

12,13

## Влияние давления кислорода на фазовый состав и магнитную структуру нанокompозитов $\text{FeCoZr-Pb(ZrTi)O}_3$

© Ю.В. Касюк<sup>1</sup>, Ю.А. Федотова<sup>1</sup>, М. Marszalek<sup>2</sup>, А. Karczmariska<sup>2</sup>, М. Mitura-Nowak<sup>2</sup>,  
Ю.Е. Калинин<sup>3</sup>, А.В. Ситников<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальный центр физики частиц и высоких энергий Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

<sup>2</sup> Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences  
Krakow, Poland

<sup>3</sup> Воронежский государственный технический университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: julia-nechaj@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2011 г.)

В окончательной редакции 15 июня 2011 г.)

Изучены фазовый состав и магнитное состояние металлических частиц в составе гранулированных нанокompозитов  $\text{FeCoZr-Pb(ZrTi)O}_3$ , синтезированных в кислородсодержащей среде с различным давлением кислорода. Анализ фазовых превращений в нанокompозитах проводился методами рамановской и ядерной гамма-резонансной спектроскопии. Установлена взаимосвязь между давлением кислорода при синтезе композитов и валентным состоянием ионов железа в металлических гранулах. Подтверждено увеличение степени окисления металлических частиц с ростом давления кислорода, а также степени кристалличности сформировавшихся окислов в результате отжига. Обнаружена возможность изменения положения порога перколяции в материале путем варьирования давления кислорода при синтезе.

Работа выполнена в рамках Государственной научной программы „Функциональные материалы“ (задание 1.23), совместного белорусско-польского проекта DPN/N149/BIALORUS/2009, договора № 1/10-10 БГУ–НЦ ФЧВЭ БГУ, а также при поддержке Фонда им. Меновского (Варшава, Польша).

### 1. Введение

Гранулированные нанокompозиты (ГНК), в которых наночастицы магнитомягких ферромагнитных сплавов случайным образом распределены в диэлектрических и сегнетоэлектрических матрицах, представляют интерес в связи с возможностью их применения в качестве магнитных ячеек памяти малого размера, магнитных головок для записи и воспроизведения информации, сенсоров, магнитных и электрических полей и других магнитно-электронных устройств. Тонкие наноструктурные пленки, созданные на основе данных материалов, обладают рядом преимуществ по сравнению с массивными образцами. Важнейшим из них является возможность управлять их магнитоэлектрическими свойствами, изменяя состав и структуру композитов на наноуровне. Ранее показано, что структурно-фазовый состав ГНК оказывает значительное влияние на их свойства. Установлено, что такие практически значимые характеристики ГНК, как электро- и магнитосопротивление наиболее чувствительны к изменению структуры композитов вблизи так называемого порога перколяции, когда происходит формирование протяженного токопроводящего кластера металлических наночастиц. В этой области концентраций данные параметры обладают оптимальными с практической точки зрения значениями. В связи с этим важной задачей является изучение структурно-фазового состава ГНК в зависимости от концентрации металли-

ческой фазы (сплава) в материале и определение порога перколяции. Ключевыми факторами влияющими на фазовый состав образцов, являются условия их синтеза (давление кислорода в камере, температура подложки и др.). В более ранних исследованиях [1,2] показано, что добавление кислорода в камеру при синтезе ГНК  $\text{FeCoZr-Al}_2\text{O}_3$  приводит как к значительным трансформациям их структурно-фазового состава (формирование оксидов, образование гранул со структурой металлическое ядро–оксидная оболочка), так и к существенным изменениям свойств: значительное увеличение эффекта отрицательного магнитосопротивления, увеличение коэрцитивности, снижение намагниченности насыщения, отсутствие порога перколяции при достаточно высокой концентрации  $\text{FeCoZr}$  ( $\sim 64 \text{ at.}\%$ ) и др. В связи с этим цель настоящей работы состоит в выявлении явления давления кислорода  $P_{\text{O}_2}$  в камере при синтезе ГНК  $\text{FeCoZr-Pb(ZrTi)O}_3$  на их фазовый состав и магнитное состояние. Использование в составе нанокompозитов матрицы  $\text{Pb(ZrTi)O}_3$  связано с присущими данному соединению сегнетоэлектрическими свойствами (в кристаллизованном состоянии), которые могут значительно расширить возможности подстройки магнитных и электрических свойств ГНК. Ранее для материалов, содержащих магнитную и пьезоэлектрическую фракции, таких как  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb(ZrTi)O}_3$ , а также для многослойных материалов на основе сплавов Fe, Co, Ni

и  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  были обнаружены магнитоэлектрические эффекты, обусловленные возникновением электрической поляризации при приложении внешнего магнитного поля либо, напротив, возникновением намагниченности при включении внешнего электрического поля [3,4]. Возможность их использования для разработки сенсоров, модуляторов, волноводов, переключателей и фазовых инверторов обсуждалась в работах [4,5].

