

06,11

Структура, зеренное строение и диэлектрические свойства керамик твердых растворов $YCu_xMn_{1-x}O_3$

© А.В. Назаренко¹, А.В. Павленко^{1,2}, К.Г. Абдулвахидов²

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: avnazarenko1@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 октября 2020 г.

В окончательной редакции 23 октября 2020 г.

Принята к публикации 23 октября 2020 г.

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии были изготовлены керамики твердых растворов системы $YCu_xMn_{1-x}O_3$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15$. Проведены исследования их структуры, микроструктуры и диэлектрических свойств, включающие измерение температурно-частотных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь и удельной электропроводности. Установлено, что в керамиках формируется преимущественно гексагональная фаза, при этом их зеренная структура неоднородная, а синтез происходил с образованием жидких фаз эвтектического происхождения. Показано, что аномальное поведение диэлектрических характеристик при $T = 30–200^\circ\text{C}$ во всех керамиках связано с проявлением эффектов межслоевой поляризации, а при $T = 222^\circ\text{C}$ ($x = 0.05$), 234°C ($x = 0.10$) и 247°C ($x = 0.15$) — с „изоструктурным“ переходом, являющимся промежуточным между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами.

Ключевые слова: мультиферроик, манганит иттрия, твердый раствор, диэлектрическая проницаемость, микроструктура.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50594.229

1. Введение

В настоящее время мультиферроикам уделяют особое внимание из-за большого потенциала их применения в современных технологических отраслях. Это связано с взаимодействием между различными подсистемами в таких структурах [1], главным образом — сегнетоэлектрической (СЭ) и магнитной [2]. Редкоземельные манганиты $ReMnO_3$ (Re — редкоземельный элемент) являются типичными представителями данной группы материалов и в зависимости от ионного радиуса Re при комнатной температуре могут образовываться как с орторомбической (Orth) структурой (Re — от La до Dy), так и с гексагональной (Hex) (Re — от Ho до Lu), что связывается с толеранс-фактором Гольдшмидта [3]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}. \quad (1)$$

Близким по структуре и свойствам к $ReMnO_3$ является манганит иттрия ($YMnO_3$). Он занимает особую позицию среди манганитов, что обусловлено возможностью его изготовления в стабильной при комнатной температуре как в Orth-фазе, так и в Hex-фазе [4,5]. Синтезируется он при достаточно высоких температурах ($T_{\text{синт}} \sim 1300\text{ K}$). При комнатной температуре он является сегнетоэлектриком (СЭ) с пространственной группой симметрии $R\bar{6}3m$, в котором поляризация является следствием малых смещений в подрешетке

иттрия [6]. Переход в параэлектрическую фазу протекает при $T_C \approx 900\text{ K}$, а антиферромагнитное (АФМ) упорядочение возникает ниже температуры $T_N \approx 80\text{ K}$ [7,8]. Перовскитная Orth-фаза (пространственная группа симметрии $Pnma$ [9]), образующаяся при высоких давлениях и температурах, не является устойчивой — повторный отжиг без приложения давления переводит к образованию Hex-фазы [10]. Однако в твердых растворах (ТР) на основе $YMnO_3$ орторомбическая фаза достаточно устойчива, хотя и формируется часто „в паре“ с гексагональной [11]. Одной из причин этого является возможность катионов марганца переходить, например, в состояние Mn^{4+} , которое соответствует наименьшему ионному радиусу марганца [12], за счет чего толеранс-фактор (1) возрастает. Это связано с низкими температурами превращений в „цепочке“ $Mn^{(4+)}O_2$ (873 K) \rightarrow $Mn_2^{(3+)}O_3$ (1173 K) \rightarrow $Mn_3^{(2+)+(3+)}O_4$ (1573 K), которые могут быть еще более низкими в многоэлементных композициях и осуществляться как при синтезе, так и при спекании материала. Это может привести к возникновению в данных структурах ферримагнитных свойств, как это имеет место, например, в манганитах висмута-лантана [13]. Как показал анализ литературы, внедрение более чем 20% меди в $YMnO_3$ приводит к образованию перовскитной фазы, при меньших же концентрациях преобладает Hex-фаза с примесями [14]. Целью настоящей работы является исследование структуры, микроструктуры и диэлектрических свойств в

