

**Аномалии упругих и неупругих свойств нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$** 

© Д.П. Тарасов

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил „Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина“,  
394064 Воронеж, Россия  
e-mail: demetriys@mail.ru

(Поступило в Редакцию 19 апреля 2018 г. В окончательной редакции 25 сентября 2018 г.)

В интервале температур 200–900 К изучены упругие ( $G$ ) и неупругие ( $Q^{-1}$ ) свойства нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  ( $x = 23-76$  at.%), полученных методом ионно-лучевого распыления. При температуре 236 К обнаружены максимумы внутреннего трения, связанные с прыжковым движением атомов Co внутри металлических гранул. Установлено, что величина максимумов растет с увеличением концентрации металлической фазы. Выше 750 К отмечен существенный рост зависимости  $Q^{-1}(T)$ , вызванный диффузионным движением вакансий в гранулах Co в условиях ограниченной геометрии.

DOI: 10.21883/JTF.2019.03.47178.160-18

**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 нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ .

Компонентом исследуемой системы является металл Co, испытывающий переход в ферромагнитную фазу ниже 1394 К. Диэлектрическую матрицу формировали на основе известного сегнетоэлектрического соединения  $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.04}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.15}(\text{Zr}_{0.575}\text{Ti}_{0.425})\text{O}_3$  (PZT), в котором переход в полярную фазу реализуется около 573 К [3].

**Методика**

Нанокompозиционные материалы системы  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени на подложку из ситалла. Мишень представляла собой пластину из кобальта размером  $280 \times 80 \times 10$  mm, на поверхности которой были укреплены навески керамики PZT размером  $80 \times 10 \times 2$  mm. Применение мишени такой конструкции позволило в одном технологическом цикле получить композиционный материал в виде пленки и 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 представлена на рис. 1. Видно, что полученная структура является гранулированной с размерами гранул  $d \approx 1.5-4.5$  nm в зависимости от концентрации  $x$ .

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 в вакууме. Погрешность определения  $Q^{-1}$  и  $G$  не превышала 3 и 1% соответственно.

Внутреннее трение рассчитывалось по 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.

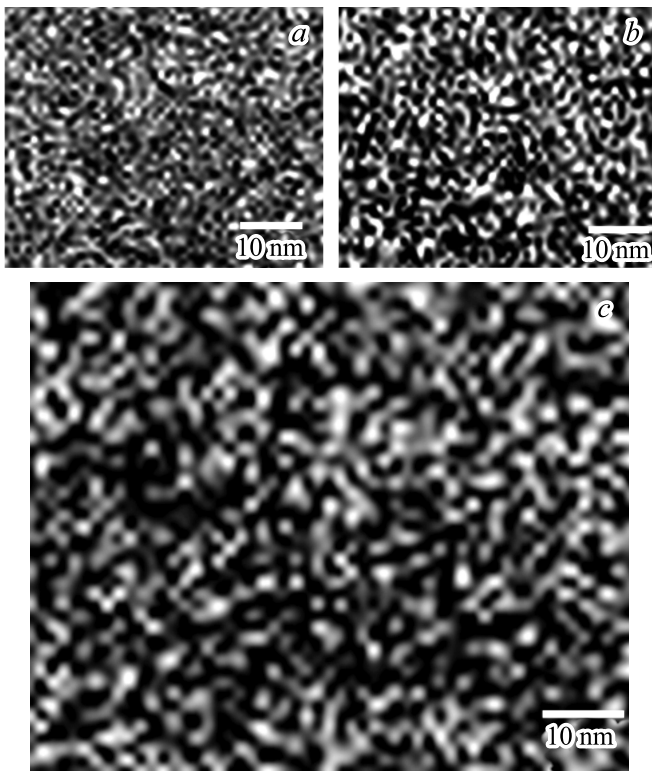
Для измерения частоты колебаний использовался частотомер, показания которого служили для определения относительного модуля упругости:

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

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 свежеприготов-



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхностей свежеприготовленных образцов  $Co_x(PZT)_{100-x}$ ,  $x$ , at.‰: *a* — 24, *b* — 54, *c* — 71.

