

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-

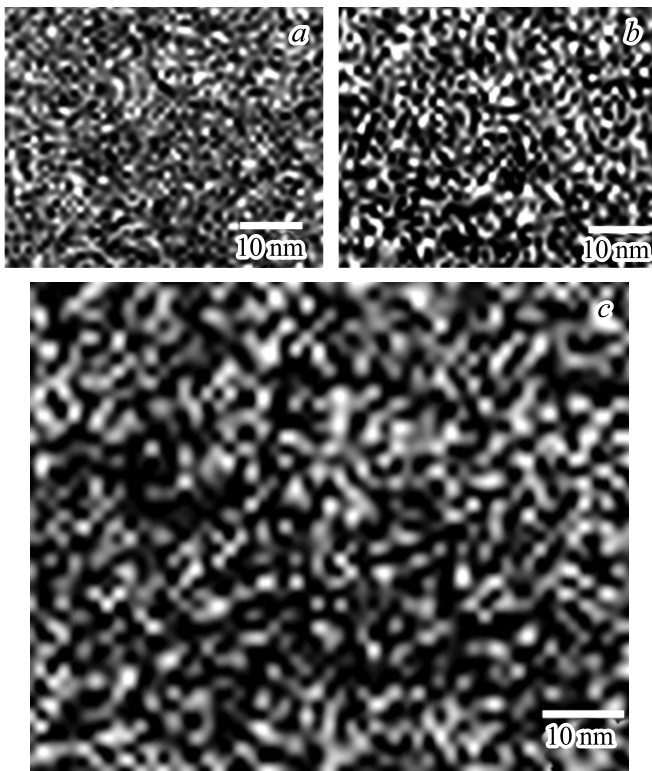


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей свежеприготовленных образцов $Co_x(PZT)_{100-x}$, x , at.‰: *a* — 24, *b* — 54, *c* — 71.

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 ± 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 ≈ 750 К (кривые 1–4 на рис. 4, *a*). При дальнейшем увеличении температуры происходит рост Q^{-1} , сопровождающийся существенным смягчени-

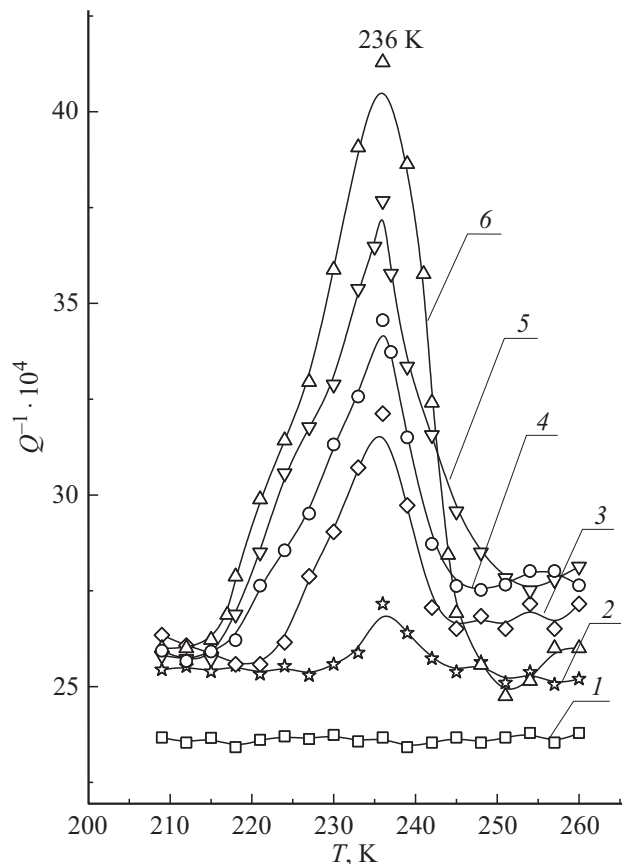


Рис. 2. Температурные зависимости Q^{-1} нанокompозитов $Co_x(PZT)_{100-x}$ при различной концентрации металлической фазы x , at.‰: 1 — 24, 2 — 30, 3 — 41, 4 — 61, 5 — 65, 6 — 70.

