

06

Низкотемпературное внутреннее трение в нанокompозитах $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$

© Д.П. Тарасов

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

(Поступило в Редакцию 11 января 2017 г.)

В интервале температур 170–270 К изучены упругие (G) и неупругие (Q^{-1}) свойства нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ ($x = 23-76$ at.%), полученных методом ионно-лучевого распыления. В интервале температур от 225 до 245 К обнаружены максимумы внутреннего трения, связанные с прыжковым движением атомов внутри металлических гранул. Установлено, что величина максимумов растет с увеличением концентрации металлической фазы.

DOI: 10.21883/JTF.2017.09.44914.2161

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 системы гранулированных композиционных материалов систем $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$.

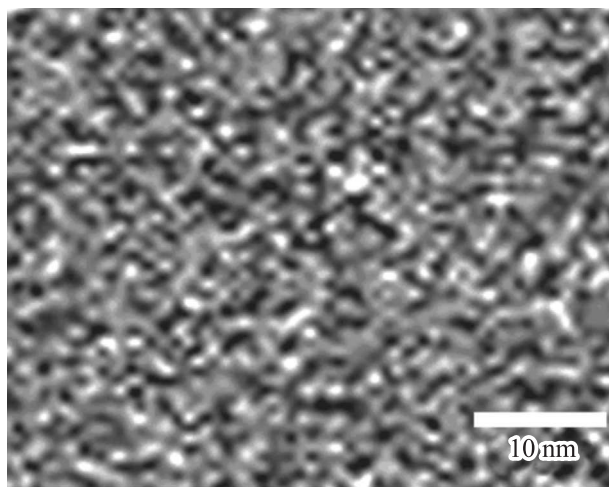


Рис. 1. Микрофотография поверхности свежеприготовленного образца $\text{Co}_{75}(\text{CaF}_2)_{25}$.

Компонентами исследуемых систем является металл Co, испытывающий переход в ферромагнитную фазу ниже 1394 К. Диэлектрическую матрицу композитов $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ формировали на основе известного сегнетоэлектрического соединения PbZrTiO_3 [3].

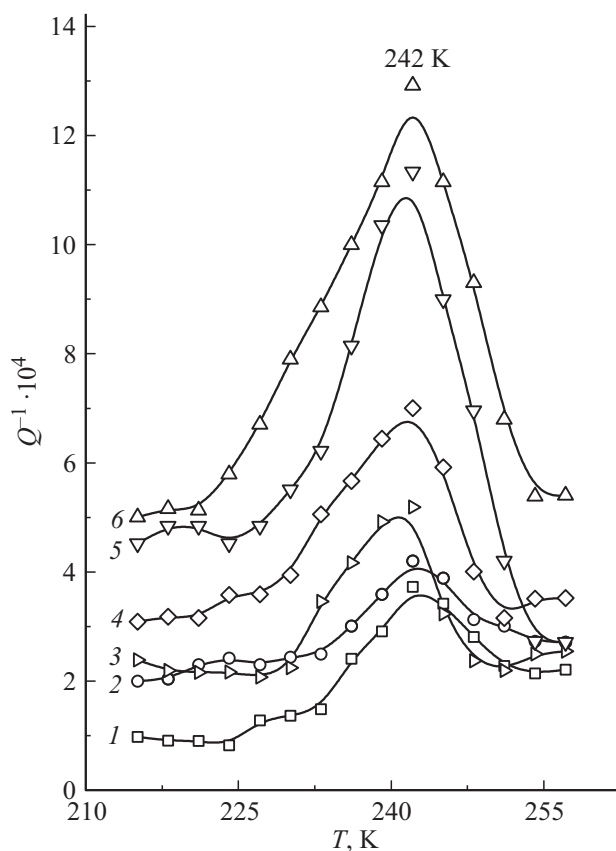


Рис. 2. Температурные зависимости Q^{-1} нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ при различной концентрации металлической фазы x , at.%: 1 — 53, 2 — 51, 3 — 49, 4 — 44, 5 — 36, 6 — 31.

Методика

Наногранулированные композиционные материалы систем $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{100-x}$, $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ и $Co_x(PZT)_{100-x}$ были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени на кремниевую или ситалловую подложку. Мишень представляла собой пластину из кобальта размером $280 \times 80 \times 10$ mm, на поверхности которой были укреплены навески керамики размером $80 \times 10 \times 2$ mm. Применение мишени такой конструкции позволило в одном технологическом цикле получить композиционный материал в виде пленки толщиной около $3 \mu m$, 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 $Co_{75}(CaF_2)_{25}$ представлена на рис. 1. Видно, что полученная структура является гранулированной с размерами гранул ~ 3 nm. Подобная структура наблюдается и у образцов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{100-x}$, $Co_x(PZT)_{100-x}$.

