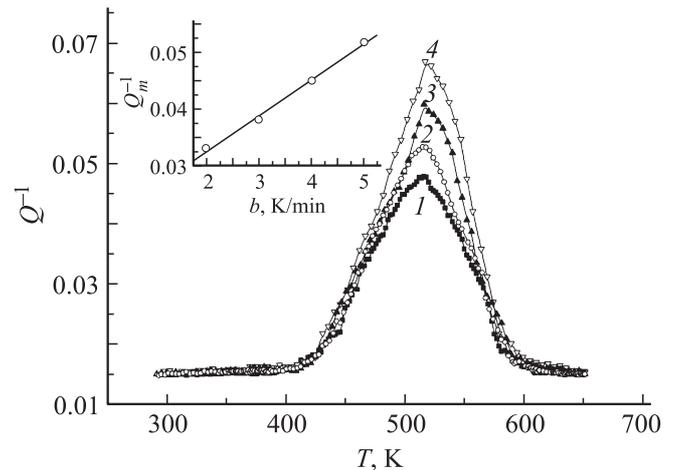


Рис. 7. Температурные зависимости Q^{-1} для композита $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0.4$ при скоростях нагревания 2 (1), 3 (2), 4 (3) и 5 К/мин (4). На вставке — зависимость Q_m^{-1} от b для композита $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ с $x = 0.4$. Q_m^{-1} — внутреннее трение в пике $Q^{-1}(T)$.

Как следует из формулы (2), внутреннее трение в пике $Q^{-1}(T)$ должно быть при прочих равных условиях прямо пропорционально скорости нагревания образца b . Такая же зависимость была обнаружена и в эксперименте (рис. 7).

Следовательно, флуктуационный механизм потерь вносит вклад во внутреннее трение в композитах вблизи температуры СФП первого рода.

В пользу флуктуационного механизма также свидетельствует тот факт, что для изученных композитов значения Q_m^{-1} , найденные из эксперимента, и значения Q_m^{-1} , рассчитанные по формуле (2), совпадают по порядку величины. Так, для композита с $x = 0.4$ расчет Q_m^{-1} по формуле (2) на основе экспериментальных данных $G = 20.7$ ГПа, $a_2 = 0.04$, $\Delta T = 99$ К (ширина пика Q^{-1}), $b = 2$ К/мин, $\dot{m} = b/\Delta T = 3.4 \cdot 10^{-4}$ с $^{-2}$, $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $T_m = 514$ К, $\omega = 30 \cdot 2\pi$ [с $^{-1}$] и $V = 10^{-23}$ м 3 [12] дает значение 0.08, удовлетворительно согласующееся с экспериментально измеренной величиной 0.033.

Отметим, что величина a определялась как отношение смещения сегнетоактивных катионов элементарной ячейки пьезоэлектрика Δz , определяемого из эмпирического уравнения Абрахамса для перовскитов $T_c = (2 + 0.09) \cdot 10^4 \Delta z^2$ [13], к размеру элементарной кубической ячейки выше сегнетоэлектрической точки Кюри (4.028 Å).

Оценки показывают, что действительно внутреннее трение в композите $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ вблизи температур СФП первого рода непосредственно связано с кинетикой превращения вещества из одного фазового состояния в другое, а не с выравниванием температуры по объему образца композита вследствие его теплопроводности.

Существование перепада температур вдоль толщины образца должно приводить к запаздыванию фазового превращения во внутренних слоях образца по отношению к внешним слоям. Величина запаздывания оценивалась с помощью следующего выражения:

$$\Delta T_{ret} = \frac{1}{2} \frac{b(1/2)^2}{\chi}, \quad (3)$$

где b — скорость нагревания образца, t — толщина образца, $\chi = \frac{\lambda}{\rho C}$ — температуропроводность, λ — теплопроводность, ρ — плотность вещества, C — теплоемкость.

Подставив в формулу (3) литературные данные для цирконата-титаната свинца $C = 110 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ при 300 K [14] и $\lambda = 1.775 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ при 300 K [15], а также экспериментальные данные $b = 0.03 \text{ K/s}$, $t/2 = 10^{-3} \text{ m}$ и $\rho = 7100 \text{ kg/m}^3$, получим $\Delta T_{ret} = 6.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}$. Сопоставив эту величину с шириной пика $Q^{-1}(T)$ для PZT (рис. 3), составляющей 99 K , убеждаемся, что форма и параметры пика $Q^{-1}(T)$ практически не определяются перепадом температур по толщине образца.

Флуктуационный механизм потерь в композитах $xMZF-(1-x)PZT$ подробно обсуждался в работе [16], поэтому на нем останавливаться не будем.