## 2. Объект исследования и методики эксперимента

Синтез ГНК-пленок с задаваемой композицией  $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x((\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4\text{Na}_{7.5}\text{Bi}_{7.5})(\text{Zr}_{57.5}\text{Ti}_{42.5})\text{O}_3)_{100-x}$  ( $30 \leq x \leq 80$  at.%) толщиной  $1-2 \mu\text{m}$  проводился методом ионно-лучевого распыления составных мишеней в атмосфере аргона с кислородом на подложки алюминия и ситалла [6]. Давление кислорода в камере составляло  $P_{\text{O}_2} = 2.4 \cdot 10^{-3}$  и  $3.7 \cdot 10^{-3}$  Па в случае распыления на алюминиевые подложки и  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \cdot 10^{-3}$  и  $5.0 \cdot 10^{-3}$  Па при напылении на ситалловые подложки. В ходе напыления использовалась составная мишень, представляющая собой литую основу из сплава  $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ , на поверхности которой расположены керамические пластины из  $(\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4\text{Na}_{7.5}\text{Bi}_{7.5})(\text{Zr}_{57.5}\text{Ti}_{42.5})\text{O}_3$ . Неравномерное расположение пластин диэлектрика на поверхности металлической мишени позволило в одном технологическом процессе (одном напылительном цикле и соответственно при одних условиях) получить образцы, соотношение долей металлической и диэлектрической фаз которых изменялось в широких пределах ( $30 \leq x \leq 80$  at.%).

Элементный состав исследуемых нанокompозитов определялся с помощью спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (POP). Ионы  $\text{He}^+$  с энергией 2 MeV, полученные с помощью ускорителя Ван де Графа, коллимировались в пучок  $1 \times 1 \text{ mm}$ . Ионы обратного рассеяния регистрировались кремниевым поверхностно-барьерным детектором ORTEC, расположенным под углом рассеяния  $\theta = 170^\circ$ . Полученные спектры обрабатывались с помощью программы SIMNRA.

Структурно-фазовое состояние железосодержащих соединений в образцах с различным  $x$  определялось методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  в просвечивающей геометрии при комнатной температуре с помощью спектрометра MS2000 с источником  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  (40 mCi). Обработка полученных спектров производилась с использованием программы MOSMOD в предположении распределения сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta E$ ; все изомерные сдвиги  $\delta$  приведены относительно  $\alpha\text{-Fe}$  [7]. В качестве дополнительного метода исследования фазового состава образцов применялось спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия). Измерения проводились на уста-

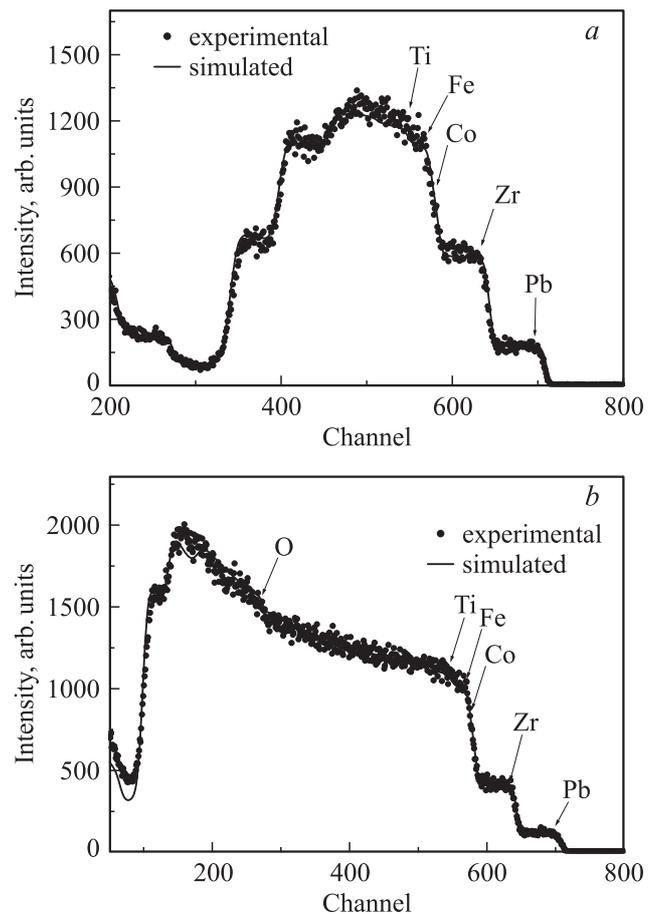


Рис. 1. Спектры POP нанокompозитов  $\text{FeCoZr-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  различного состава, синтезированных при  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \cdot 10^{-3}$  Па. *a* —  $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{70}$ , *b* —  $(\text{FeCoZr})_{47}-(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{53}$ .

новке Nicolet Almega Raman Spectrometer при комнатной температуре (длина волны излучения лазера составляла 532 nm; мощность падающего пучка — 50 mW). Последующая обработка спектров осуществлялась с помощью программы Omnic for Almega, аппроксимирующей спектральные линии функцией Лоренца–Гаусса ( $f(x) = (1 - m)G + mL$ , где  $G$  — функция Гаусса,  $L$  — функция Лоренца, а величина  $m$  составляла 50%).

