



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.2

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ШУМ ТИПА $1/f$ В СМЕСЕВОМ
МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ КОМПОЗИТЕ $(x)PZT - (1-x)MZF$

С.А. Гриднев, А.В. Калгин

Воронежский государственный технический университет,
Московский пр-т, 14, Воронеж, 394026, Россия, e-mail: s_gridnev@mail.ru
Воронежский государственный технический университет,
Московский пр-т, 14, Воронеж, 394026, Россия, e-mail: kalgin_alexandr@mail.ru

Аннотация. Методом диэлектрической спектроскопии изучен поляризационный шум типа $1/f$ в смесевом магнитоэлектрическом композите $(x)PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3 - (1-x)Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4 [(x)PZT - (1-x)MZF]$ с $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9$ и 1 на частотах от 200 Гц до 50 кГц в интервале температур от комнатной до 770 К. Установлено, что шум $1/f$ в композите $(x)PZT - (1-x)MZF$ вызывается флуктуациями поляризации, а его спектральная плотность зависит от состава композита и температуры.

Ключевые слова: магнитоэлектрический композит, диэлектрическая проницаемость, спектральная плотность шума, флуктуации поляризации, фазовый переход, границы полярных областей, доменные границы.

Введение. К настоящему времени измерения шума со спектром типа $1/f$ проведены на множестве материалах, например, на стеклах [1], релаксорах PMN-PZT [2,3] и PLZT [4], полупроводнике NdFeBC [5], металлах [6] и др.

Существуют различные предположения о том, что вызывает шум $1/f$. Однако в единственном общем подходе к объяснению шума $1/f$, против которого нет прямых возражений, предполагается, что в материалах, обнаруживающих этот шум, происходят разнообразные релаксационные процессы с широким спектром времен релаксации τ , охватывающим много порядков изменения τ [7]. Эти процессы связаны, например, с кинетикой дефектов, т.е. с неупорядоченностью твёрдых тел. На связь шума $1/f$ с дефектами твёрдых тел указывает тот факт, что образцы, изготовленные по одной и той же технологии и имеющие близкие электрофизические параметры, часто обнаруживают разный по величине шум $1/f$: спектральные плотности могут отличаться на порядок и более.

Известно [6], что в общем случае процессы диссипации и релаксации в разных физических системах связаны с флуктуационными явлениями. Поэтому вполне естественной представляется идея связать шум $1/f$ с пространственно неоднородными флуктуациями различных физических величин и кинетическими явлениями. Источниками шума $1/f$ могут быть флуктуации тока (сопротивления) [5], флуктуации температуры [6], флуктуации поляризации [2,3], возникновение и движение точечных дефектов [7], движение доменных границ [2,3], наложение и взаимодействие фазовых переходов [8] и т.д.

Из всех механизмов шума $1/f$ наиболее изучен токовый шум [7], тогда как другим видам шума со спектром типа $1/f$ посвящено сравнительно небольшое количество экспериментальных работ.



В данной работе ставилась задача изучить природу шума $1/f$ в смесевом композите типа пьезоэлектрик - феррит различного состава $(x)\text{PZT} - (1-x)\text{MZF}$.

1. Методика измерения и образцы. Смесевые композиты $(x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3 - (1-x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $|(x)\text{PZT} - (1-x)\text{MZF}|$ с $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и 1 были приготовлены по стандартной керамической технологии [9]. Спекание промышленных порошков PZT и MZF проводилось в атмосфере воздуха при температуре от 1443 до 1473 К, в зависимости от состава, в течение 5 ч. Образцы, используемые в диэлектрических измерениях, имеют размеры $8 \times 4,5 \times 1,5$ мм³. Электроды наносились на наибольшие поверхности образцов методом вжигания серебряной пасты при 873 К в течение 30 мин.

Рентгеноструктурный анализ и микрофотографии подтвердили наличие в полученных композитах только двух фаз: со структурой перовскита и со структурой шпинели.