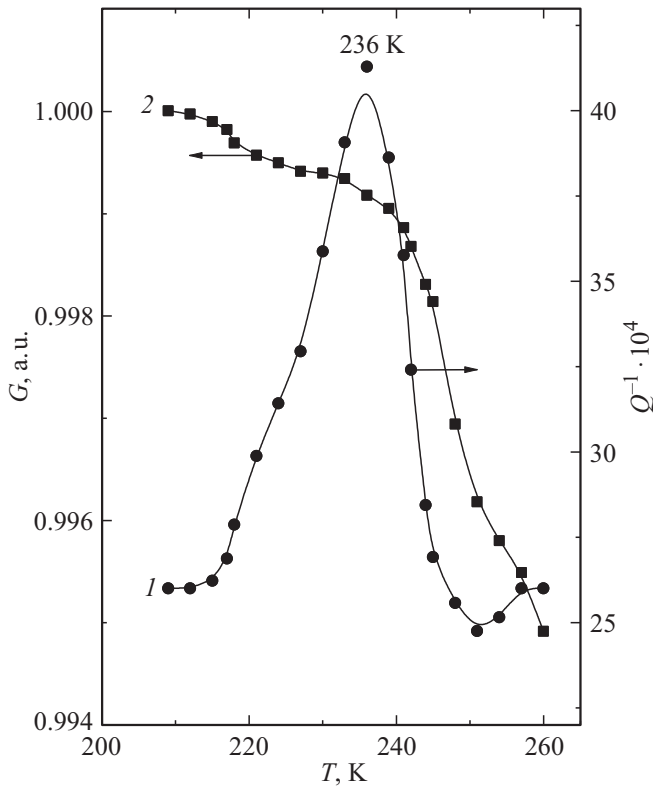


Рис. 3. Температурные зависимости Q^{-1} (кривая 1) и G (кривая 2) нанокompозита $Co_{70}(PZT)_{30}$.

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 ± 0.05 ; 0.8 ± 0.05 eV и $E_{F2} = 0.9 \pm 0.05$; 1.44 ± 0.1 ; 1.6 ± 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

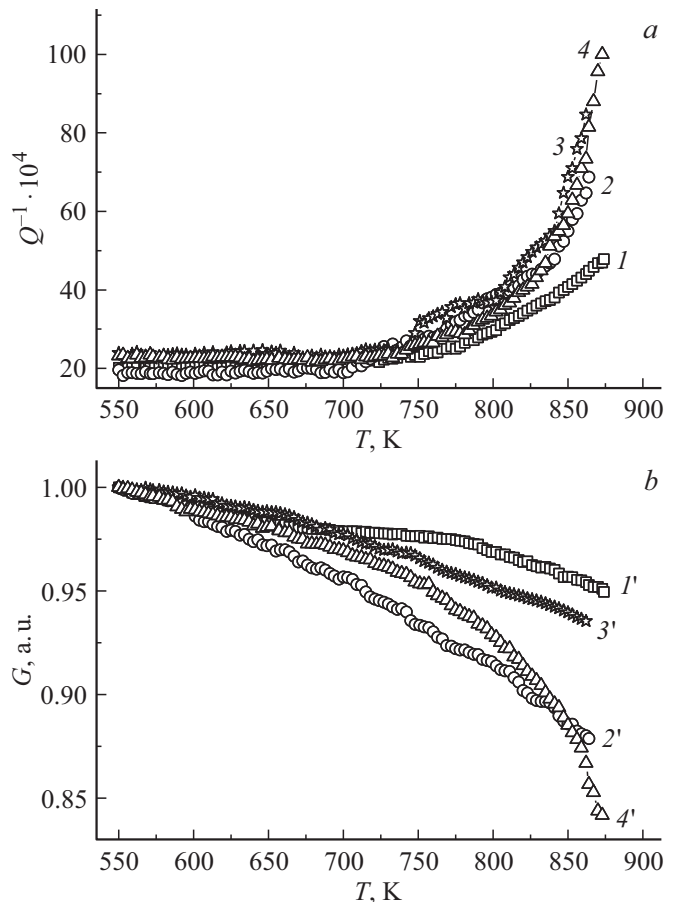


Рис. 4. Температурные зависимости Q^{-1} (a) и G (b) нанокompозитов $Co_x(PZT)_{100-x}$ при различной концентрации металлической фазы x , at.%. 1, 1' — 24; 2, 2' — 32; 3, 3' — 54; 4, 4' — 76.