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Элементный состав нанокompозитов  $\text{FeCoZr-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ . POP-спектры пленок, осажденных при давлении кислорода  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \cdot 10^{-3}$  Па, приведены на рис. 1. Концентрация химических элементов проверялись в образцах, состав которых в соответствии с условиями синтеза составлял  $(\text{FeCoZr})_{30}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{70}$  и  $(\text{FeCoZr})_{47}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{53}$ .

POP-спектры исследуемых нанокompозитов обладают сложной структурой, т.е. представляют собой суперпо-

зицию большого числа спектральных линий от различных химических элементов, что является следствием сложного химического состава композиционных пленок. Более того, интерпретацию спектров усложняет одновременное присутствие в образцах тяжелых (Pb, Fe, Co, Zr, Ti и др.) и легких (O) элементов. Это вызывает сложности при прецизионном количественном анализе химического состава пленок. Однако изучение спектральных линий композитов позволяет сделать некоторые выводы о соотношении элементов в образцах.

Более ранние исследования показывают [8], что магнитные свойства нанокompозитов (магнитный момент, намагниченность насыщения, коэрцитивность) во многом определяются соотношением концентраций Fe и Co в составе наногранул. Известно, что близкое к эквивалентному соотношение Fe и Co способствует формированию в материале наибольшей намагниченности, превышающей данный параметр для чистого железа. В связи с этим РОР-спектроскопия применялась для анализа соотношения Fe и Co в ГНК. Она подтвердила присутствие во всех исследуемых образцах элементов Fe и Co в соотношении, близком к задаваемому при синтезе (Fe:Co ~ 1), что указывает на сохранение данного стехиометрического состава в композитах с различной концентрацией металлических гранул FeCoZr. Обнаружено, однако, значительное снижение количества Pb в матрице композитов (в 7–10 раз) по сравнению с его концентрацией, задаваемой химическими формулами  $(\text{FeCoZr})_{50}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{70}$  и  $(\text{FeCoZr})_{47}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{53}$ . Это может быть обусловлено сильным окислением атомов свинца в процессе синтеза пленок. Кроме того, РОР-спектроскопия показала пренебрежимо малое количество легирующих добавок Sr, Na и Bi в нанокompозитах. Поэтому в следующих разделах химические формулы нанокompозитов различных составов обозначены как FeCoZr–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>. Зафиксированное РОР-спектроскопией изменение содержания элементов, входящих в состав нанокompозитов, относительно задаваемого при синтезе позволило рассчитать полученные из эксперимента концентрации частиц FeCoZr в образцах, которые для двух исследованных образцов составили 46 и 61 at.% соответственно.

Для обоих приведенных спектров нанокompозитов различного состава (рис. 1, *a* и *b*) наблюдается хорошее соответствие экспериментальных данных (точки) и их аппроксимации (сплошная линия — сумма спектральных линий всех химических элементов). Наиболее существенные различия зафиксированы для нанокompозитов  $(\text{FeCoZr})_{47}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{53}$  в области 150–200 каналов (300–500 keV). Это может быть связано с неравномерным распределением элементов по глубине пленки.

Наиболее важным заключением, которое можно сделать на основе результатов аппроксимации спектров РОР исследуемых образцов, является присутствие в нанокompозитах, синтезированных в кислородсодержащей

среде, избыточного количества кислорода, т.е. количество кислорода, зафиксированное в образцах, существенно превышает расчетное (необходимое для окисления элементов в матрице и формирования стехиометрического состава  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ). Это может свидетельствовать об окислении металлических гранул FeCoZr в образцах. Точный расчет избыточного количества кислорода не представляется возможным по ряду причин, наиболее важная из которых присутствие в образцах большого количества тяжелых элементов, обладающих более сильным сигналом, чем легкий кислород. В связи с этим пик от кислорода является малоразличимым, особенно для образца  $(\text{FeCoZr})_{47}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{53}$  (рис. 1, *b*).

На основе положения суммарных спектральных линий можно определить толщины исследуемых пленок для нанокompозитов  $(\text{FeCoZr})_{30}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{70}$  и  $(\text{FeCoZr})_{47}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{53}$ , которое соответственно составили ~ 0.6 и ~ 1.2 μm.

3.2. Результаты ЯГР-спектроскопии. Результаты измерения и обработки ЯГР-спектров ГНК