ленных образцов наногранулированных композиционных материалов  $(Co_x(PZT)_{100-x})$  в области температур 200–900 К.

На кривых  $Q^{-1}(T)$ , полученных для свежеприготовленных образцов, в окрестностях 236 К обнаружен максимум внутреннего трения. Его высота зависит от объема металлической фракции, и возрастает с увеличением последней (рис. 2). Экспериментально полученным пикам  $Q^{-1}$  соответствует смягчение упругого модуля  $G$  (рис. 3).

Тот факт, что высота пика  $Q^{-1}$  растет с увеличением концентрации металлической фазы, свидетельствует о затухании механических колебаний в аморфной структуре металлического сплава  $Co_x(PZT)_{100-x}$ . Исследования внутреннего трения в сплавах с аморфной структурой показали наличие максимумов в диапазоне низких температур. Природа этого пика связывается с термоактивированной перестройкой атомной структуры аморфной металлической фазы под действием механических напряжений [5].

Можно предположить, что наблюдаемые в материалах  $Co_x(PZT)_{100-x}$  аномалии  $Q^{-1}$  имеют одинаковую природу и связаны с перескоками атомов Co в металлических зернах под действием механических напряжений [5]. В этом случае энергию активации релаксационного процесса можно оценить по формуле Верта:

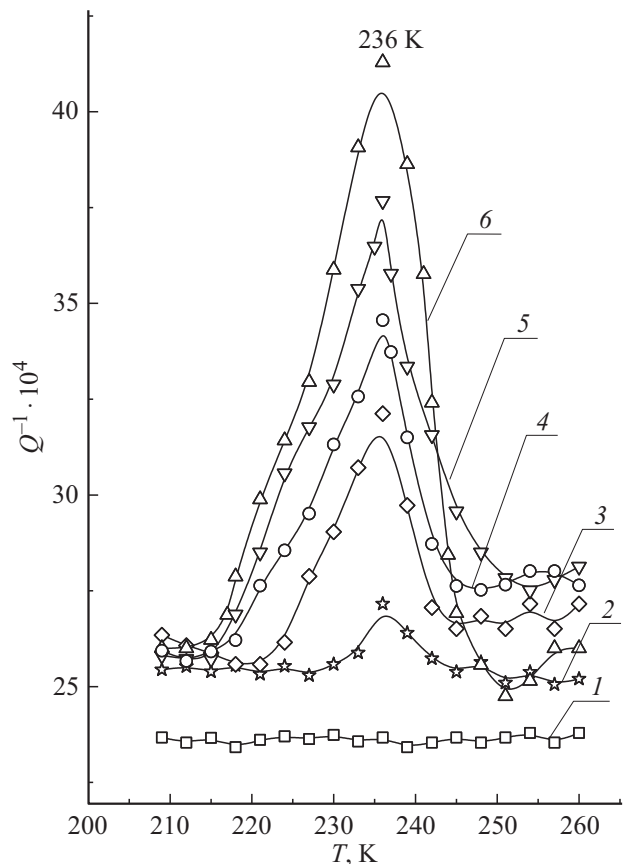
$$E = kT_m \ln \frac{kT_m}{hf} \quad (3)$$

Здесь  $T_m$  — температура максимума внутреннего трения,  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана.

Подставив в (3) экспериментальные значения  $T_m$  и  $f$ , найдем энергию активации пиков, наблюдаемых для нанокompозитов  $Co_x(PZT)_{100-x}$  при температуре 236 К. Определенная таким образом по формуле Верта энергия активации составила  $0.4 \pm 0.1$  eV. Данное значение совпадает с соответствующей величиной  $E$  для композита  $(Co_{0.45}Fe_{0.45}Zr_{0.1})_x(Al_2O_3)_{1-x}$  и  $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ , для которого ранее обнаружен аналогичный максимум  $Q^{-1}$  [6].

