

12,13

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

© Ю.В. Касюк¹, Ю.А. Федотова¹, М. Marszalek², А. Karczmariska², М. Mitura-Nowak²,
Ю.Е. Калинин³, А.В. Ситников³

¹ Национальный центр физики частиц и высоких энергий Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

² Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences
Krakow, Poland

³ 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 FeCoZr (~ 64 at.%) и др. В связи с этим цель настоящей работы состоит в выявлении явления давления кислорода P_{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 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 He^+ с энергией 2 MeV, полученные с помощью ускорителя Ван де Графа, коллимировались в пучок 1×1 мм. 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}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 ΔE ; все изомерные сдвиги δ приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$ [7]. В качестве дополнительного метода исследования фазового состава образцов применялось спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия). Измерения проводились на уста-

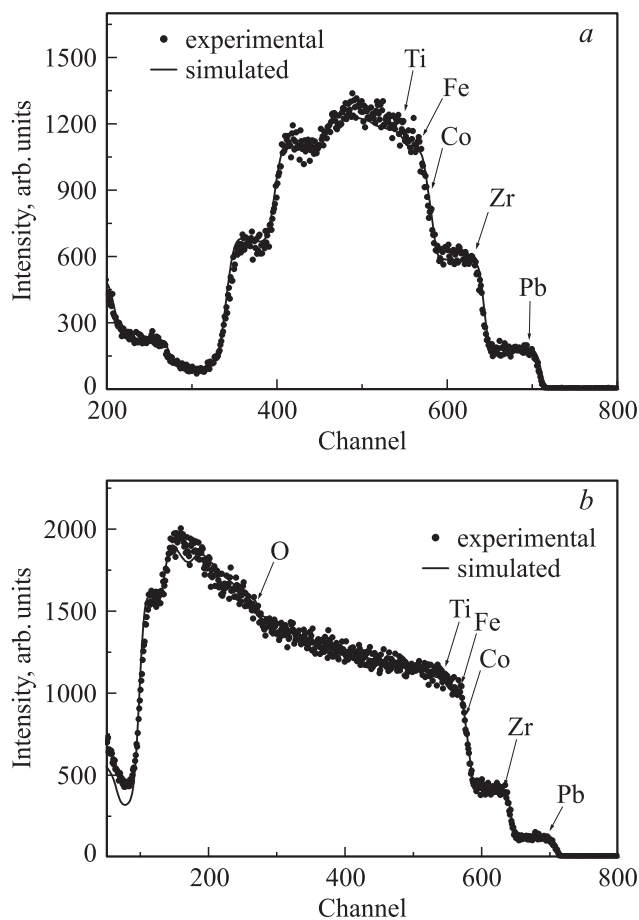


Рис. 1. Спектры POP нанокompозитов $\text{FeCoZr-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ различного состава, синтезированных при $P_{\text{O}_2} = 3.2 \cdot 10^{-3}$ Па. *a* — $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{70}$, *b* — $(\text{FeCoZr})_{47}-(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{53}$.

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)O₃. 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

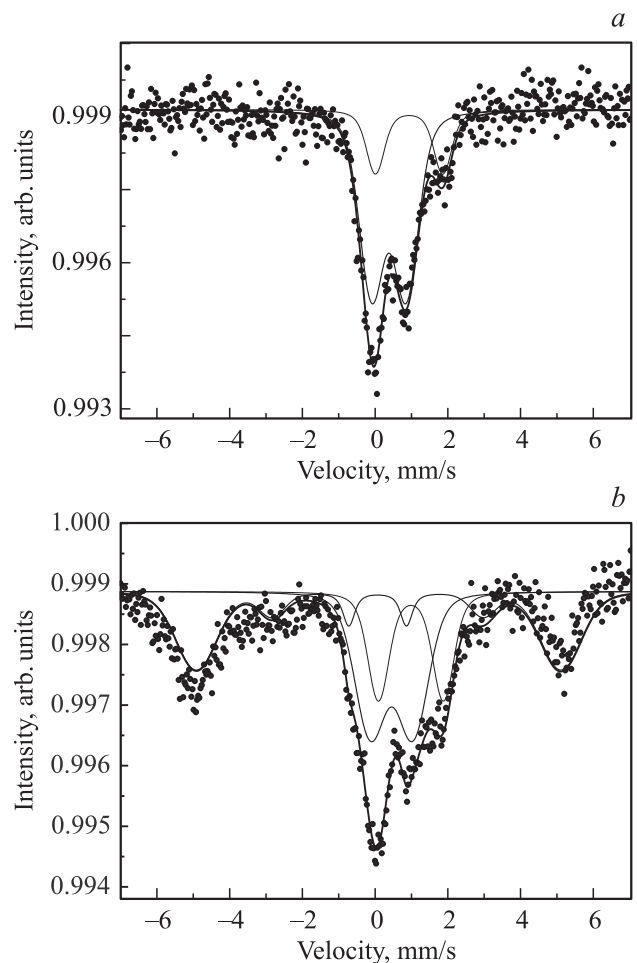


Рис. 2. ЯГР-спектры нанокompозитов FeCoZr–Pb(ZrTi)O₃ различного состава, синтезированных при $P_{\text{O}_2} = 2.4 \cdot 10^{-3}$ Па. *a* — $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{50}$, *b* — $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{23}$.