Образцы для измерения внутреннего трения (Q^{-1}) и упругого модуля (G) представляли пластины из кремния или ситалла с напыленным на одну из поверх-

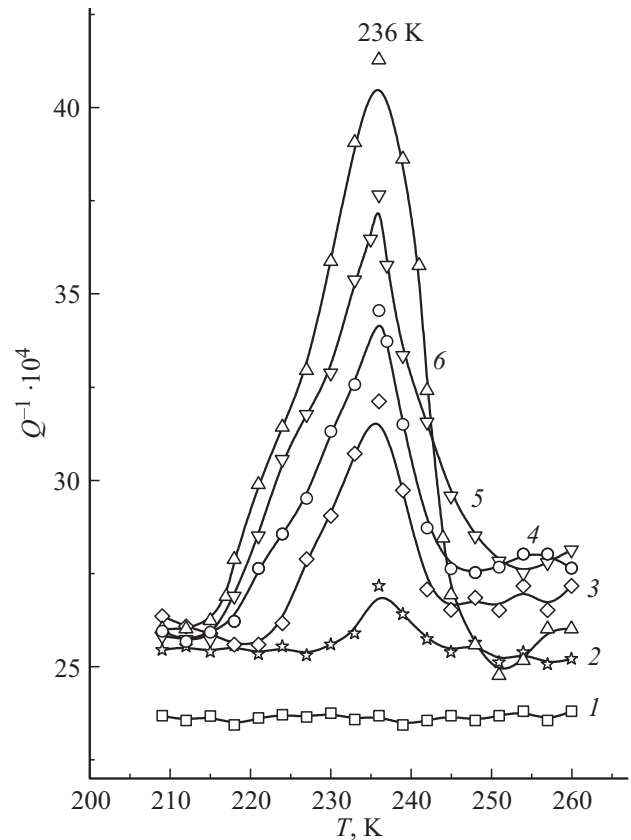


Рис. 4. Температурные зависимости Q^{-1} нанокompозитов $Co_x(PZT)_{100-x}$ при различной концентрации металлической фазы x , at.%. 1 — 24, 2 — 30, 3 — 41, 4 — 61, 5 — 65, 6 — 70.

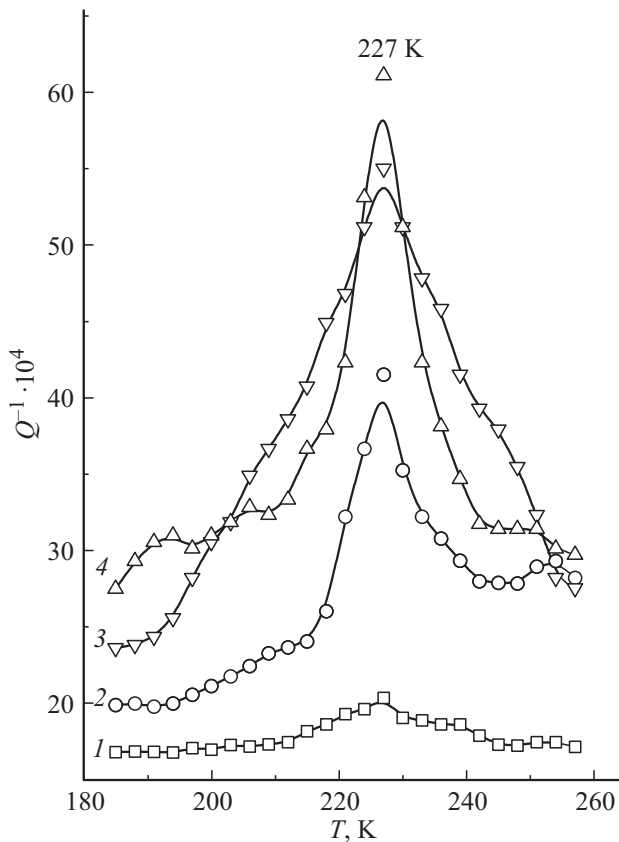


Рис. 3. Температурные зависимости Q^{-1} нанокompозитов $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ при различной концентрации металлической фазы x , at.%. 1 — 80, 2 — 75, 3 — 70, 4 — 57.