Структурные параметры системы ТР $YCu_xMn_{1-x}O_3$ при комнатной температуре

Параметр	$YMnO_3$ [16]	$YCu_{0.05}Mn_{0.95}O_3$	$YCu_{0.10}Mn_{0.90}O_3$	$YCu_{0.15}Mn_{0.85}O_3$
$a, b, \text{Å}$	6.139(0)	6.145(7)	6.141(7)	6.139(8)
$c, \text{Å}$	11.410(0)	11.385(7)	11.376(7)	11.373(9)
Orth-фаза	—	+	+	—
$V, \text{Å}^3 (Z = 6)$	61.90	62.07	61.94	61.89
$\rho_{x\text{-ray}}, \text{g/cm}^3$	—	5.132	5.143	5.147
Y1-O1	2.279(8)	2.283(2)	2.315(8)	2.278(5)
Y1-O2	2.342(4)	2.342(3)	2.321(6)	2.341(5)
Y1-O3	2.332(2)	2.321(5)	2.258(3)	2.323(7)
Y2-O1	2.255(9)	2.265(0)	2.295(3)	2.257(3)
Y2-O2	2.323(5)	2.312(5)	2.266(8)	2.318(6)
Y2-O4	2.449(7)	2.466(1)	2.550(7)	2.447(7)
Mn-O1	1.838(2)	1.832(1)	1.819(3)	1.831(3)
Mn-O2	1.867(9)	1.866(2)	1.876(1)	1.863(2)
Mn-O3	2.061(0)	2.063(4)	2.063(7)	2.061(3)
Mn-O4	2.055(8)	2.057(7)	2.055(6)	2.055(9)
Mn/Cu-O3-Mn	118.009(7)	117.992(6)	117.840(2)	118.007(9)
Mn/Cu-O4-Mn	119.388(2)	119.437(9)	119.502(7)	119.414(4)

интервале температур 30–400°C керамик твердых растворов $YCu_xMn_{1-x}O_3$ с $x = 5\text{--}15\%$).

2. Методы получения и исследования

При синтезе керамик твердых растворов $YCu_xMn_{1-x}O_3$ ($x = 0.05, 0.10$ и 0.15) использовались простые оксиды Y_2O_3, CuO и Mn_2O_3 качеством не ниже „ч.д.а.“. Стехиометрические смеси образцов перемешивались в этиловом спирте в течение 1 h, после чего брикетировались в диски диаметром 5 mm. Стадия синтеза проводилась поэтапно при температурах $T_1 = 850^\circ\text{C}$ ($\tau_1 = 3$ h) и $T_2 = 1160^\circ\text{C}$ ($\tau_1 = 2$ h). Дальнейшее спекание проводилось с использованием традиционной керамической технологии.

Для исследования фазового состава и кристаллической структуры объектов использовался метод рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра Bruker D2 PHASER. Изучение зеренного строения керамики проводилось на 3D-сканирующем лазерном микроскопе Keyence VK-9700.

Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ϵ'/ϵ_0 , и тангенса угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$, в диапазоне частот $f = 10^2\text{--}10^5$ Hz и удельного электрического сопротивления образцов при $T = 300\text{--}700$ K получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра НЮКИ 35-50 с использованием методики № ГСССД МЭ 184–2011. Для проведения измерений на поверхности керамики наносилась паста aurogmal 38 (DODUCO GmBH). Относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ/ϵ_0) определялась из соотношения $C = \epsilon\epsilon_0 S/h$, где C — емкость структуры, h — толщина слоя сегнетоэлектрика, S — площадь электрода, $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m — электрическая постоянная.

