

11,19,06

Термодинамические свойства и фазовые переходы микрокристаллической и наноструктурированной керамики SmFeO_3

© С.Н. Каллаев¹, Н.М.-Р. Алиханов^{1,2}, З.М. Омаров¹, С.А. Садыков², М.А. Сирота³,
К.Г. Абдулвахидов^{3,4}, А.В. Солдатов³

¹ Институт физики ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

³ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

⁴ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН,
Ростов на Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

Поступила в Редакцию 14 марта 2019 г.

В окончательной редакции 14 марта 2019 г.

Принята к публикации 19 марта 2019 г.

Исследованы теплоемкость и диэлектрические свойства микрокристаллической и наноструктурированной керамики SmFeO_3 , полученной твердофазным методом, спеканию которой предшествовала обработка при комнатной температуре синтезированной шихты в наковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией. Установлено, что механоактивация приводит к существенному размытию антиферромагнитного-сегнетоэлектрического перехода и смещению температуры фазового перехода в область низких температур. Обнаружен фазовый переход при $T = 558$ К, который имеет типичный для релаксоров частотно-зависимый характер. Показано, что дефектная структура может играть доминирующую роль в формировании физических свойств керамики.

Ключевые слова: керамика, фазовые переходы тепловые свойства, диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47851.418

1. Введение

Феррит самария SmFeO_3 (SFO) относится к семейству редкоземельных ортоферритов с перовскитоподобной кристаллической структурой $PPnma/Pbnm, D_{2h}^{16}$ [1]. SFO обладает высоким коэффициентом магнитоstriction, высокими температурами магнитного упорядочения ~ 670 К и спин-переориентации 480 К, которые делают его потенциальным кандидатом на магнитоэлектрические приложения [2,3]. Однако возможность несобственного сегнетоэлектричества в монокристаллах SFO были спорными [3]. В последнее время повышенный интерес исследователей к этому материалу связан с обнаружением в нем несобственной сегнетоэлектрической поляризации при $T_C = 670$ К ($P_s = 100 \mu\text{C}/\text{m}^2$) [4]. Совпадение точек Кюри и Нееля ($T_C = T_N$) дает основание отнести данное соединение к мультиферроикам второго рода, в которых сегнетоэлектрическая (СЭ) фаза индуцируется магнитоэлектрическим (МЭ) взаимодействием [5].

В ряде работ [4,6,7] сообщается, что SFO демонстрирует сложный характер температурно-обусловленной спиновой динамики магнитоактивных катионов, который в результате конкурирующих взаимодействий между Sm (f -подрешетка) и Fe (d -подрешетка) подрешетками приводит к слабому ферромагнетизму и фазовым

превращениям. В частности, в области температур $T_{SR} = 450-480$ К происходит спин-переориентационный переход, в результате которого изменяется магнитная симметрия d -подрешетки.

В последние годы при исследовании микро- и нанокристаллических образцов SFO обнаружено, что уменьшение размера частиц приводит к заметным изменениям структурных и физических (магнитных и сегнетоэлектрических) свойств [8,9]. Наномасштабные эффекты на структуру и физические свойства мультиферроиков были в центре внимания многих недавних исследований в области материаловедения. Этот интерес обусловлен потенциальными возможностями практического применения таких наноструктурированных оксидов. Более того, структура и свойства таких соединений и их изменения при внешних воздействиях в последнее время является предметом обсуждения. Все это стимулирует дальнейшие подробные исследования оксидных керамических материалов с наноразмерными структурами как в научном, так и в прикладном плане.

В настоящей работе мы исследовали теплоемкость и диэлектрические свойства микро- и нанокристаллического SFO в широком интервале температур 300–800 К, включая области фазовых переходов.