Однако флуктуационный механизм не является единственным механизмом, вносящим вклад в пик $Q^{-1}(T)$, поскольку при $b = 0$ внутреннее трение Q_m^{-1} не обращается в нуль, а принимает некоторое значение, т.е. имеет место некое „остаточное“ внутреннее трение Q_{res}^{-1} (рис. 8).

Об этом же свидетельствуют результаты измерений Q_m^{-1} в композитах, образцы которых достаточно длительное время изотермически выдерживались при температуре пика $Q^{-1}(T)$ (рис. 9), что позволяло исключить эффекты, связанные с флуктуационным заро-

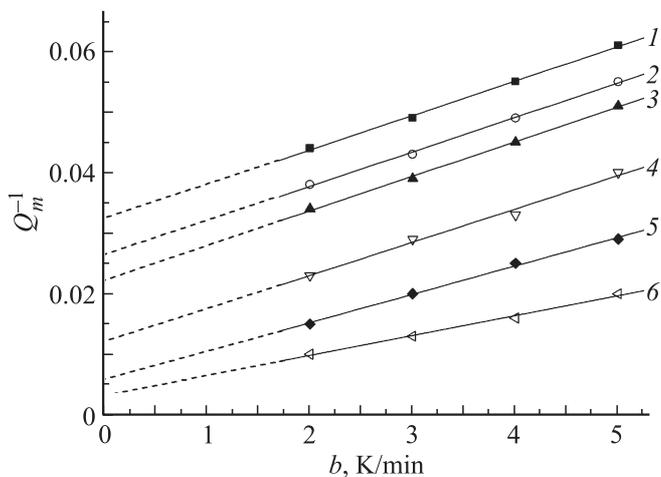


Рис. 8. Зависимости Q_m^{-1} от b для композитов $xMZF-(1-x)PZT$ с $x = 0.1$ (1), 0.2 (2) и 0.4 (3), а также для композита с $x = 0.4$, дополнительно легированного Fe_2O_3 с массовой долей 1 (4), 3 (5) и 5 mass% (6).

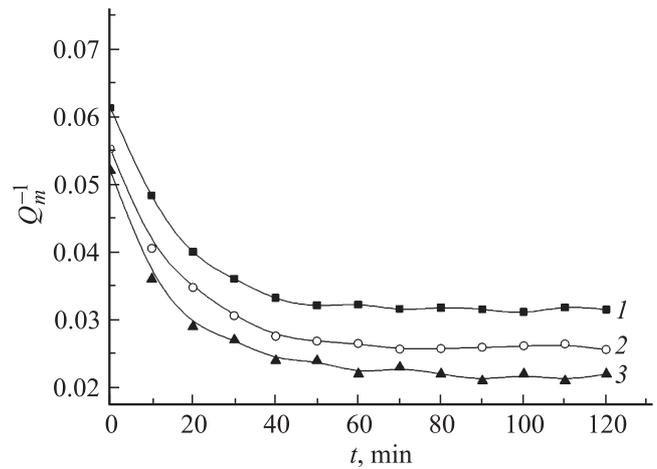


Рис. 9. Зависимости Q_m^{-1} от времени выдержки при температурах максимума $Q^{-1}(T)$ для композитов $xMZF-(1-x)PZT$ с $x = 0.1$ (1), 0.2 (2) и 0.4 (3).

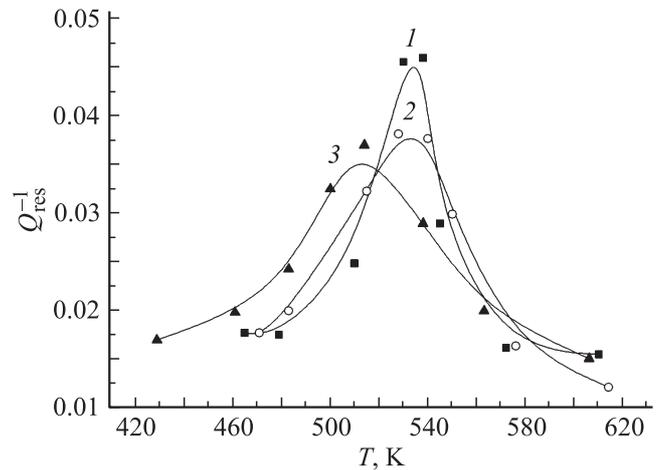


Рис. 10. Температурные зависимости „остаточного“ внутреннего трения для композитов $xMZF-(1-x)PZT$ с $x = 0.1$ (1), 0.2 (2) и 0.4 (3), образцы которых изотермически выдерживались при каждой температуре вблизи T_c в течение 90 min.

дышеобразованием в сегнетоэлектрическом компоненте композита.