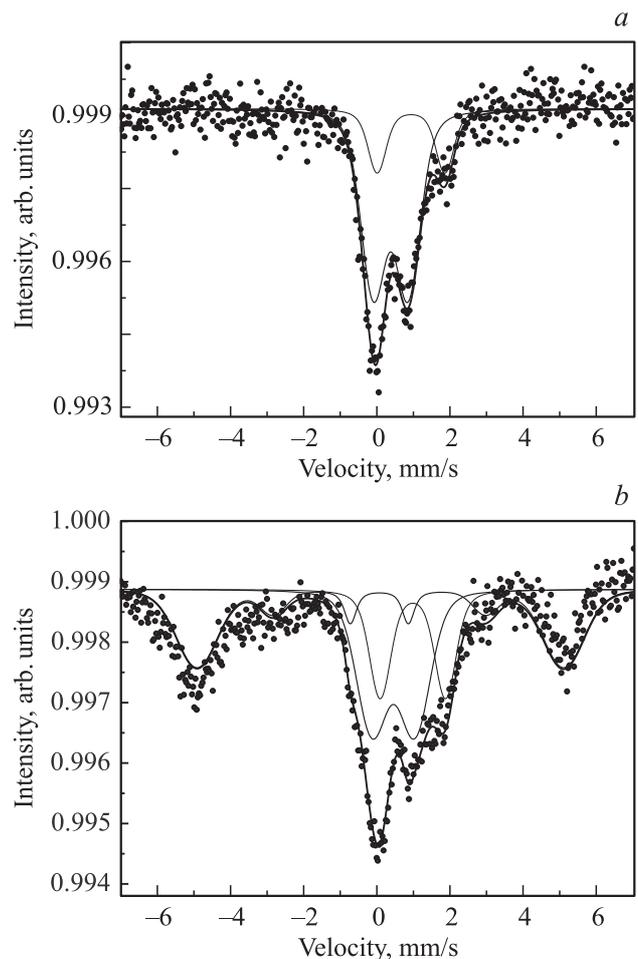
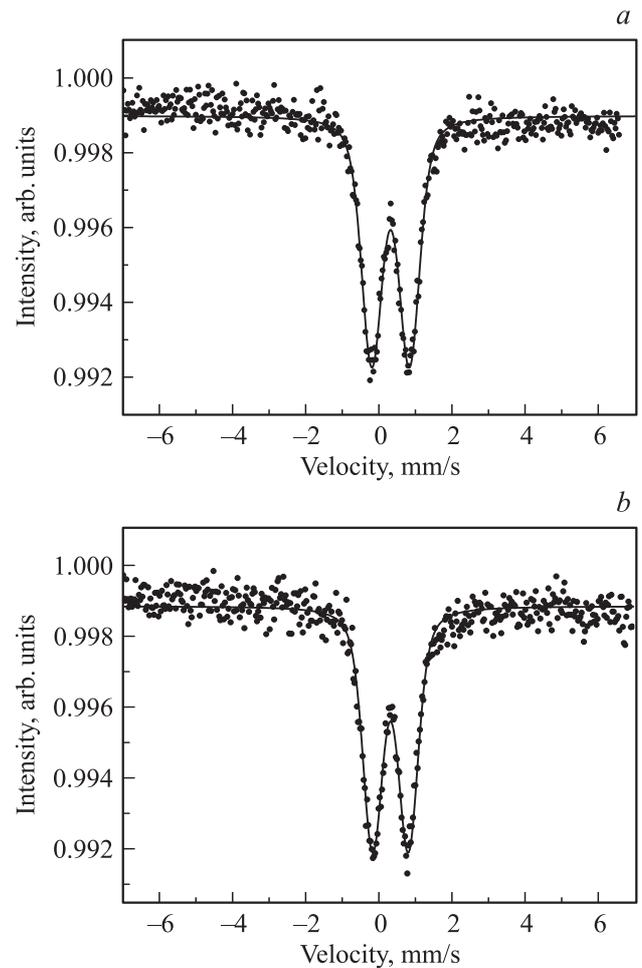


Рис. 2. ЯГР-спектры нанокompозитов FeCoZr–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> различного состава, синтезированных при  $P_{\text{O}_2} = 2.4 \cdot 10^{-3}$  Па. *a* —  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{50}$ , *b* —  $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{23}$ .

FeCoZr–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>, синтезированных при  $P_{O_2} = 2.4 \cdot 10^{-3}$  Pa, приведены на рис. 2. ЯГР-спектры пленок с малой концентрацией частиц FeCoZr (35–63 at.%) интерпретированы в предположении двух немагнитных дублетов ( $D_1$  и  $D_2$ ) (рис. 2, *a*). Анализ сверхтонких параметров указанных подспектров [1] позволяет предположить, что дублет  $D_1$  ( $\delta = 0.3–0.45$  mm/s,  $\Delta E = 0.9–1.2$  mm/s) описывает частицы оксида Fe<sup>3+</sup>(Co), находящиеся в суперпарамагнитном состоянии, а дублет  $D_2$  ( $\delta = 0.9–1.1$  mm/s,  $\Delta E = 1.7–1.8$  mm/s) характеризует частицы оксида Fe<sup>2+</sup>. Отсутствие подспектра, характеризующего суперпарамагнитные частицы неокисленного металлического сплава, который наблюдался в спектрах ГНК FeCoZr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных в кислородсодержащей среде [1], позволяет сделать предварительный вывод о полном окислении железосодержащих гранул в образцах.