FeCoZr–Pb(ZrTi)O₃, 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 Fe³⁺(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 Fe²⁺. Отсутствие подспектра, характеризующего суперпарамагнитные частицы неокисленного металлического сплава, который наблюдался в спектрах ГНК FeCoZr–Al₂O₃, 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)₆₇(Pb(ZrTi)O₃)₃₃ зафиксирован магнитный секстет S , сверхтонкие параметры которого ($H_{hf} = 30.0–31.1$ T, δ 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)O₃, 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 Fe³⁺–(Co) независимо от состава композита, включая ГНК с высоким содержанием FeCoZr (81 at.%).

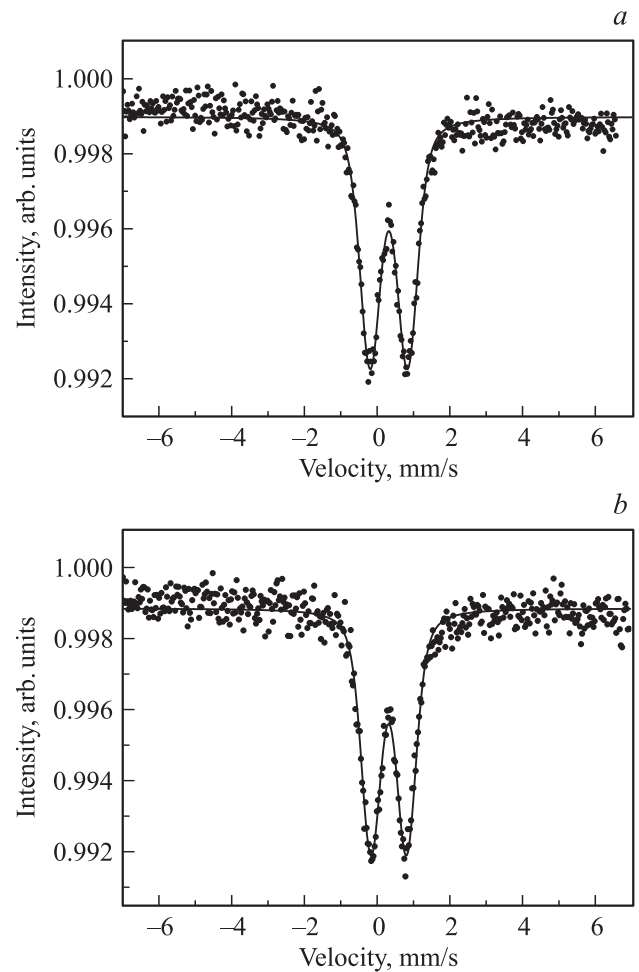


Рис. 3. ЯГР-спектры нанокompозитов FeCoZr–Pb(ZrTi)O₃ различного состава, синтезированных при $P_{O_2} = 3.7 \cdot 10^{-3}$ Pa. *a* — (FeCoZr)₆₇(Pb(ZrTi)O₃)₃₃, *b* — (FeCoZr)₈₁(Pb(ZrTi)O₃)₁₉.

Характер спектров и сверхтонкие параметры данного дублета указывают на суперпарамагнитный характер частиц оксида Fe³⁺–(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 α -Fe₂O₃ 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_{O_2} , т.е. в связи с тем, что Fe обладает большим сродством к кислороду, чем Co, при меньшем давлении O_2 формируются простые оксиды железа. Кроме того, согласно фазовой диаграмме Fe-O, при меньшем P_{O_2} образуются такие оксиды, как FeO и Fe_3O_4 (железо в состояниях Fe^{3+} и Fe^{2+}), тогда как при большем P_{O_2} увеличивается вероятность образования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (только 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 CoFe_2O_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

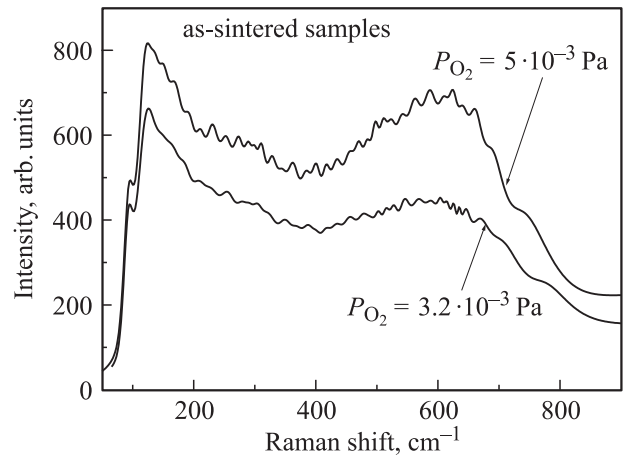


Рис. 4. Рамановские спектры нанокompозита $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$, синтезированного при $P_{\text{O}_2} = 3.2 \cdot 10^{-3}$ и $5.0 \cdot 10^{-3}$ Pa.