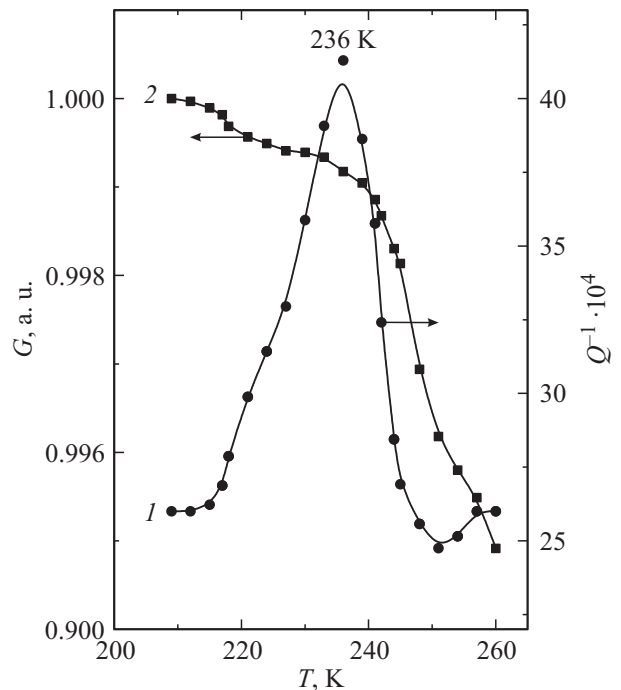


Рис. 5. Температурные зависимости Q^{-1} (кривая 1) и G (кривая 2) нанокompозита $Co_{70}(PZT)_{30}$.