3. Результаты и обсуждение

В изготовленных керамических образцах, по данным РФА и РСА, частично представленных нами ранее в [15], формируется преимущественно гексагональная фаза. В ТР с концентрацией Cu ниже 15% кроме Гек-фазы имеется небольшие примеси, а также перовскитная фаза, количество которой снижается с увеличением концентрации меди (рис. 1). Тенденция в изменении параметров гексагональной ячейки объектов (таблица с

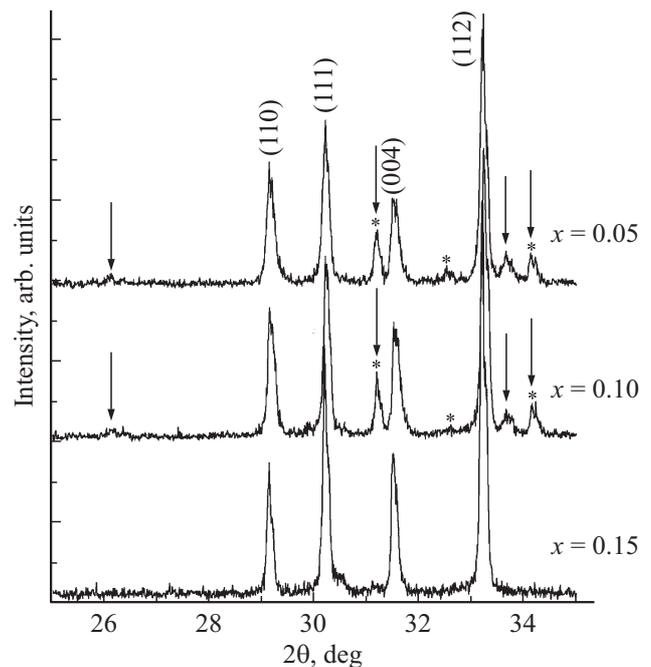


Рис. 1. Рентгенограммы системы ТР $YCu_xMn_{1-x}O_3$ при комнатной температуре. Стрелки — Orth-фаза, (*) — примесь YMn_2O_5 .

ростом концентрации меди свидетельствует о частичном ее вхождении в базовую структуру. Изменение длин связи и углов позволяет заключить, что уменьшение объема происходит не только за счет изменения линейных размеров ячейки, но и ее формы. При этом можно проследить аномальный характер концентрационного изменения геометрии элементарной ячейки. При общем снижении объема/параметров наблюдается особенность в ТР с $x = 0, 10$. Это возможно говорит о различной конфигурации валентных состояний марганца.

После спекания при температуре $T_2 = 1160^\circ\text{C}$ керамики $\text{YCu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ и $\text{YCu}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$ обладали меньшей плотностью, чем $\text{YCu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$, что можно было хорошо наблюдать даже при их визуальном осмотре. Это так же проявилось при изучении поверхности механических сколов керамик системы ТР $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ методами оптической микроскопии, представленные на рис. 2–4. Характер механического скола, прошедшего как по самим зернам, так и по их границам, позволил нам во всех случаях достаточно хорошо проанализировать форму и габитусы кристаллитов, а также межкристаллитное пространство. Видно, что зеренная структура керамик достаточно неоднородна, при этом как размеры зерен, так и их форма достаточно сильно варьируются. Это может быть обусловлено, в том числе, и выявленным выше сложным фазовым составом керамик. В целом, выделяются 3 отличающихся группы зерен: I — крупные конгломераты мелкозернистых кристаллитов размером $8\text{--}15\ \mu\text{m}$, II — кристаллиты правильной формы, близкой к параллелепипед-образной, размером $2\text{--}5\ \mu\text{m}$, III — кристаллиты с округлой формой размером $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ (рис. 2, 3). Ввиду фиксирования межкристаллитных прослоек толщиной от 0.5 до $2\ \mu\text{m}$, „обволакивающих“ кристаллиты, с преобладающим содержанием меди [15], формирование зерен типа III, может быть следствием частичного изменения характера спекания керамик в рамках обычной керамической технологии: от твердофазного к спеканию с участием жидкой фазы (ЖФ) (рис. 4). Учитывая, что в случае твердофазных реакций [17] практически всегда по технологическим причинам не весь объем исходных реагентов участвует в синтезе и, как следствие, остаются непрореагировавшие сырьевые компоненты, очевидно присутствие в шихтах определенного количества, не вошедшего в структуру CuO , с которым может быть связано образование ЖФ [18]. Анализ фазовой диаграммы системы $\text{Cu}\text{--}\text{O}$ показывает, что в случае частичной потери кислорода, которая неизбежна в рамках ОКТ при температуре спекания, температура плавления оксида $\text{CuO}_{1-\delta}$ может снижаться до 1090°C . Учитывая же возможность образования ЖФ с участием ионов меди в результате образования эвтектических смесей, нельзя исключить возможность еще большего снижения температуры [19], что мы фиксируем вероятнее всего.