Измерение диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ образцов композита $(x)\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$ осуществлялось с помощью прецизионного измерителя LCR metr BR2876 в интервале частот 200 Гц – 50 кГц в режиме нагрева со скоростью 2 К/мин в диапазоне температур от комнатной до 770 К.

2. Результаты эксперимента и обсуждение. Закономерности поляризационного шума типа $1/f$ в композите $(x)\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$ с $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9$ и $1,0$ были изучены, используя измерения диэлектрической дисперсии (рис. 1). Видно, что при температуре 593 К на кривых мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' как функции температуры T для PZT (рис. 1 а) наблюдаются пики, связанные с сегнетоэлектрическим фазовым переходом (ФП).

Увеличение содержания феррита в композите приводит к тому, что обнаруженные максимумы размываются, и зависимости $\epsilon''(T)$ становятся неаномальными кривыми, которые сильно зависят от частоты измерительного поля f , причём ϵ'' уменьшается по величине с ростом f . Установлено, что размытие сегнетоэлектрического ФП обусловлено замещением ионов сегнетоэлектрической фазы ионами ферритовой фазы [10]. В данном случае ионы ферритовой фазы можно рассматривать как дефекты, приводящие к композиционному разупорядочению катионов в решётке перовскита, что приводит к флуктуациям состава, возникновению полярных областей с локальными температурами перехода и релаксационному характеру диэлектрической поляризации. При этом спектральная плотность

$$S(\omega) = \epsilon''/\omega \sim f^{-\alpha}, \quad (1)$$

где α – показатель, который характеризует спонтанно флуктуирующий дипольный момент $p(t)$ в гетерогенных системах.

Согласно [2,3], диэлектрическая релаксация вызывает шум, спектральная плотность $S(\omega)$ которого может быть аппроксимирована степенной функцией.

Дипольный момент $p(t)$ может быть найден из флуктуационно-диссипативной теоремы, справедливость которой была доказана для дипольных и спиновых стекол [11] даже в области температур ниже температуры замораживания, где время релаксации t становится неограниченно большим.

Величина α в выражении (1) определяется экспериментально из зависимости $S(\omega) = \epsilon''/\omega$, построенной в виде функции от $\omega = 2\pi f$ в двойном логарифмическом масштабе.