Характер спектров меняется при увеличении концентрации FeCoZr в ГНК до 67 at.% и выше (рис. 2, *b*). Данная концентрация была определена как порог перколяции для этой серии образцов. В спектре нанокompозита (FeCoZr)<sub>67</sub>(Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>)<sub>33</sub> зафиксирован магнитный секстет  $S$ , сверхтонкие параметры которого ( $H_{hf} = 30.0–31.1$  T,  $\delta$  и  $\Delta E \approx 0$ ) указывают на присутствие в данных образцах (67–77 at.% FeCoZr) ферромагнитно-упорядоченных частиц неокисленного металлического сплава. Следует предположить, что давления кислорода  $P_{O_2} = 2.4 \cdot 10^{-3}$  Pa недостаточно для полного окисления металлического сплава в образцах с большим содержанием FeCoZr (> 67 at.%). При увеличении концентрации FeCoZr до 77 at.% вклад секстета монотонно возрастает (18 → 38%), вместе с тем несколько увеличивается его  $H_{hf}$ , что свидетельствует о росте размеров неокисленных металлических частиц и усилении их магнитного взаимодействия. Одновременное присутствие в спектрах ГНК с  $x = 67–77$  at.% магнитного секстета  $S$  и немагнитных (суперпарамагнитных) дублетов  $D_1$  и  $D_2$  свидетельствует о сложности структуры нанокompозитов указанных составов, поскольку в них обнаруживаются суперпарамагнитные наночастицы оксида (оксидов) и более крупные, магнитно-упорядоченные частицы неокисленного металла или их агломерации.

Увеличение давления кислорода при синтезе значительно меняет фазовый состав исследуемых нанокompозитов. Анализ ЯГР-спектров ГНК FeCoZr–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>, синтезированных при  $P_{O_2} = 3.7 \cdot 10^{-3}$  Pa, показал (рис. 3), что для образцов всех исследованных составов ( $35 < x < 81$  at.%) характерно наличие одного железосодержащего соединения, описываемого дублетом  $D_1$  ( $\delta \approx 0.3$  mm/s,  $\Delta E \approx 1.0$  mm/s). Следовательно, увеличение  $P_{O_2}$  в камере привело к полному окислению металлических частиц и образованию оксида Fe<sup>3+</sup>–(Co) независимо от состава композита, включая ГНК с высоким содержанием FeCoZr (81 at.%).



**Рис. 3.** ЯГР-спектры нанокompозитов FeCoZr–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> различного состава, синтезированных при  $P_{O_2} = 3.7 \cdot 10^{-3}$  Pa. *a* — (FeCoZr)<sub>67</sub>(Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>)<sub>33</sub>, *b* — (FeCoZr)<sub>81</sub>(Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>)<sub>19</sub>.

Характер спектров и сверхтонкие параметры данного дублета указывают на суперпарамагнитный характер частиц оксида Fe<sup>3+</sup>–(Co). Данная ситуация нетипична для нанокompозита с высоким содержанием металлических частиц (81 at.%). Поскольку ЯГР-спектроскопия зафиксировала только одно железосодержащее соединение в образцах данной серии, по-видимому, частицы оксида стабилизируются в наноразмерном суперпарамагнитном состоянии фазой, не содержащей ионов железа. Следует также отметить, что частицы оксидов обладают большим, чем частицы ферромагнитных металлов (Fe, Ni, Co), значением параметра  $V_{cr}$  — так называемого критического размера (объема), который отделяет частицы в суперпарамагнитном состоянии ( $V < V_{cr}$ ) от магнитно-упорядоченных гранул ( $V > V_{cr}$ ) при комнатной температуре. Так, например, для наблюдения магнитно-упорядоченного состояния гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом ЯГР-спектроскопии при комнатной температуре гранулы данного материала должны обладать диаметром, превышающим 25 nm [9], тогда как соответствующий параметр для Fe составляет поряд-

ка 10 nm [10]. Таким образом, отсутствие магнитного упорядочения частиц оксида  $\text{Fe}^{3+}(\text{Co})$  следующее из спектров нанокompозитов  $\text{FeCoZr-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  различного состава, может быть связано с малым размером гранул оксида.

Кроме того, следует обратить внимание на тот факт, что ЯГР-спектроскопия обнаружила увеличение в составе композитов вклада оксидов, в которых железо находится в трехвалентном состоянии ( $\text{Fe}^{3+}(\text{Co})$ ), с ростом давления кислорода при синтезе. Таким образом, согласно данным ЯГР-спектроскопии, при  $P_{\text{O}_2} = 3.7 \cdot 10^{-3}$  Pa в нанокompозитах образуются окислы, в которых ионы Fe обладают только степенью окисления 3+. Это может быть обусловлено спецификой процесса формирования окислов при увеличении  $P_{\text{O}_2}$ , т.е. в связи с тем, что Fe обладает большим сродством к кислороду, чем Co, при меньшем давлении  $\text{O}_2$  формируются простые оксиды железа. Кроме того, согласно фазовой диаграмме Fe-O, при меньшем  $P_{\text{O}_2}$  образуются такие оксиды, как FeO и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (железо в состояниях  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ), тогда как при большем  $P_{\text{O}_2}$  увеличивается вероятность образования  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (только  $\text{Fe}^{3+}$ ). Следовательно, рост давления кислорода может приводить, во-первых, к увеличению вклада трехвалентных оксидов железа, а во-вторых, к окислению кобальта (возможно образование феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , где, согласно стехиометрии, ионы Fe обладают только валентностью 3+, а двухвалентное состояние характерно для ионов Co). Данные процессы объясняют изменение валентного состояния железа с увеличением давления кислорода и свидетельствуют о фазовых трансформациях в ГНК.