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 $Co_{61}(PZT)_{39}$ (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 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,

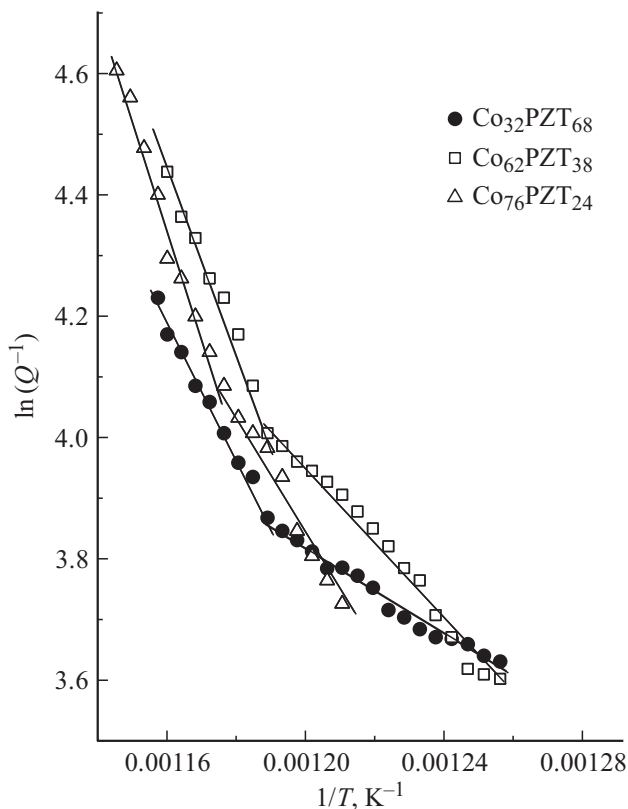


Рис. 5. Зависимости логарифма внутреннего трения от обратной температуры нанокompозитов $Co_x(PZT)_{100-x}$.

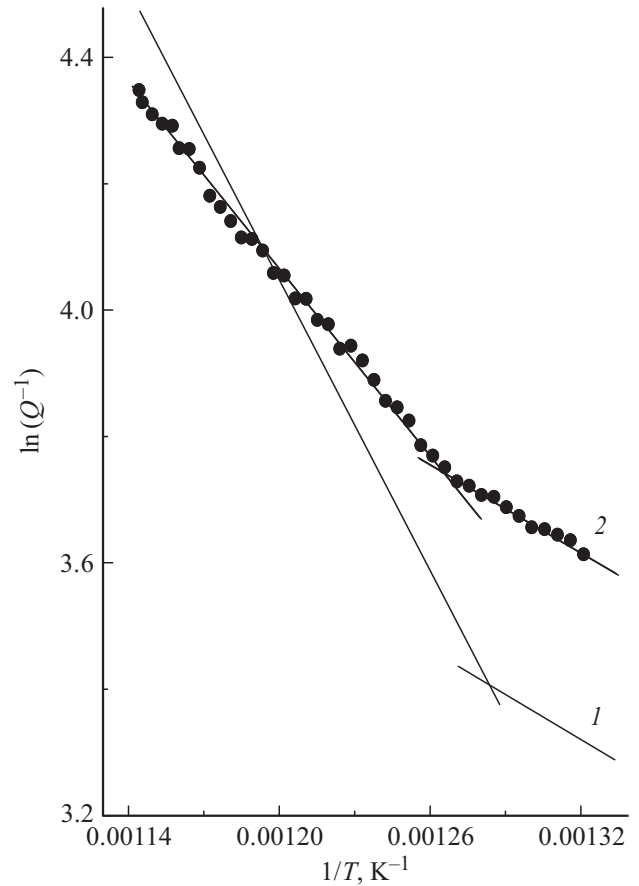


Рис. 6. Зависимости логарифма внутреннего трения от обратной температуры для композита $Co_{61}(PZT)_{39}$. Кривая 1 — получена для свежеприготовленного образца. Кривая 2 — после термообработки образца при 875 К.

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 $Co_x(PZT)_{100-x}$ 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 ≈ 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.