На рис. 5 приведены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ керамик ТР $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.05, 0.10$ и 0.15 в рассматриваемом температурно-частотном диапазоне.

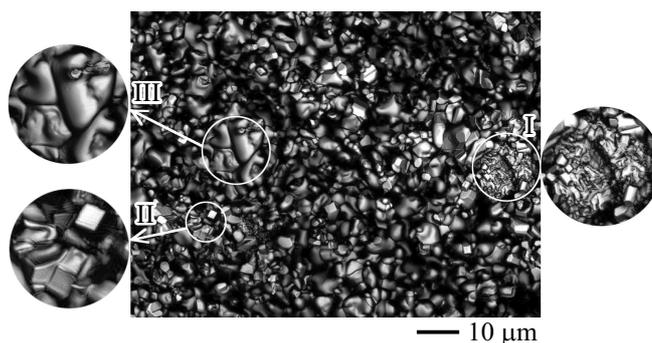


Рис. 2. Микроструктура участка поперечного скола состава $\text{YCu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$.

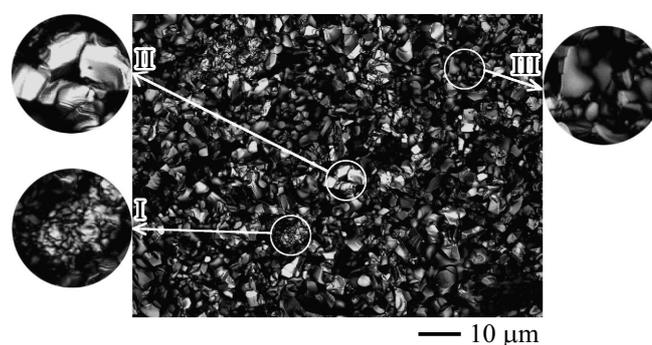


Рис. 3. Микроструктура состава участка поперечного скола $\text{YCu}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$.

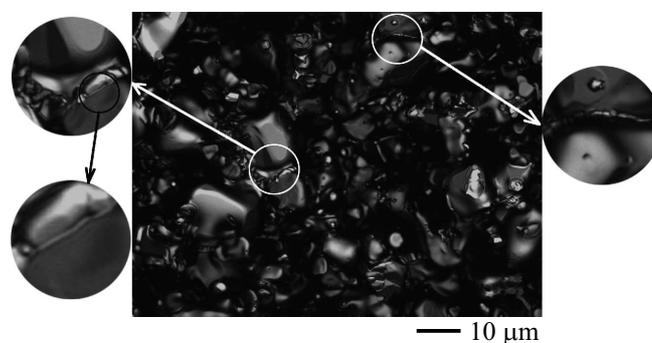


Рис. 4. Микроструктура состава участка поперечного скола $\text{YCu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$.