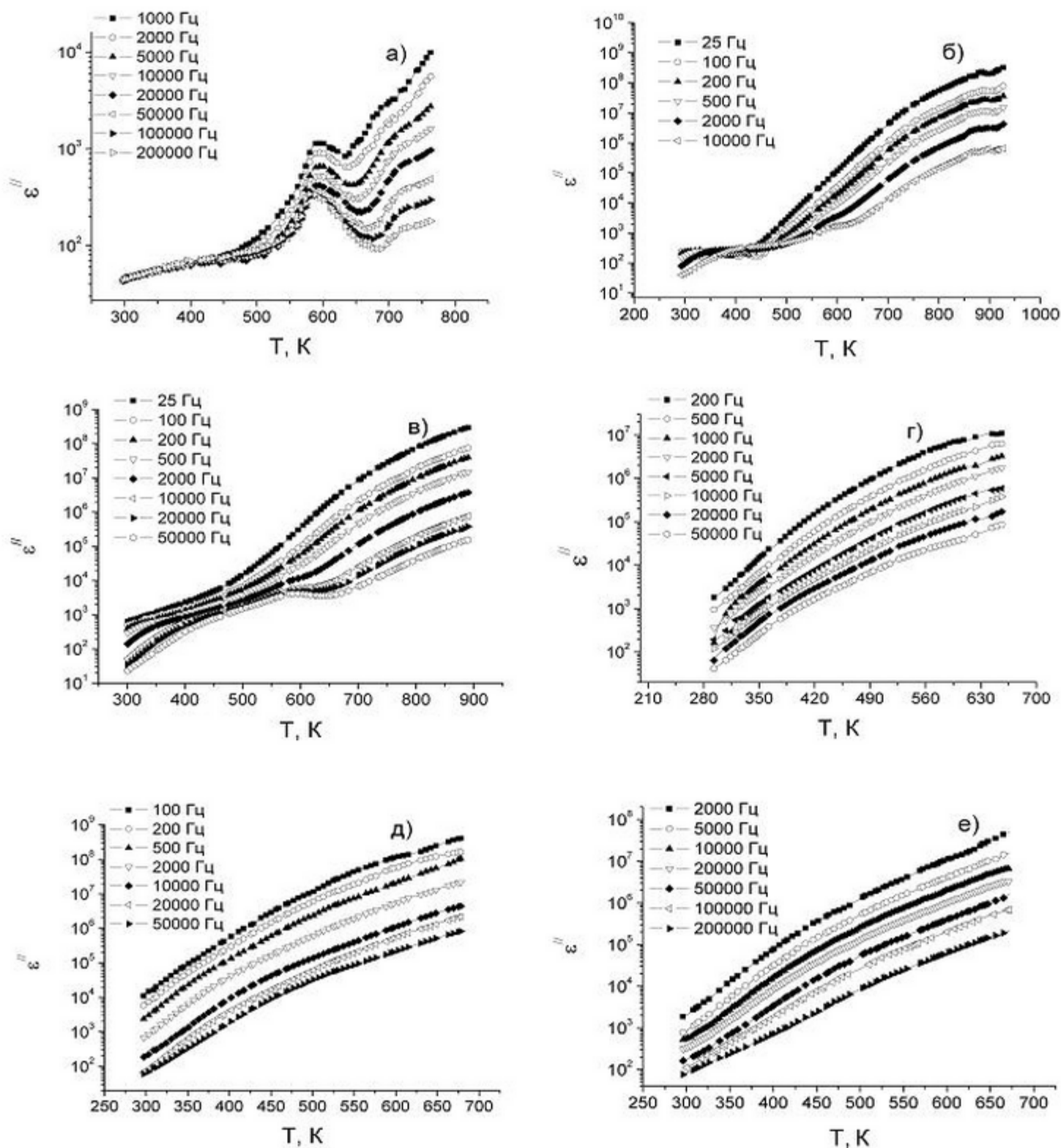


Рис. 1. Температурные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' для композита $(x)\text{PZT} - (1-x)\text{MZF}$ с $x = 1$ (а); $x = 0,9$ (б); $x = 0,8$ (в); $x = 0,6$ (г); $x = 0,4$ (д) и $x = 0,2$ (е) на различных частотах.

Частотная зависимость спектральной плотности шума для состава с $x = 0,6$ показана на рис. 2. Как следует из рисунка, величина $S(\omega)$ резко возрастает по мере понижения частоты измерительного поля от 2000 Гц до 25 Гц, в то время как на частотах больших чем 2000 Гц величина $S(\omega)$ практически не меняется (на рисунке не показано), т.е. форма спектральной плотности шума в зависимости от частоты представляет собой гиперболическую кривую. Ис-

пользуя данные, приведенные на рис. 2, была построена зависимость $S(1/f)$ (вставка на рис. 2).

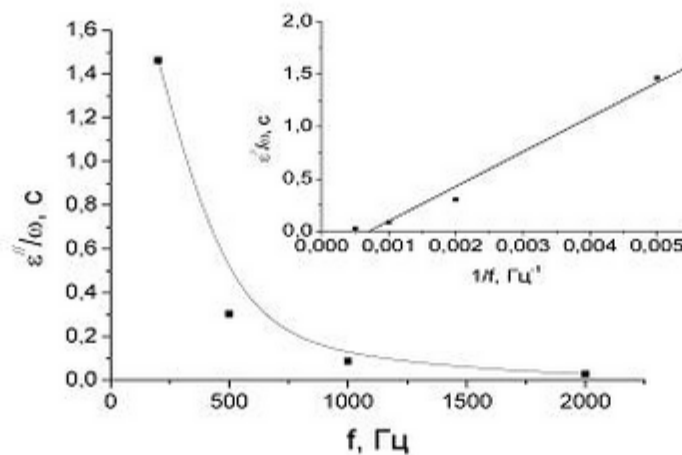


Рис. 2. Зависимость спектральной плотности шума ε''/ω от частоты для композита 0,6PZT - 0,4MZF при температуре 293 К.