3.3. Рамановская спектроскопия. Поскольку ЯГР-спектроскопия не позволяет различить формируемые в ГНК оксиды, находящиеся в суперпарамагнитном состоянии, для изучения фазового состава окислов применялась рамановская спектроскопия. Экспериментальные результаты, полученные для нанокompозитов состава  $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированных при различных давлениях кислорода ( $P_{\text{O}_2} = 3.2 \cdot 10^{-3}$  и  $5.0 \cdot 10^{-3}$  Pa), представлены на рис. 4. Данный состав выбран исходя из результатов ЯГР-спектроскопии как наиболее близкий к порогу перколяции на диэлектрической стороне перехода металл-диэлектрик для серии образцов, синтезированных при меньшем давлении кислорода.

Плохая разрешенность спектральных линий и их малая интенсивность, особенно для образца, синтезированного при меньшем давлении кислорода, не позволяют определить фазовый состав оксидов в нанокompозите. Однако из рис. 4 очевидно увеличение интенсивности спектральных линий с ростом давления кислорода при синтезе. Это, вероятно, свидетельствует об усилении окисления металлических частиц, что согласуется с результатами ЯГР-спектроскопии, и упорядочении кристаллической решетки как окисленных частиц, так и матрицы. Для подтверждения данного предположения

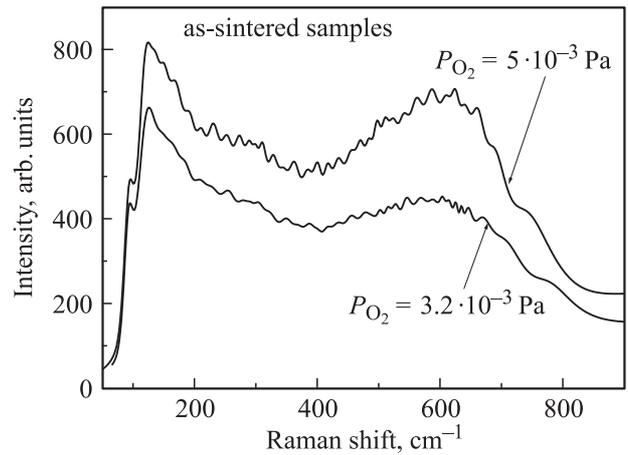


Рис. 4. Рамановские спектры нанокompозита  $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированного при  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \cdot 10^{-3}$  и  $5.0 \cdot 10^{-3}$  Pa.

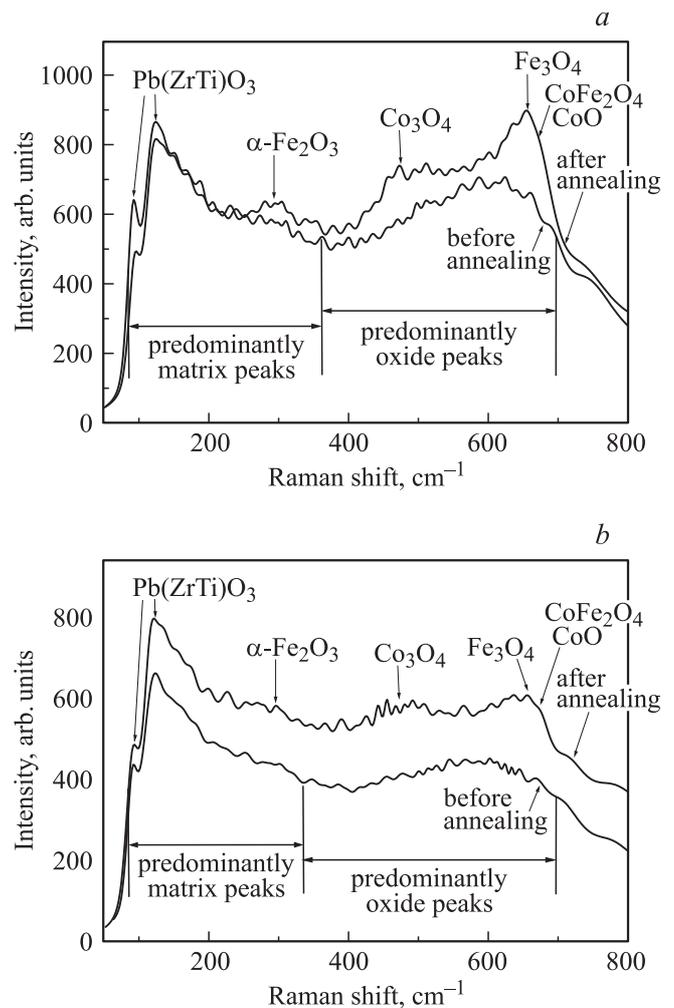


Рис. 5. Рамановские спектры исходного и отожженного ( $600^\circ\text{C}$ , 10 min) нанокompозита  $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированного при давлениях кислорода  $P_{\text{O}_2} = 5.0 \cdot 10^{-3}$  (a) и  $3.2 \cdot 10^{-3}$  Pa (b).