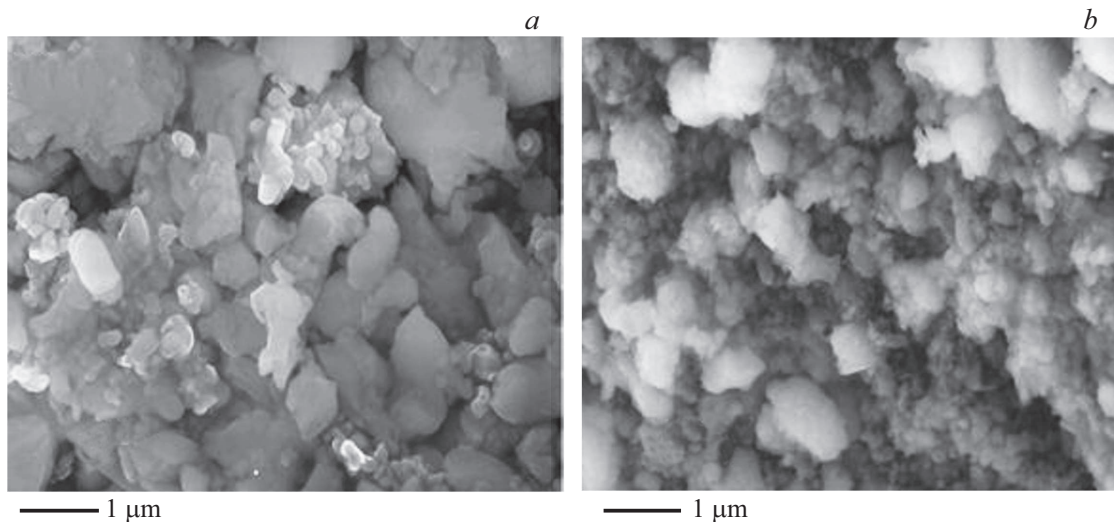


Рис. 1. Микрофотографии исходного (а) и механоактивированного (b) образцов SmFeO_3 .

2. Экспериментальная процедура

Объектами исследования являлись керамические образцы SmFeO_3 . В качестве исходных реактивов для синтеза SFO использовались химически чистые оксиды Sm_2O_3 и Fe_2O_3 , которые перемешивались в течение двух часов в агатовой ступке с добавлением этилового спирта. Шихту обжигали в платиновом тигле при температуре $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 2 h. Затем полученный материал перемалывался в течение получаса и подвергался механоактивации под давлением 200 МПа между вертикально расположенными наковальнями Бриджмена, нижняя из которых вращалась с угловой скоростью $\Omega = 0.3 \text{ rad/min}$. Из активированного при фиксированном давлении и сдвиговой деформации порошка изготавливался образец в форме диска. Спекание образца проводилось без добавления связующих добавок в течении двух часов при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$.

Рентгеноструктурный анализ полученных материалов проводился на порошковом рентгеновском дифрактометре HZG-4B. Кристаллическая структура исходного и механоактивированной керамики SmFeO_3 при комнатной температуре относится к группе симметрии $Pnma$ [10]. Примесные фазы в пределах чувствительности рентгеновского дифракционного анализа не были обнаружены.

Исследования диэлектрической проницаемости и теплоемкости проводились на керамических образцах диаметром 5 mm и толщиной 1 mm. В качестве контактов использовалась серебряносодержащая паста.

3. Результаты исследований

Микрофотографии исходного и механоактивированного образцов, сделанные на электронном микроскопе FE-SEM Zeiss SUPRA 25, приведены на рис. 1. Как видно на SEM-изображениях механоактивированный образец

характеризуется „рыхлой“ структурой. Распределение размеров зерен в образце имеет мультимодальный характер в диапазоне 20–600 nm.

На рис. 2,3,4 представлены результаты исследования теплоемкости C_p и диэлектрической проницаемости ϵ исходного поликристаллического и наноструктурированного образцов феррита самария SmFeO_3 . Из рис. 2 видно, что аномальное поведение на температурной зависимости C_p мультиферроика SFO, характерное для фазовых переходов, наблюдается при температурах $T_{\text{NC}} \approx 675 \text{ K}$, $T^* \approx 558 \text{ K}$, $T_{\text{SR}} \approx 460 \text{ K}$. Согласно [4], при T_{NC} происходит антиферромагнитный и несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход. В случае наноструктурированного образца температура перехода T_{NC} смещается в область низких температур на 9 K (см. рис. 1). На температурных зависимостях C_p исходного (микрокристаллического) и наноструктурированного об-