На вставке: зависимость ε''/ω от $1/f$.

Можно видеть, что спектральная плотность шума обратно пропорциональна частоте измерительного поля, а это даёт возможность говорить о наличии шума типа $1/f$ в системе 0,6PZT - 0,4MZF. Уменьшение $S(\omega)$ с ростом x (рис. 3) объясняется тем, что при этом уменьшается вклад проводимости в поляризационный шум. Это также свидетельствует о том, что при увеличении содержания PZT система становится менее динамически гетерогенной.

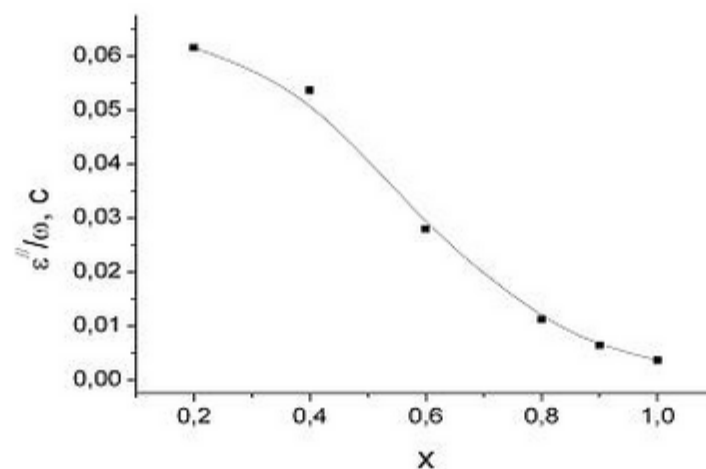


Рис. 3. Зависимость спектральной плотности шума ε''/ω от содержания PZT в композите системы $(x)\text{PZT} - (1-x)\text{MZF}$ при частоте измерительного поля 2 кГц и температуре 293 К.

Об этом же говорит зависимость α от спонтанной деформации a (которая обратно пропорциональна размытию ФП), приведенная на рис. 4.

Для расчёта параметра a можно использовать механизм релаксации низкочастотных механических колебаний при ФП 1-го рода, основанный на термофлуктуационном возникновении зародышей новой фазы и движении фазовой границы через систему стопоров [12]. Модель [12] даёт следующее выражение для высоты пика внутреннего трения:

$$Q^{-1} = \frac{G\beta a^2}{kT} \cdot \frac{m}{\omega}, \quad (2)$$

где t – скорость фазового превращения, пропорциональная скорости изменения температуры; β – эффективное значение объёма зародыша новой фазы; G – модуль сдвига; a – спонтанная деформация в T_C ; k – постоянная Больцмана.

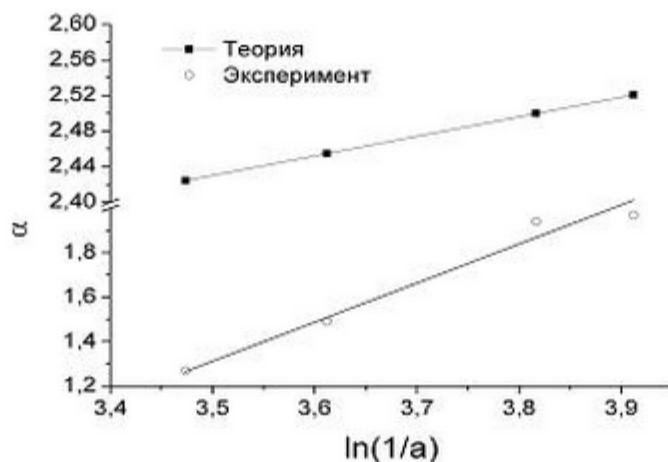


Рис. 4. Зависимость параметра α от $\ln a$ при температуре Кюри для разных составов композита $(x)\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$.