При комнатной температуре керамики характеризовались невысокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ($40\text{--}80$) и высокими значениями тангенса угла диэлектрических потерь (до 5), что является следствием высокой сквозной электропроводности керамик ($\gamma_{\text{ст}} \sim 10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$), дающей прямой вклад $\gamma_{\text{ст}}/(\varepsilon_0\omega)$ в значение $\text{tg } \delta$ [20]. На кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ во всех случаях по мере роста температуры при $T = 25\text{--}120^\circ\text{C}$ формировались максимумы при T_m , положение которых при увеличении f с 10^3 Hz до 10^5 Hz смещалось в высокотемпературную область: для $\text{YCu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ — с 4°C до 75°C , для $\text{YCu}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$ — с 38°C до 86°C

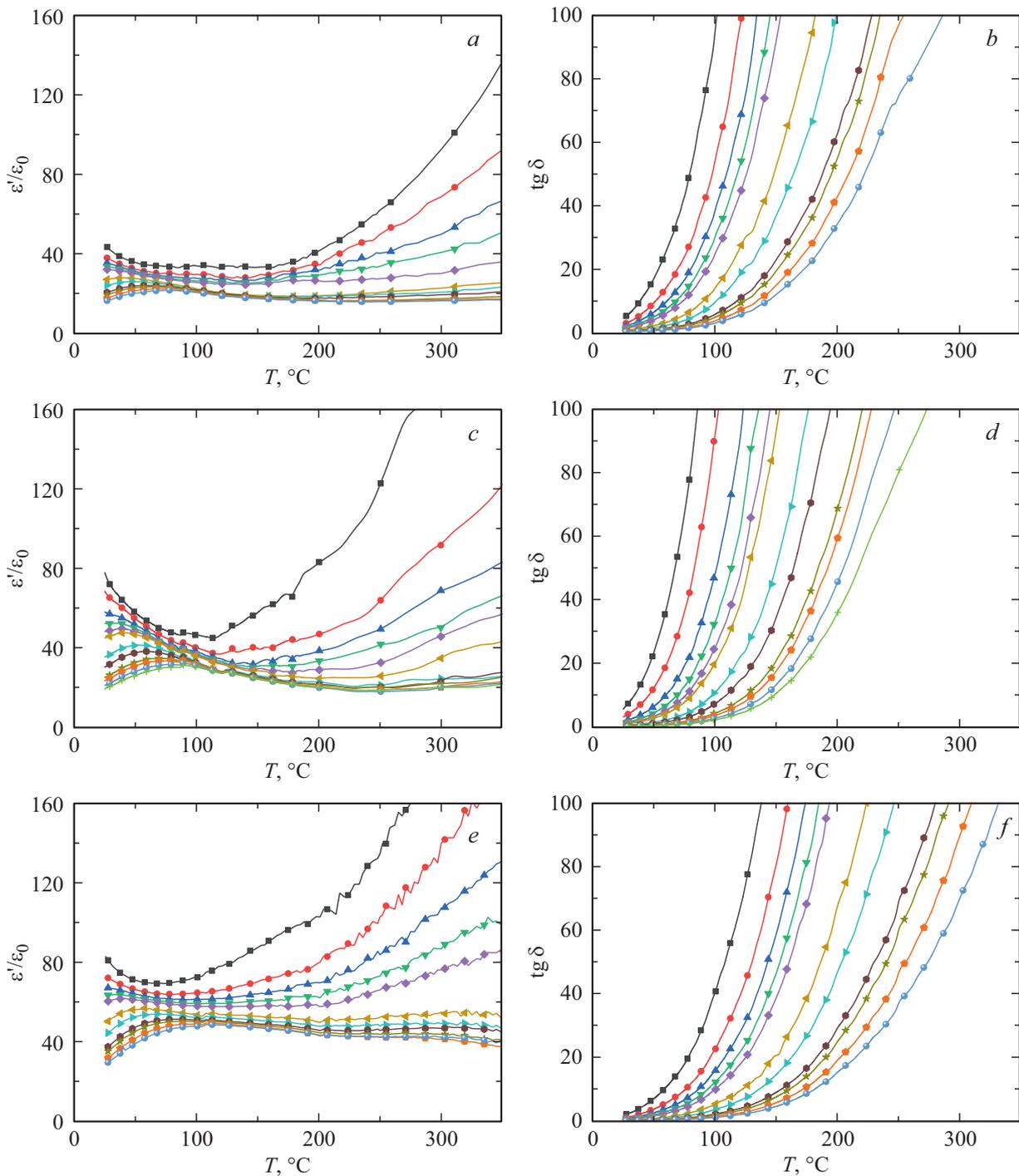


Рис. 5. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ в интервале $T = 30\text{--}350^\circ\text{C}$ и $f = 10^2\text{--}10^5$ Hz для ТР керамик $YCu_{0.05}Mn_{0.95}O_3$ (a, b), $YCu_{0.10}Mn_{0.90}O_3$ (c, d) и $YCu_{0.15}Mn_{0.85}O_3$ (e, f).