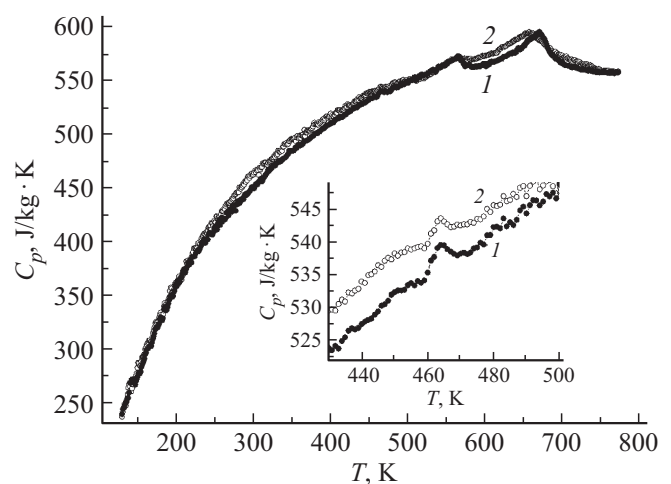


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости микрокристаллического (1) и наноструктурированного SmFeO_3 (2).

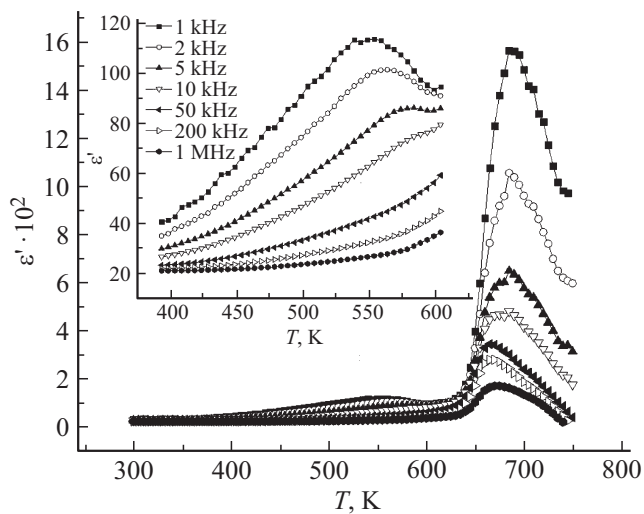


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости микрокристаллического образца SmFeO_3 .

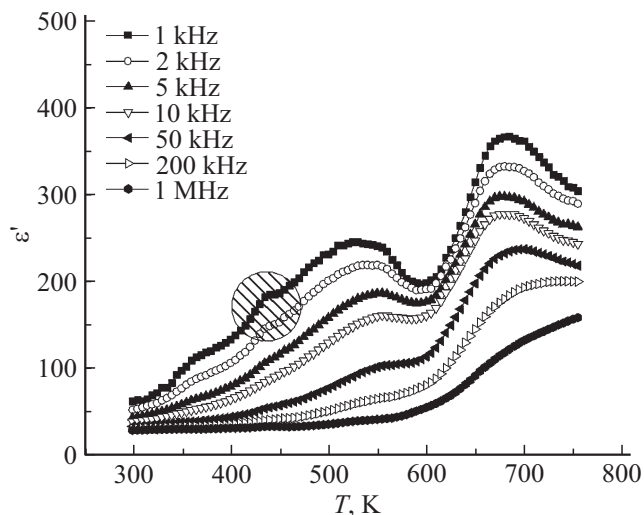


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости наноструктурированного образца SmFeO_3 .

разцов наблюдается слабая аномалия (вставка на рис. 1) в области спин-ориентированного перехода $T_{\text{SR}} \approx 460$ К. В этой области температур 450–480 К аномальное поведение магнитных и диэлектрических свойств наблюдалось в работах [6,7].