Величина a , найденная из формулы (2) при температуре Кюри, принимает значения 0,031; 0,027; 0,022 и 0,020 для образцов с $x = 1,0; 0,8; 0,6$ и $0,4$ соответственно [10].

Экспериментальная зависимость $\alpha (1/a)$ качественно может быть аппроксимирована эмпирическим уравнением [1]

$$\alpha = \alpha_0 - \beta \ln(\Delta z), \tag{3}$$

где $\alpha_0 = 1,66$, $\beta = 0,22$, Δz - ширина спектра времен релаксации, которая пропорциональна размытию ФП.

Поскольку параметр a обратно пропорционален размытию ФП, то в уравнении (3) можно заменить Δz на $1/a$. Тогда рассчитанная зависимость $\alpha (1/a)$ принимает вид, который показан на рис. 4.

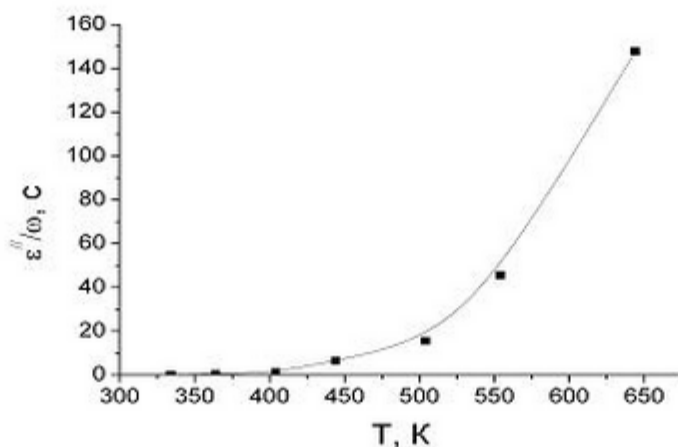


Рис. 5. Зависимость спектральной плотности шума ϵ''/ω от температуры для композита $0,6\text{PZT}-0,4\text{MZF}$ на частоте 2 кГц.

Отметим, что аналогичная зависимость α от ширины интервала наблюдаемых времен релаксации была обнаружена для различных классов стекол [1] и релаксорных сегнетоэлектриков [3].

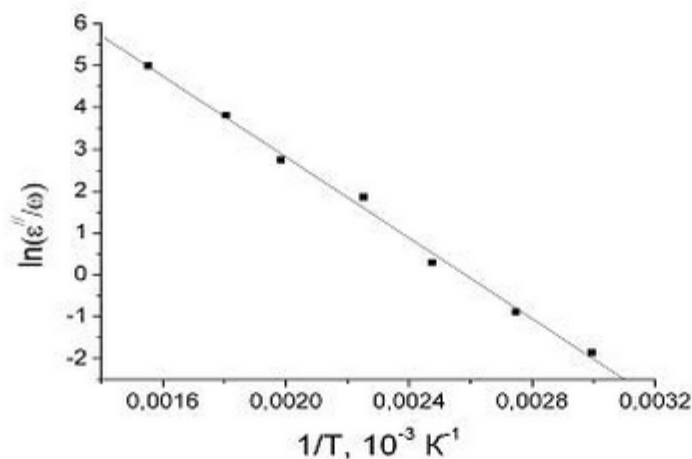


Рис. 6. Зависимость $\ln(\epsilon''/\omega)$ от $1/T$ для композита 0,6PZT-0,4MZF на частоте 2 кГц.