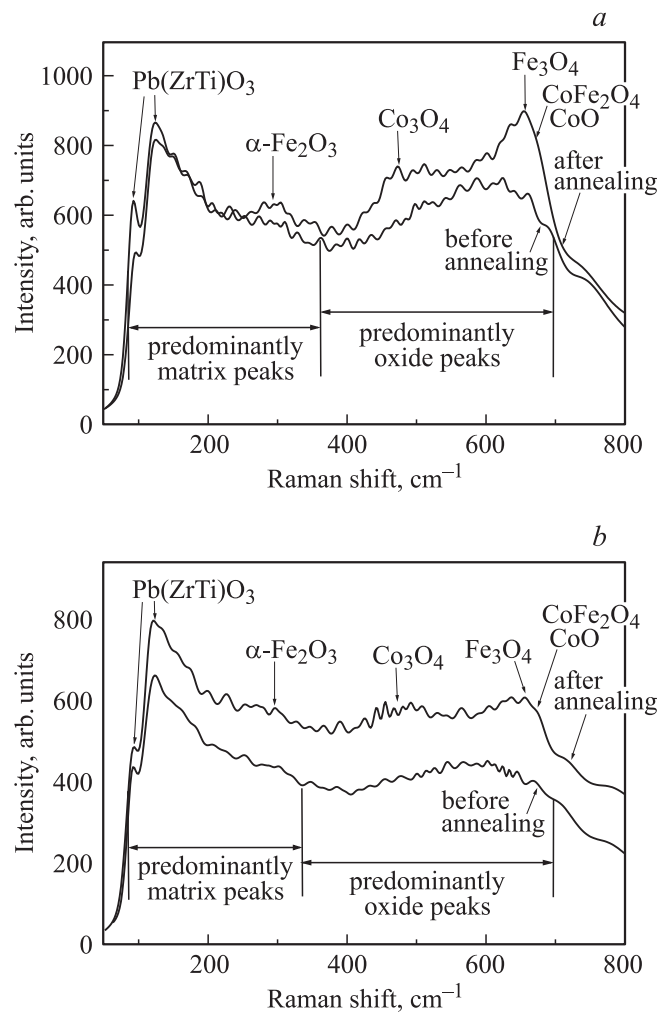


Рис. 5. Рамановские спектры исходного и отожженного (600°C , 10 min) нанокompозита $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$, синтезированного при давлениях кислорода $P_{\text{O}_2} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ (a) и $3.2 \cdot 10^{-3}$ Pa (b).

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, cm^{-1} (эксперимент)	Литературные данные, 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	
CoFe_2O_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	
Fe_3O_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	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	652–666	663–676	[11,14,15]
	229–238	225–226	
		247	
	283–294	290–293	
	400–412	406–412	
	495–500	495–500	
CoO	602–610	600–613	[18]
	652–666	660–670	
	469–477	460–471	
	509–515	507–510	
Co_3O_4	602–610	600	[17]
	673–689	667–668	
	469–477	467–481	
	523–531	522	
	619–626	619	
	671,690		

производилось повторное измерение рамановских спектров обоих образцов после их кратковременного отжига, проводившегося при температуре 600°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 cm^{-1} — Fe_3O_4 ; 673 cm^{-1} — CoFe_2O_4) [11–16].

В области высоких значений волновых чисел преобладают спектральные линии, относящиеся к оксидам Fe (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 (CoO , Co_3O_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)O₃ 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)O₃ формируются оксиды железа (Fe₃O₄, α-Fe₂O₃), кобальта (CoO, Co₃O₄) и сложные оксиды железа с кобальтом (CoFe₂O₄).

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 Fe³⁺(Co) по сравнению с оксидами Fe²⁺. 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 Fe₂O₄ более вероятно при малых давлениях кислорода, а с увеличением P_{O_2} возрастает вероятность образования оксида CoFe₂O₄.

5. Термообработка нанокompозитов FeCoZr–Pb(ZrTi)O₃ приводит к упорядочению структуры формируемых окислов и матрицы, обладающей кристаллической решеткой перовскита Pb(ZrTi)O₃.

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. Srinivasan. *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).