Величины энергии активации, определенной по формуле Верта, хорошо согласуются с оценками энергии активации упругой релаксации, сделанными по методу полуширины максимума  $Q^{-1}$  для соответствующих материалов [7–9].

В области температур, лежащей выше обсуждаемого максимума внутреннего трения, обнаружено монотонное уменьшение модуля  $G$ , сопровождающееся ростом механических потерь с повышением температуры (рис. 4). Причем в независимости от концентрации металлической фазы величина  $Q^{-1}$  слабо изменяется вплоть до температуры  $\approx 750$  К (кривые 1–4 на рис. 4, *a*). При дальнейшем увеличении температуры происходит рост  $Q^{-1}$ , сопровождающийся существенным смягчени-



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $Q^{-1}$  нанокompозитов  $Co_x(PZT)_{100-x}$  при различной концентрации металлической фазы  $x$ , at.‰: 1 — 24, 2 — 30, 3 — 41, 4 — 61, 5 — 65, 6 — 70.

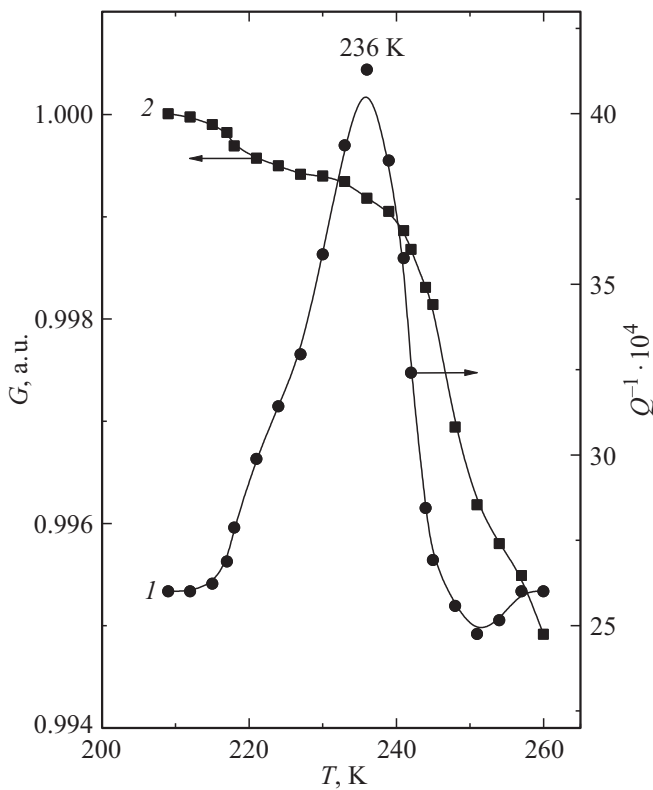


Рис. 3. Температурные зависимости  $Q^{-1}$  (кривая 1) и  $G$  (кривая 2) нанокompозита  $Co_{70}(PZT)_{30}$ .

ем упругого модуля  $G$  (кривая 1'–4' на рис. 4, b). При этом наиболее существенный рост  $Q^{-1}$  отмечен для образцов  $Co_x(PZT)_{100-x}$  с высокой концентрацией металлической фазы. Экспериментально наблюдаемое возрастание внутреннего трения, называемое высокотемпературным фоном, в интервале температур 750–900 К удовлетворительно описывается уравнением [4]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right). \quad (4)$$

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

Экспоненциальный рост  $Q^{-1}$  подтверждается линейной зависимостью  $\ln Q^{-1}(1/T)$ , показанной на рис. 5, угол наклона которой определяется энергией активации высокотемпературного фона внутреннего трения. Видно (рис. 5), что выше критической температуры 845 К имеет место увеличение энергии активации  $E_F$ .

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных формулой (4) достигается при следующих значениях энергии активации:  $E_{F1} = 0.4 \pm 0.05$ ;  $0.62 \pm 0.05$ ;  $0.8 \pm 0.05$  eV и  $E_{F2} = 0.9 \pm 0.05$ ;  $1.44 \pm 0.1$ ;  $1.6 \pm 0.1$  eV для нанокompозитов  $Co_{38}(PZT)_{62}$ ,  $Co_{62}(PZT)_{38}$  и  $Co_{76}(PZT)_{24}$  соответственно.