Как видно из рис. 2, на температурной зависимости C_p при $T^* \approx 558$ К обнаружена λ -аномалия, которая наблюдается и на температурной зависимости ϵ в виде „купола“ (рис. 3, 4). Следует отметить, что в работе [11] в области температур 500–600 К на температурной зависимости диэлектрической проницаемости также отмечался широкий „горб“, характерный для структурных изменений. Природа этой аномалии пока не ясна.

На рис. 3 и 4 представлены результаты исследований диэлектрической зависимости исходной и наноструктурированной SmFeO_3 в области высоких температур. Как

видно из рис. 3 и 4, на зависимостях $\epsilon(T)$ аномалии проявляются в области тех же температур, что и на зависимостях $C_p(T)$. Сильная частотная зависимость $\epsilon(\omega)$ обусловлена тем, что в области при T_N реализуется и сегнетоэлектрический фазовый переход, как отмечено в работах [4]. Механоактивация приводит к размытию антиферромагнитного — сегнетоэлектрического перехода T_{NC} , существенному уменьшению ϵ в широкой области температур и смещению температуры T_{NC} в область низких температур на величину $\Delta T \approx 7$ К. Такое поведение связано с тем, что механоактивация приводит к высокой концентрации точечных дефектов и дислокаций в наноструктурированной керамике [10]. Высокая концентрация дефектов [12] и создаваемое дислокациями поле деформаций [13] может существенно повлиять на особенности термодинамических величин образца в области фазового перехода. Согласно [12], высокая концентрация дефектов может приводить к увеличению величины теплоемкости и размытию термодинамических свойств в области фазового перехода, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 2 и 4). В [13] показано, что упорядоченные области вблизи дислокационных линий могут возникать значительно выше температуры перехода в „идеальном“ кристалле. Упорядоченные области образуют сложный случайный каркас, состоящий из упорядоченных доменов (электрических или магнитных) в различных кристаллитах и пронизывающих весь кристалл, хотя и занимающих малую долю его объема. Корреляционная длина таких областей очень мала. При определенной температуре $T > T_{\text{NC}}$ такая структура может перейти в состояние с преобладающим числом доменов с определенным знаком поляризации или направлением намагниченности, то есть имеет место фазовый переход в дислокационном каркасе. С понижением температуры толщина упорядоченных областей каркаса растет, и при $T = T_{\text{NC}}$ должны возникать сравнительно большие упорядоченные кластеры, захватывающие многие дислокации. В результате в области $T \approx T_{\text{NC}}$ упорядочение распространяется на весь объем кристалла, и на эксперименте это должно проявиться как размытый фазовый переход второго рода.

Таким образом, физическими причинами экспериментально наблюдаемого размытого фазового перехода T_{NC} наноструктурированного SmFeO_3 могут быть высокая концентрация точечных дефектов, образование дислокационного каркаса и границы кристаллитов. Смещение фазового перехода механоактивированного образца в область низких температур может быть связано с уменьшением размеров кристаллитов (размерный эффект [14,15]).

На температурных зависимостях $C_p(T)$ и $\epsilon(T)$ аномальное поведение в области $T \approx 558$ К, характерное для фазового перехода, проявляется на всех исследованных образцах. Как видно из рис. 3 (см. вставку) и 4, на температурной зависимости ϵ в области T^* наблюдается характерное для сегнеторелаксоров поведение: размытие фазового перехода в широкой области температур,

смещение максимума ε при T^* в область высоких температур с увеличением частоты и сильная частотная зависимость ε . При этом в случае исходного образца переход при T^* полностью размывается на частотах $\omega \geq 50$ kHz, а наноструктурированного — $\omega \geq 1$ MHz. Такое релаксорное поведение обычно связывают с возникновением нанополярных областей в матрице основной структуры, то есть в этой области температур наряду с антиферромагнитной фазой возможно существует фаза с нанополярными областями (нанодоменная структура), которая при высоких частотах переходит в сегнетоэлектрическую доменную структуру.