Наблюдаемый в экспериментах шум $1/f$ соответствует аномальному уширению функции распределения времен релаксации τ при понижении температуры и приближении её к температуре замораживания. По-видимому, распределение τ отражает распределение энергий активации процессов флуктуационного возникновения полярных областей, их разрастания и скачкообразного преодоления соответствующими им фазовыми и доменными границами барьеров в многоминимумном потенциале, создаваемых динамически разупорядоченными ионами.

Поскольку преодоление потенциальных барьеров в дебаевской модели является термически активированным процессом, то и спектральная плотность шума должна подчиняться аррениусовской зависимости

$$S(\omega) = \epsilon''/\omega \sim \exp(-U/kT), \quad (4)$$

где U – энергия активации; k – постоянная Больцмана.

Согласно уравнению Аррениуса, повышение температуры должно приводить к росту спектральной плотности шума. Эксперименты (рис. 5) показали, что это действительно так. Величина U для композита 0,6PZT-0,4MZF определялась из зависимости $\ln(\epsilon''/\omega) = f(1/T)$ на частоте 2 кГц и составила 0,42 эВ (рис. 6). Следовательно, преодоление потенциальных барьеров границами полярных областей и доменными границами является термически активированным процессом.

Естественно, вклад в шум $1/f$ может давать не только движение доменных и межфазных границ в потенциальном рельефе, содержащем сложную иерархию состояний, но также и флуктуации температуры, электропроводности и другие процессы. Однако времена релаксации, обусловленные взаимодействием ионов с доменными и фазовыми границами, обычно на много порядков превосходят как время свободного пробега электронов, так и время релаксации температуры в тонком образце. Поэтому шум $1/f$, обусловленный случайными процессами зародышеобразования полярных областей и их релаксацией в результате термоактивированного преодоления барьеров границами полярных областей и доменными границами, может быть на низких частотах $\omega < 1/\tau$ определяющим и превосходить шумы, вызванные флуктуациями температуры и числа носителей заряда.

Выводы. Таким образом, в смесовом магнитоэлектрическом композите $(x)\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$ в интервале температур 334 – 644 К обнаружен поляризационный шум, спектральная плотность

которого ϵ''/ω обратно пропорциональна частоте измерительного поля f , т.е. шум типа $1/f$. Поляризационный шум $1/f$ обусловлен случайными процессами зародышеобразования полярных областей и движения доменных границ в процессе термоактивированного преодоления энергетических барьеров, создаваемых динамически разупорядоченными ионами. Увеличение спектральной плотности шума при уменьшении x свидетельствует об увеличении вклада проводимости в диэлектрические потери и, следовательно, в поляризационный шум.

Работа выполнена в рамках госконтракта ГК № 14.740.12.0855 «Изучение влияния особенностей структуры на физические свойства перспективных функциональных и конструкционных материалов (наноматериалов)» на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» БелГУ