Значения рамановских сдвигов спектральных линий различных соединений в составе композитов  $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$  согласно экспериментальным и литературным данным

Соединение	Волновые числа, $\text{cm}^{-1}$ (эксперимент)	Литературные данные, $\text{cm}^{-1}$	Источник
$\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$	91–93	89	[13,19]
		112	
	119–122	129	
	136–138	136–139	
	149–159	148	
	202–211	210–220	
	271–281	273–290	
	355–369	344–364	
	434–445	445	
	503–511	502–508	
	634–640	622–651	
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	179–193	179–190	[13,16]
	297–305	300–310	
	337–350	340–363	
	455–457	460	
	561–567	570–580	
	619–626	617–630	
	673–689	680–690	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	179–193	178–220	[11–13,16]
	304–311	298–301	
	310–324	319–320	
	412–422	418–420	
	469–477	462–472	
	540–547	540–550	
	652–666	663–676	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	229–238	225–226	[11,14,15]
		247	
	283–294	290–293	
	400–412	406–412	
	495–500	495–500	
	602–610	600–613	
	652–666	660–670	
$\text{CoO}$	469–477	460–471	[18]
	509–515	507–510	
	602–610	600	
	673–689	667–668	
$\text{Co}_3\text{O}_4$	469–477	467–481	[17]
	523–531	522	
	619–626	619	
	673–689	671,690	

производилось повторное измерение рамановских спектров обоих образцов после их кратковременного отжига, проводившегося при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 10 min. Цель проведения такого отжига заключалась в увеличении степени кристалличности окисленных частиц для последующей идентификации их состава с сохранением гранулированной структуры композита.

Рамановские спектры исходного и отожженного образцов  $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированного при

$P_{\text{O}_2} = 5.0 \cdot 10^{-3}$  Pa, представлены на рис. 5, а. Большое количество спектральных линий свидетельствует о сложности фазового состава исследуемого нанокompозита. На этом рисунке обозначены только пики наибольшей интенсивности каждого из обнаруженных в его составе соединений. Положения всех пиков каждого соединения приведены в таблице. Идентификация образующихся в композитах фаз производилась в соответствии с литературными данными [11–19], также приведенными в таблице.

Зафиксированное усиление интенсивности и уменьшение ширины спектральных линий в области высоких значений рамановского сдвига ( $450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ) могут свидетельствовать о частичной кристаллизации окисленных гранул. Пик наибольшей интенсивности спектра формируется преимущественно спектральными линиями, соответствующими оксидам со структурой шпинели ( $652\text{ cm}^{-1}$  —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $673\text{ cm}^{-1}$  —  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [11–16].

В области высоких значений волновых чисел преобладают спектральные линии, относящиеся к оксидам Fe ( $\text{FeCo}$ ). Эта область спектра обозначена на рис. 5, а как преимущественно оксидная ( $300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ). Наиболее существенное возрастание интенсивности спектральных линий в результате отжига отмечается для этой области спектра. Следует обратить внимание на то, что с помощью рамановской спектроскопии удалось зафиксировать спектральные линии, которые могут относиться к оксидам кобальта ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [17,18]. Присутствие данных оксидов в составе нанокompозитов не может быть зарегистрировано при помощи ЯГР-спектроскопии.

В области волновых чисел  $90\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  большая часть пиков соответствует структуре перовскита, характерной для матрицы  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  [13,19]. В результате отжига отмечается также некоторое увеличение интенсивности спектральных линий этой области, свидетельствующее об упорядочении структуры матрицы, однако оно менее значительно и не носит такого системного характера, как в случае спектральных линий оксида. Тем не менее данный результат представляется важным, поскольку зафиксированное упорядочение структуры матрицы свидетельствует о возможности получения сегнетоэлектрической фазы в нанокompозитах (перовскит в упорядоченном состоянии обладает сегнетоэлектрическими свойствами).

Спектры образца того же состава, синтезированного при  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \cdot 10^{-3}$  Pa (исходного и после отжига), представлены на рис. 5, б. Отличительной особенностью спектров композита, синтезированного при меньшем давлении кислорода (как исходного, так и отожженного), является меньшая интенсивность спектральных линий оксидов. После отжига происходит равномерное увеличение интенсивности пиков во всем исследуемом диапазоне волновых чисел.

Таким образом, с помощью рамановской спектроскопии обнаружены некоторые различия в фазовых составах образцов  $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированных при разных давлениях кислорода ( $P_{\text{O}_2} = 3.2 \cdot 10^{-3}$

и  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa). Они связаны со значительным усилением окисления при увеличении  $P_{O_2}$  в ходе синтеза, что отражается в формировании большого количества оксидов в образце и, как следствие, в увеличении интенсивности спектральных линий, соответствующих оксидам Fe(FeCo). Это подтверждает результаты ЯГР-спектроскопии, обнаружившей усиление окисления металлических гранул в образцах с ростом давления кислорода. Большинство зарегистрированных спектральных линий относится к оксидам, которые в кристаллическом состоянии обладают структурой шпинели, хотя состав формируемых в композитах окислов весьма разнообразен (см. таблицу). Отжиг приводит к упорядочению структуры как окисленных металлических гранул, так и матрицы. Наиболее значительное упорядочение структуры композита вследствие отжига происходит в образце, синтезированном при большем давлении кислорода ( $5.0 \cdot 10^{-3}$  Pa).