и для $YCu_{0.15}Mn_{0.85}O_3$ — с 40°C до 102°C . При более высоких температурах значения ϵ'/ϵ_0 монотонно возрастали. На зависимостях $\text{tg } \delta(T)$, в свою очередь, аномалии в этой области идентифицировались достаточно слабо и главным образом при наибольших частотах в виде „горбов“ или точек перегиба, что обусловлено отмеченным ранее вкладом в диэлектрический отклик сквозной электропроводности объектов, возрастающей

по мере роста температуры (рис. 6). Зависимость $T_m(f)$ в анализируемом частотном диапазоне для всех керамик описывалась соотношением Аррениуса (рис. 6)

$$f = f_0 \exp(E_{\text{act}}/(kT_m)), \quad (2)$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_{act} , k — постоянная Больцмана.

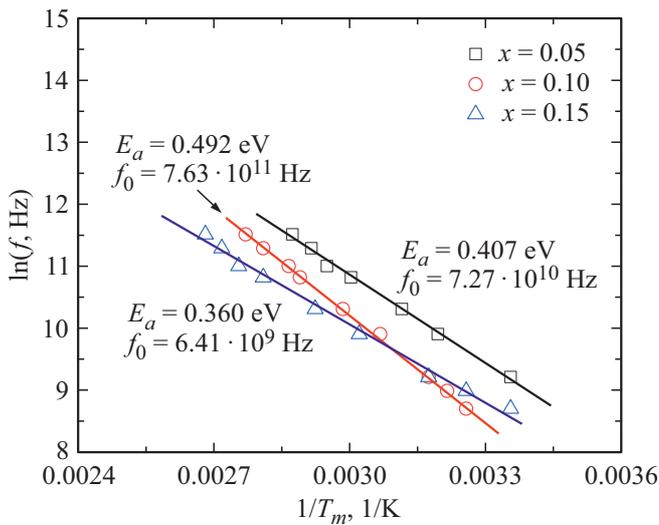


Рис. 6. Зависимость $\ln(f)$ от $1/T$ керамик $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.05, 0.10$ и 0.15 . Прямые линии — результат расчета согласно соотношению Аррениуса (2).

Зависимости удельной электропроводности исследуемых керамик от температуры, построенные в координатах Аррениуса приведены на рис. 7. Видно, что во всех случаях в интервале температур $25\text{--}400^\circ\text{C}$ зависимость $\ln(\gamma)(1/T)$ носит фрагментарно линейный характер (для $\text{YCu}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ $25\text{--}247^\circ\text{C}$ — I и $247\text{--}400^\circ\text{C}$ — II; для $\text{YCu}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{O}_3$ $25\text{--}234^\circ\text{C}$ — I и $234\text{--}400^\circ\text{C}$ — II; для $\text{YCu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_3$ $30\text{--}222^\circ\text{C}$ — I и $222\text{--}400^\circ\text{C}$ — II), что свидетельствует о термоактивационных механизмах электропроводности материалов в анализируемом диапазоне температур. Рассчитанные значения энергии активации позволяют связать проводимость главным образом с кислородными вакансиями [20]. Высокая элект-