Литература

1. Careri G., Consolini G., Kutnjak Z., Filipic C. and Levstik A. $1/f$ noise and dynamical heterogeneity in glasses // *Phys. Rev. E.* – 2001. – 64. – P.052901(1-4).
2. Гриднев С.А., Цоцорин А.И., Калгин А.В. Низкочастотная диэлектрическая релаксация (шум $1/f$) в релаксорах системы $(1-x)$ PMN- (x) PZT // *Известия РАН. Сер. Физическая.* – 2007. – 71;10. – С.1416-1419.
3. Gridnev S.A., Tsotsorin A.N. and Kalgin A.V. Low-frequency $1/f$ noise in solid solution based on lead magnesium niobate // *Phys. Stat. sol.(b).* – 2008. – 245;1. – P.224-226.
4. Rychetsky I., Kamba S., Porokhonsky V., Pashkin A., Savinov M., Bovtun V., Petzelt J., Kosec M. and Dressel M. Frequency-independent dielectric losses ($1/f$ noise) in PLZT relaxors at low temperatures // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – 15;35. – P.6017-6030.
5. Геращенко О.В. Аномально низкий токовый шум в наноструктурной керамике NdFeBC // *Письма в ЖТФ.* – 2008. – 34;3. – С.70-74.
6. Коган Ш.М. Электронный шум и флуктуации в твёрдых телах / Ш.М. Коган. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 368 с.
7. Коган Ш.М. Низкочастотный токовый шум со спектром типа $1/f$ в твёрдых телах // *УФН.* – 1985. – 145;2. – С.285-328.
8. Коверда В.П., Скоков В.И. Масштабные преобразования $1/f$ флуктуаций при неравновесных фазовых переходах // *ЖТФ.* – 2004. – 74;9. – С.4-8.
9. Окадзаки К. Технология керамических материалов / К. Окадзаки. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.
10. Gridnev S.A., Kalgin A.V. Mutual doping of components in magnetoelectric particulate $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3\text{-Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite // *Phys. Stat. sol.(b).* – 2010. – 397. – P.1769-1772.
11. Reim W., Koch R.H., Malozemoff A.P., Ketchen M.B. and Maletta H. Magnetic equilibrium noise in spin-glasses: $\text{Eu}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{S}$ // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – 57. – P.905-908.



12. Gridnev S.A. The investigation of low-frequency acoustic properties of ferroelectrics and ferroelastics by torsion pendulum technique // *Ferroelectrics*. – 1990. – 112. – P.107-127.

POLARIZATION $1/f$ NOISE IN THE PARTICULATE MAGNETOELECTRIC COMPOSITE $(x)\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$

S.A. Gridnev, A.V. Kalgin

Voronezh State Technical University,
Moskovskii av., 14, Voronezh, 394026, Russia, e-mail: s_gridnev@mail.ru
Voronezh State Technical University,
Moskovskii av., 14, Voronezh, 394026, Russia, e-mail: kalgin_alexandr@mail.ru

Abstract. Using the dielectric spectroscopy method, the polarization $1/f$ noise in the particulate magnetoelectric composite $(x)\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3-(1-x)\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [$(x)\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$] with $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9$ and $1,0$ at frequencies of $200 \text{ Hz} - 50 \text{ kHz}$ over a temperature range from room temperature to 770 K has been studied. It is established that the $1/f$ noise in the composite $(x)\text{PZT}-(1-x)\text{MZF}$ is caused by polarization fluctuations and its spectral density depends on the composite composition and temperature.

Keywords: magnetoelectric composite, dielectric permittivity, noise spectral density, polarization fluctuations, phase transition, boundaries of polar regions, domains.

УДК: 548.4; 538.951-405

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВНУТРЕННЕГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА V-4Ti-4Cr

И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, С.В. Овчинников, К.В. Гриняев

Томский государственный университет,
пр. Ленина 36, Томск, Россия, 634050, e-mail: ditenberg_i@mail.ru

Аннотация. Исследованы особенности метода низкотемпературного внутреннего окисления, как способа повышения высокотемпературной прочности сплава V-4Ti-4Cr.

Ключевые слова: сплавы ванадия, прочность, термическая стабильность.

1. Введение. В работах [1, 2] на примере сплавов V-Zr, V-Cr-Zr, V-Mo-Zr была показана высокая эффективность метода внутреннего окисления (ВО) при формировании структурных состояний, обеспечивающих значительное повышение температуры рекристаллизации этих сплавов. В настоящей работе проведено исследование возможности применения низкотемпературного ВО в качестве метода повышения высокотемпературной прочности сплава системы V-4Ti-4Cr путём совмещенного дисперсного и субструктурного упрочнения.

2. Материалы и методика проведения эксперимента. Использовался сплав V-4,36Cr-4,21Ti-0,013C-0,011N-0,02O (вес. %). Низкотемпературное диффузионное легирование проведено по схеме, аналогичной [1], с той разницей, что кратковременные отжижки образцов на