Видно, что в результате изотермической выдержки Q_m^{-1} в композитах с $x = 0.1, 0.2$ и 0.4 сначала в течение 60 min заметно уменьшается, а затем в последующие 60 min практически не изменяется и соответствует Q_{res}^{-1} , которое остается, когда флуктуационный механизм внутреннего трения исключен.

Если измерения внутреннего трения проводить в каждой точке в окрестности температуры ФП после длительной изотермической выдержки образцов композитов, то можно получить „остаточный“ пик $Q_{res}^{-1}(T)$. На рис. 9 показано, что для получения Q_{res}^{-1} образцы композитов достаточно изотермически выдерживать 90 min. Зависимости $Q_{res}^{-1}(T)$ для композитов приведены на рис. 10.

Другим вкладом в пик $Q^{-1}(T)$ может быть доменный механизм, в соответствии с которым доменные стенки в PZT, перемещающиеся под действием приложенного механического напряжения, стопорятся точечными дефектами сильнее, когда содержание ферритового компонента в композите увеличивается. Это приводит к понижению потерь механической энергии и соответственно к уменьшению Q_{res}^{-1} .

Для проверки предположения о том, что именно доменный механизм вносит вклад в „остаточное“ внутреннее трение, были проведены измерения $Q^{-1}(b)$ на образцах композитов с $x = 0.4$, содержащих различные по массе добавки Fe_2O_3 (рис. 8). Выбор добавки Fe_2O_3 обусловлен тем, что при спекании композитов $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ происходит замещение атомов Ti структуры перовскита атомами Fe структуры шпинели. Как следует из рис. 8, с увеличением массовой доли Fe_2O_3 (с ростом в PZT концентрации точечных дефектов) „остаточное“ внутреннее трение уменьшается, что качественно согласуется с доменным механизмом.

Поскольку при изотермических условиях измеряется „остаточное“ внутреннее трение, связанное с взаимодействием доменных стенок в PZT с точечными дефектами, для объяснения пиков $Q_{\text{res}}^{-1}(T)$ для композитов $x\text{MZF}-(1-x)\text{PZT}$ разного состава вблизи T_C использовались следующие соображения. Диссипация механической энергии колебаний возникает из-за отрыва доменных стенок от точечных дефектов. По мере роста температуры происходит увеличение подвижности доменных стенок, что сопровождается возрастанием „остаточного“ внутреннего трения. По мере приближения к T_C число доменных стенок уменьшается и их вклад в Q_{res}^{-1} снижается, т.е. $Q_{\text{res}}^{-1}(T)$ вблизи T_C проходит через пик.

4. Заключение

Таким образом, исходя из совокупности экспериментальных фактов, полученных в работе, приходим к выводу, что внутреннее трение в смесевых композитах на основе феррита $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и сегнетоэлектрика $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ при частоте 30 Hz вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода обусловлено флуктуационным и доменным механизмами потерь.

Список литературы

- [1] R.S. Devan, S.B. Deshpande, B.K. Chougule. J. Phys. D **40**, 1864 (2007).
- [2] Д.А. Филиппов, В.М. Лалетин, G. Srinivasan. ЖТФ, **82**, 47 (2012).
- [3] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 593 (2012).
- [4] К. Окадзаки. Технология керамических материалов. Энергия, М. (1976). 327 с.
- [5] S.A. Gridnev, A.V. Kalgin. Phys. Status Solidi B **247**, 1769 (2010).
- [6] R. Zachariasz, J.A. Bartkowska, D. Bochenek, P. Niemiec. Archiv. Met. Mater. **58**, 1327 (2013).
- [7] M.V. Ramana, N.R. Reddy, B.S. Murty, V.R.K. Murthy, K.V.S. Kumar. Adv. Condens. Matter Phys. **2010**, 763 406 (2010).
- [8] M.V. Ramana, M.P. Reddy, N.R. Reddy, B.S. Murty, K.V.S. Kumar, Sh. Song. J. Adv. Ceram. **1**, 317 (2012).
- [9] И.А. Глозман. Пьезокерамика. Энергия, М. (1967). 272 с.
- [10] Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. Энергия, М. (1968). 383 с.
- [11] S.A. Gridnev. Ferroelectrics **112**, 107 (1990).
- [12] B.N. Rolov. J. Phys. **33**, 257 (1972).
- [13] S.C. Abrahams, S.K. Kurtz, P.B. Jamieson. Phys. Rev. **172**, 551 (1968).
- [14] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, С.А. Садыков. ФТТ **53**, 1307 (2011).
- [15] С.Н. Каллаев, Г.Г. Гаджиев, И.К. Камиллов, З.М. Омаров, С.А. Садыков, Л.А. Резниченко. ФТТ **48**, 1099 (2006).
- [16] A.V. Kalgin, S.A. Gridnev. Phys. Status Solidi B **250**, 1568 (2013).