Как видно из рис. 2 и 4, на зависимостях $C_p(T)$ и $\varepsilon(T)$ при температуре $T_{SR} \approx 460$ K отмечаются слабые аномалии как микрокристаллической, так и наноструктурированной керамики SmFeO_3 . Согласно [4,6,7] в этой области температур в результате конкурирующих взаимодействий между Sm (f -подрешетка) и Fe (d -подрешетка) подрешетками реализуется спин-переориентационный переход, который приводит к слабому ферромагнетизму. При этом с увеличением частоты аномалия $\varepsilon(T)$ размывается и исчезает на частотах $\omega > 2$ kHz. Следует отметить, что впервые диэлектрическая аномалия (в области спин-переориентационного перехода), не связанная со структурными изменениями, была обнаружена в феррите висмута Поломской [16] при температуре 458 K.

4. Заключение

Таким образом, результаты исследований термодинамических свойств микрокристаллической и наноструктурированной керамики SmFeO_3 показывают, что механоактивация приводит к существенному размытию антиферромагнитного-сегнетоэлектрического перехода T_{NC} и смещению температуры перехода в область низких температур. При $T^* = 558$ K реализуется фазовый переход, который имеет типичный для сегнеторелаксоров частотно-зависимый характер. Показано, что дефектная структура играет основную роль в формировании физических свойств керамики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 296 с.
- [2] A. Ahlawat, S. Satapathy, R.J. Choudhary, M.M. Shirodkar, M.K. Singh, P.K. Gupta. RSC Adv. **6**, 44843 (2016).
- [3] J.-H. Lee, Y.K. Jeong, J.H. Park, M.-A. Oak, H.M. Jang, J.Y. Son, J.F. Scott. Phys. Rev. Lett. **108**, 219702 (2012).
- [4] J.-H. Lee, Y.K. Jeong, J.H. Park, M.-A. Oak, H.M. Jang, J.Y. Son, J.F. Scott. Phys. Rev. Lett. **107**, 117201 (2011).
- [5] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **182**, 6, 594 (2012).
- [6] Y.K. Jeong, J.-H. Lee, S.-J. Ahn, H.M. Jang. Solid State Commun. **152**, 1112 (2012).
- [7] L.G. Marshall, J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, J.-Q. Yan, D.G. Mandrus. Phys. Rev. B **86**, 064417 (2012).
- [8] S. Chaturvedi, P. Shyam, R. Bag, M. Shirodkar, J. Kumar, Harleen Kaur, S. Singh, A.M. Awasthi, S. Kulkarni. Phys. Rev. B **96**, 024434 (2017).
- [9] S. Chaturvedi, P. Shyam, A. Apte, J. Kumar, A. Bhattacharyya, A.M. Awasthi, S. Kulkarni. Phys. Rev. B **93**, 174117 (2016).
- [10] K.G. Abdolvakhidov, S.N. Kallaev, M.A. Kazaryan, P.S. Plyaka, S.A. Sadikov, M.A. Sirota, S.V. Zubkov. Mater. Sci. Eng. Conf. Ser. (2016). doi:10.1088/1757-899X/112/1/012020
- [11] C.-Y. Kuo, Y. Drees, M.T. Fernandez-Diaz, L. Zhao, L. Vasylechko, D. Sheptyakov, A.M.T. Bell, T.W. Pi, H.-J. Lin, M.-K. Wu, E. Pellegrin, S.M. Valvidares, Z.W. Li, P. Adler, A. Todorova, R. Kuchler, A. Steppke, L.H. Tjeng, Z. Hu, A.C. Komarek. Phys. Rev. Lett. **113**, 217203 (2014).
- [12] А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собынин. ЖЭТФ **76**, 345 (1979).
- [13] И.М. Дубровский, М.А. Кривоглаз. ЖЭТФ **77**, 1017 (1979).
- [14] Shan Lin, Tianquan Lu, Changqing Jin, Xiaohui Wang. Phys. Rev. B **74**, 134115 (2006).
- [15] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, К. Абдулвахидов. ФТТ **5**, 1011 (2013).
- [16] M. Polomska, W. Kaczmarek, Z. Pajak. Phys. Status Solidi **23**, 567 (1974).

Редактор Т.Н. Василевская