#### 4. Заключение

Таким образом, изучение элементного состава нанокompозитов FeCoZr–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> с переменным соотношением металлической и диэлектрической фракцией методом РОР-спектроскопии и их фазового состава методами ЯГР-спектроскопии и рамановской спектроскопии позволило установить следующее.

1. В ГНК с различным вкладом наночастиц FeCoZr сохраняется близкое к эквивалентному соотношение Fe и Co.

2. В результате окисления ГНК FeCoZr–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> формируются оксиды железа (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), кобальта (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и сложные оксиды железа с кобальтом (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

3. Увеличение давления кислорода в камере приводит к росту фракции формируемых в ГНК окислов. Подбор оптимального давления кислорода позволяет избежать полного окисления частиц FeCoZr и сформировать в ГНК перколяционный кластер из неокисленных гранул металлического сплава.

4. Увеличение давления кислорода при синтезе способствует также росту вклада оксидов Fe<sup>3+</sup>(Co) по сравнению с оксидами Fe<sup>2+</sup>. Подобная трансформация может быть обусловлена динамикой формирования оксидов железа (фазовыми превращениями на диаграмме Fe–O) с увеличением давления кислорода и разным сродством к кислороду Fe и Co, т.е. формирование оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> более вероятно при малых давлениях кислорода, а с увеличением  $P_{O_2}$  возрастает вероятность образования оксида CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

5. Термообработка нанокompозитов FeCoZr–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> приводит к упорядочению структуры формируемых окислов и матрицы, обладающей кристаллической решеткой перовскита Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>.

#### Список литературы

- [1] A. Saad, J. Fedotova, J. Nechaj, E. Szilagyj, M. Marszalek. *J. Alloys Comp.* **471**, 357 (2009).
- [2] J. Fedotova, J. Kasiuk, J. Przewoznik, Cz. Kapusta, I. Svito, Yu. Kalinin, A. Sitnikov. *J. Alloys Comp.* In press.
- [3] S. Narendra Babu, T. Bhimasankaram, S.V. Suryanarayana. *Bull. Mater. Sci.* **28**, 5, 419 (2005).
- [4] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, Sh. Dong, D. Viehland, G. Srinivason. *J. Appl. Phys.* **103**, 031 101 (2008).
- [5] L.P.M. Bracke, R.G. Van Vliet, *Int. J. Electron.* **5**, 255 (1981).
- [6] Ю.Е. Калинин, А.Т. Пономаренко, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Физика и химия обраб. материалов* **5**, 14 (2001).
- [7] D.G. Rancourt, J.Y. Ping. *Nucl. Instrum. Meth. B* **58**, 85 (1991).
- [8] Z.H. Wang, C.J. Choi, J.C. Kim, B.K. Kim, Z.D. Zhang. *Mater. Lett.* **57**, 3560 (2003).
- [9] F. Bodker, S. Morup. *Europhys. Lett.* **52**, 2, 217 (2000).
- [10] X.L. Dong, Z.D. Zhang, S.R. Jin, B.K. Kim. *J. Magn. Magn. Mater.* **210**, 1443 (2000).
- [11] D.L.A. Faria, Solva S. Venancio, M.T. Oliveira. *J. Raman Spectroscopy* **28**, 873 (1997).
- [12] O.N. Shebanova, P.J. Lazor. *Solid State Chem.* **174**, 424 (2003).
- [13] Z. Li, Y. Wang, Y. Lin, C. Nan. *Phys. Rev. B* **79**, 180 406(R) (2009).
- [14] M.A. Lagodi, D. de Waal. *Dyes Pigments* **74**, 161 (2007).
- [15] A. Zoppi, C. Lofrumento, E.M. Castellucci, M.G. Migliorini. *Ann. Chim.* **95**, 239 (2005).
- [16] C.V.M. Jacintho, A.G. Brolo, P. Corio, P.A.Z. Suarez, J.C. Rubim. *J. Phys. Chem. C* **113**, 7684 (2009).
- [17] J.A. Calderón, O.R. Mattos, O.E. Barcia, S.I. Córdoba de Torresi, J.E. Pereira da Silva. *Electrochim. Acta* **47**, 4531 (2002).
- [18] J.B. Yia, J. Dinga, B.H. Liua, Z.L. Dongb, T. Whiteb, Y. Liuc. *J. Magn. Magn. Mater.* **285**, 224 (2005).
- [19] D. Bersani, P.P. Lttici, A. Montenero, S. Pigoni, G. Gnappi. *J. Non-Cryst. Solids* **192–193**, 490 (1995).