Предположим, что экспоненциальный рост  $Q^{-1}$  обусловлен термически активированной миграцией вакансий в металлических включениях. Тогда для низкотемпературного участка, когда диффузионная длина  $l$

мигрирующих точечных дефектов за период колебаний меньше диаметра гранулы ( $l < d$ ), зависимость  $Q^{-1}(T)$  может быть описана формулой [10]:

$$Q^{-1} \sim nl \sim n\sqrt{Dt} \sim \frac{n}{\omega^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_m}{2kT}\right), \quad (5)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $E_m$  — энергия активации миграции дефекта;  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота;  $n$  — концентрация дефектов;  $t$  — время.

Если  $l > d$ , то на высокотемпературном участке за период колебаний точечные дефекты будут успевать мигрировать на всю толщину металлической гранулы, и зависимость  $Q^{-1}(T)$  будет описываться соотношением [7]:

$$Q^{-1} \sim \frac{n}{\omega} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (6)$$

Таким образом, обнаруженное в эксперименте удвоение энергии активации фона внутреннего трения при температурах выше 845 К, 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

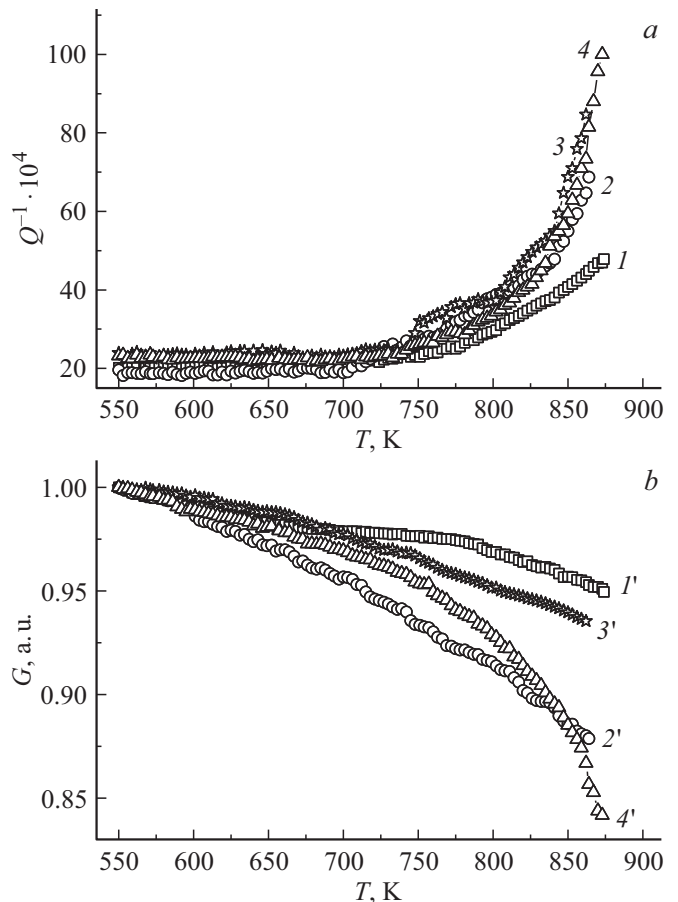


Рис. 4. Температурные зависимости  $Q^{-1}$  (a) и  $G$  (b) нанокompозитов  $Co_x(PZT)_{100-x}$  при различной концентрации металлической фазы  $x$ , ат. %: 1, 1' — 24; 2, 2' — 32; 3, 3' — 54; 4, 4' — 76.

энергии активации миграции дефекта совпадает с величиной энергии активации фона внутреннего трения.