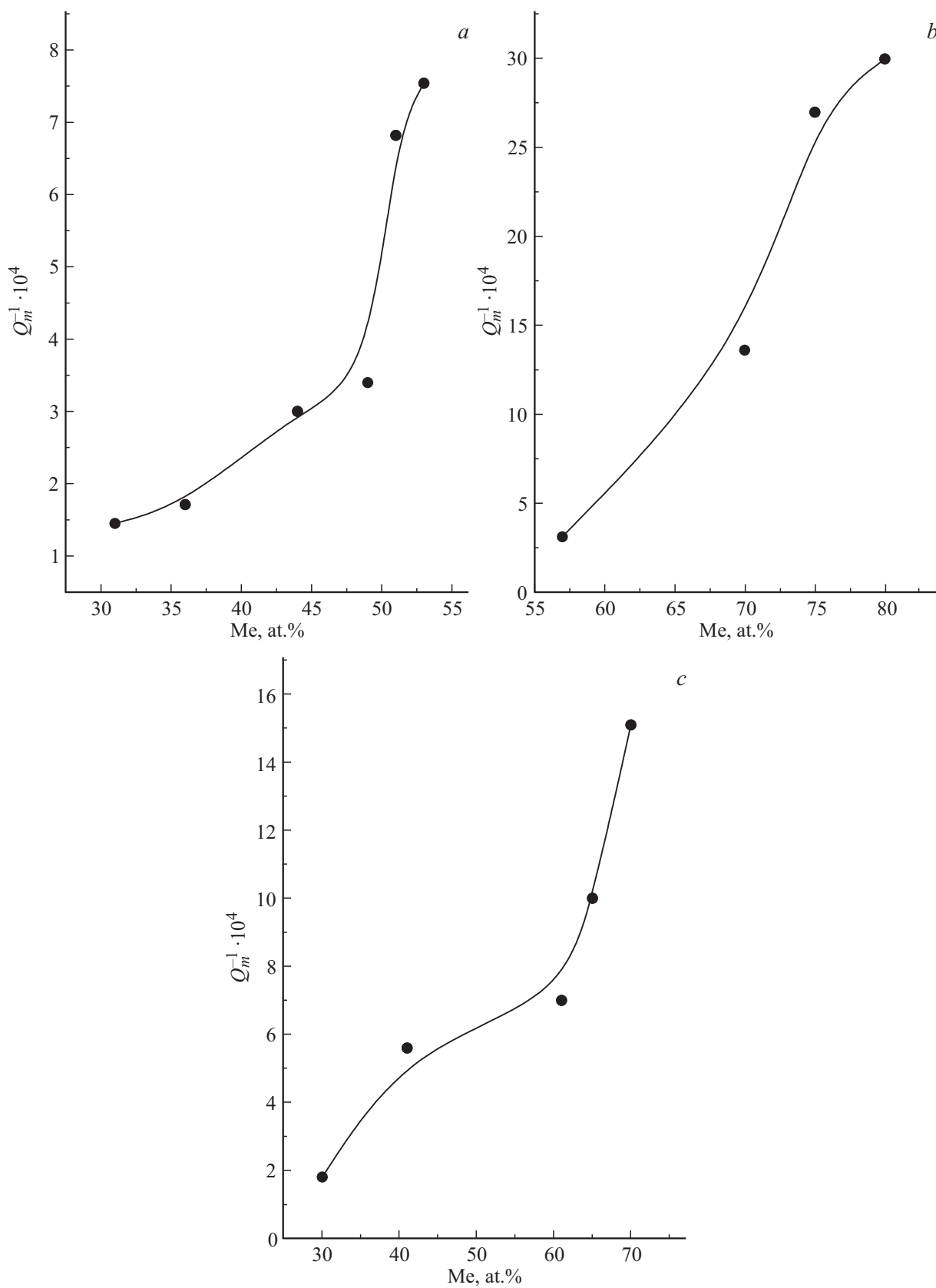


Рис. 6. Зависимости максимума высоты пика Q^{-1} над фоном от содержания металлической фазы нанокompозитов: *a* — $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, *b* — $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$, *c* — $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$.

ностей композиционным материалом толщиной около $2\ \mu\text{m}$. Образцы имели прямоугольную форму размером $5 \times 18 \times 0.4\ \text{mm}$. Измерения температурных зависимостей G и Q^{-1} проводили методом затухания изгибных колебаний на частоте около $20\ \text{Hz}$ в интервале температур от 170 до $270\ \text{K}$ при скорости нагрева $3\ \text{K/min}$. 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 свежеприготовленных образцов наногранулированных композиционных материалов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ в области температур 170 – $270\ \text{K}$.

На рис. 2–4 представлены температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} для нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$.

Как видно из графиков Q^{-1} , в интервале температур от 225 до $245\ \text{K}$ обнаружены максимумы внутреннего трения (рис. 2–4). Их высота зависит от объема металлической фракции и возрастает с увеличением последней. Экспериментально полученным пикам Q^{-1} соответствует смягчение упругого модуля G (рис. 5).

На рис. 6 представлены зависимости максимума высоты пика Q^{-1} над фоном от содержания металлической фазы для нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$. Тот факт, что высота пика Q^{-1} растет с увеличением концентрации металлической фазы, свидетельствует о затухании механических колебаний в аморфной структуре металлического сплава $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$. 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 $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ 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 энергии активации пиков, наблюдаемых для нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, при температуре $242\ \text{K}$ (рис. 2), для нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ при температуре $227\ \text{K}$ (рис. 3) и для нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ при температуре $236\ \text{K}$ (рис. 4). Определенная таким образом по формуле Верта энергия активации составила $0.6 \pm 0.1\ \text{eV}$ для нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $0.5 \pm 0.1\ \text{eV}$ для нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $0.4 \pm 0.1\ \text{eV}$ для нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$.

Эти величины хорошо согласуются с оценками энергии активации упругой релаксации, сделанными по методу полуширины максимума Q^{-1} для соответствующих материалов [6–8].

В области температур, лежащей выше обсуждаемых максимумов внутреннего трения, обнаружено монотонное уменьшение модуля G , сопровождающееся ростом механических потерь с повышением температуры [9].

Заключение

В области температур 170 – $270\ \text{K}$ для исследуемых гранулированных нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ и $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ были обнаружены пики Q^{-1} , температуры которых соответственно составили 242 , 227 и $236\ \text{K}$. При этом установлено, что их величина 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.

Хорошее совпадение рассчитанных и полученных экспериментально значений энергии активации подтверждают предположение о том, что наблюдаемые максимумы внутреннего трения для всех исследуемых нанокompозитов связаны с прыжковым движением атомов внутри металлических гранул.

Список литературы

- [1] *Stognei O.V., Kalinin Yu.E., Zolotukhin I.V., Sitnikov A.V., Wagner V., Ahlhrs F.J.* // *J. Phys.: 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., Калинин Ю.Е., Ситников А.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34. Вып. 11. С. 12–18.
- [7] *Tarasov D.P., Korotkov L.N., Sitnikov A.V.* // *Ferroelectrics.* 2010. Vol. 397. N 1. P. 185–190.
- [8] *Тарасов Д.П., Калинин Ю.Е., Коротков Л.Н., Ситников А.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2009. Т. 35. Вып. 1. С. 90–97.
- [9] *Тарасов Д.П.* // *ЖТФ.* 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 65–69.