Наблюдаемое в эксперименте смещение критической температуры в область более высоких температур с ростом содержания металлической фракции естественно связать с увеличением размеров металлических гранул (см. рис. 1). Очевидно, что увеличение размеров металлических гранул должно привести к повышению критической температуры. Действительно, при повторном нагревании укрупнение размеров гранул вследствие их частичного слияния в ходе термообработки при первичном нагреве привело к повышению критической температуры, что проиллюстрировано на примере композита  $\text{Co}_{61}(\text{PZT})_{39}$  (рис. 6). Переход от одного участка к другому с разными наклонами не является резким, а происходит в некотором температурном интервале, ширина которого связана с разбросом в размерах образующихся гранул [11].

Вместе с тем эксперимент показал увеличение энергий  $E_{F1}$  и  $E_{F2}$  с ростом концентрации  $x$ . Вероятно, это связано с изменением состояния границ гранул (зерен). Из рис. 1, *a* видно, что в композитах с относительно невысокой концентрацией  $\text{Co}$  металлические гранулы изолированы. В этом случае имеет смысл говорить о диффузии дефектов вдоль межфазных границ при возбуждении механических напряжений.

Для композиционных материалов с концентрацией  $x = 54$  и 71 at.% металлические гранулы соприкасаются,

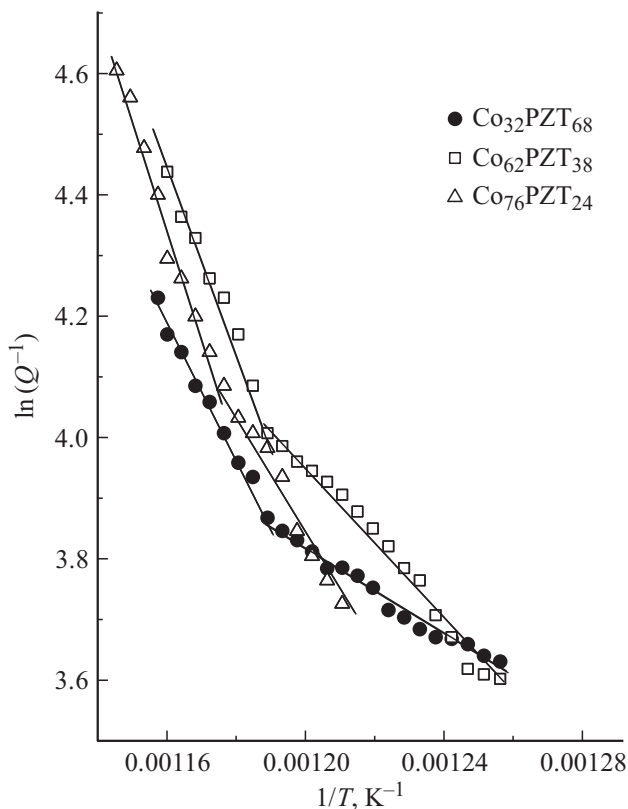


Рис. 5. Зависимости логарифма внутреннего трения от обратной температуры нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ .

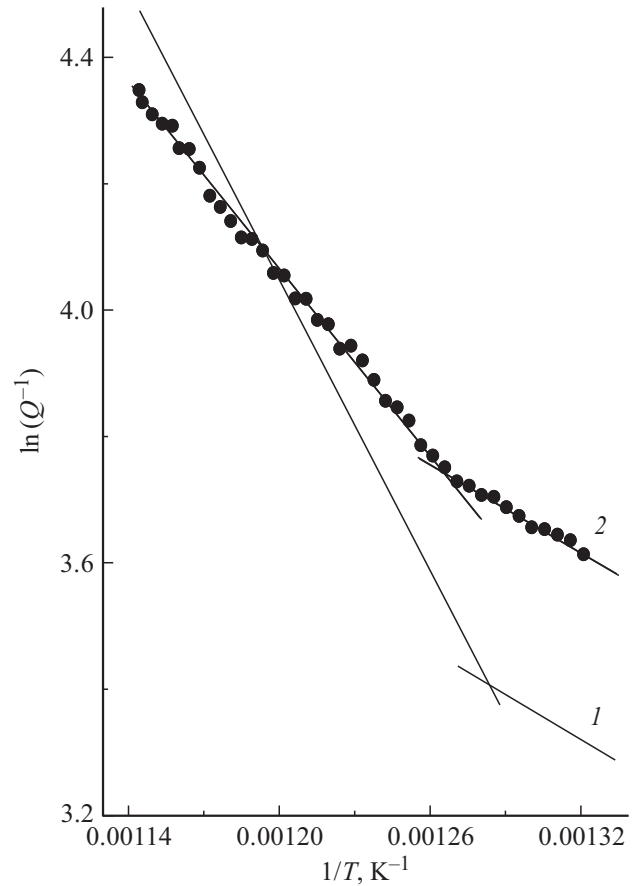


Рис. 6. Зависимости логарифма внутреннего трения от обратной температуры для композита  $\text{Co}_{61}(\text{PZT})_{39}$ . Кривая 1 — получена для свежеприготовленного образца. Кривая 2 — после термообработки образца при 875 К.

и формируется лабиринтная сетка из соединенных друг с другом гранул (рис. 2, *b* и *c*). Таким образом, в этих материалах наряду с межфазными, присутствуют межгранульные (межзеренные) границы. Можно предположить, что энергия активации диффузии вакансиоподобных дефектов по межзеренным границам выше, чем вдоль межфазных границ, что и приводит к наблюдаемому в эксперименте повышению значения энергий  $E_{F1}$  и  $E_{F2}$ , с ростом содержания металлической фракции.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что полученные материалы в исходном состоянии представляют собой наногранулированные системы с размерами гранул около 3 nm. В области температур 236 К для исследуемых гранулированных нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$  был обнаружен пик  $Q^{-1}$ . При этом установлено, что его высота уменьшается по мере уменьшения содержания металлической фазы в композитах, а в случае составов с малой концентрацией металлической фазы данные пики в условиях эксперимента не выявляются. Это

свидетельствует о том, что ответственными за обсуждаемые аномалии  $Q^{-1}$  являются процессы, протекающие в металлических включениях.

Выше  $\approx 750$  К с увеличением температуры имеет место существенный рост зависимости  $Q^{-1}(T)$ , вызванный диффузионным движением вакансий в гранулах Со в условиях ограниченной геометрии. На основе анализа экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что экспоненциальный рост внутреннего трения, наблюдаемый для нанокомпозитов системы в области температур 700–900 К преимущественно обусловлен термически активированной миграцией вакансиоподобных дефектов по поверхности металлических гранул.

Обнаруженное в эксперименте удвоение энергии активации фона внутреннего трения при температурах выше 845 К связано с переходом от режима, при котором диффузионная длина вакансий меньше размеров гранул, к режиму, когда диффузионная длина превышает размеры гранул.

## Список литературы

- [1] Stognei O.V., Kalinin Yu.E., Zolotukhin I.V., Sitnikov A.V., Wagner V., Ahlirs F.J. // *J. Physics: Cond. Matter*. 2003. Vol. 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.
- [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] Даринский Б.М., Калинин Ю.Е., Самцова Н.П. // *Известия РАН. Сер. физическая*. 1998. Т. 62. № 7. С. 1359–1364.
- [6] Тарасов Д.П. // *ЖТФ*. 2017. Т. 87. Вып. 9. С. 1384–1388.
- [7] Тарасов Д.П., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34. Вып. 11. С. 12–18.
- [8] Tarasov D.P., Korotkov L.N., Sitnikov A.V. // *Ferroelectrics*. 2010. Vol. 397. N 1. P. 185–190.
- [9] Тарасов Д.П., Калинин Ю.Е., Коротков Л.Н., Ситников А.В. // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. Вып. 1. С. 90–97.
- [10] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. // *ФТТ*. 1995. Т. 37. Вып. 2. С. 536–545.
- [11] Тарасов Д.П., Коротков Л.Н., Дешевых В.В., Кульков В.Г. // *Композиты и наноструктуры*. 2012. № 2. С. 24–34.