ропроводность приводит к тому, что даже в слабых электрических полях в материале происходит накопление зарядов на различного рода границах раздела, отличающиеся диэлектрическими свойствами (проводимостью и диэлектрической проницаемостью) [20]. Их наличие установлено нами, частично, при анализе микроструктуры керамик (см. рис. 2), а также обусловлено существованием, учитывая симметрию объектов, спонтанной поляризации, в экранировке которой участвуют свободные заряды материала. Все это как раз-таки и способствует проявлению эффектов межслоевой поляризации (максвелл-вагнеровская поляризация) и сопутствующей ей диэлектрической релаксации, что мы и фиксировали на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$. Близость рассчитанных значений $E_{\text{акт}}$ для всех керамик и сопоставимый температурный диапазон, где мы фиксируем соответствующие релаксационные максимумы, свидетельствует о едином механизме, дающим основной вклад в диэлектрический отклик для всех исследуемых керамик.

С увеличением концентрации Cu, температура излома на кривых $\ln(\gamma)$ от $1/T$, свидетельствующая об изменении энергии активации электропроводности материала, смещалась в высокотемпературную область с 495 до 520 К. Учитывая данные работы [7,21,22], это может быть связано с „изоструктурной“ фазовой перестройкой, которая может происходить за счет смещений и поворотов Mn-содержащих бипирамид. Такое фазовое превращение является промежуточным между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами.

4. Выводы

1. Изготовлены ТР системы $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.05, 0.10, 0.15$ по обычной керамической технологии. Синтез происходил с образованием жидких фаз эвтектического

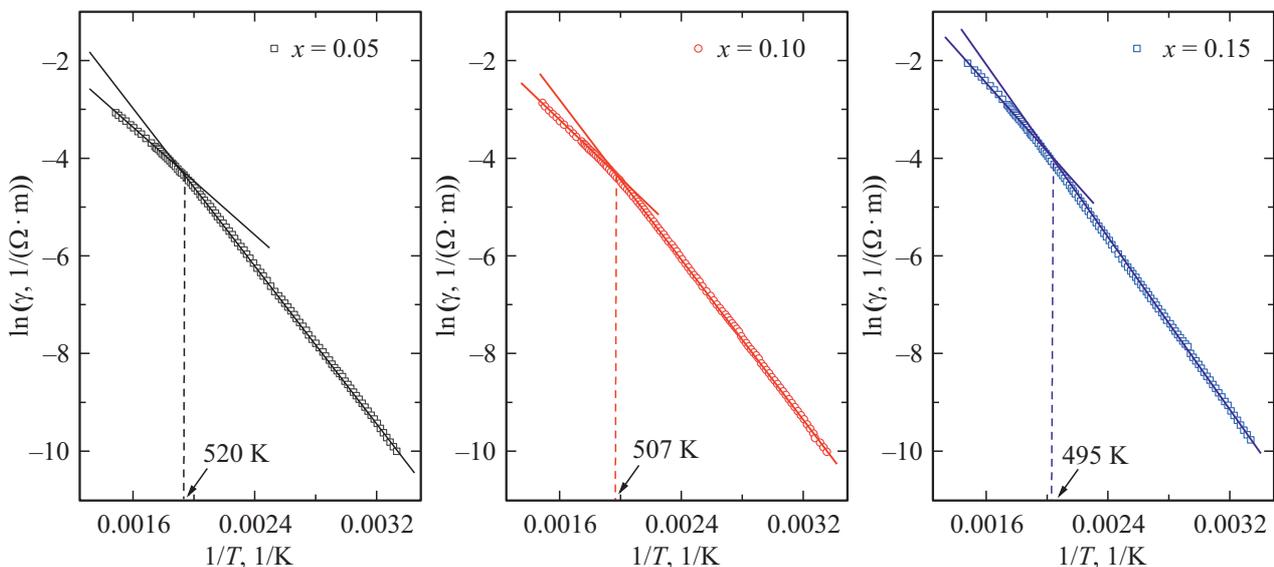


Рис. 7. Зависимости $\ln(\gamma)$ от $1/T$ в интервале температур $25\text{--}400^\circ\text{C}$ для ТР керамик $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.05, 0.10$ и 0.15 .

происхождения, признаки присутствия которых были выявлены при анализе микроструктуры материалов. Зеренное строение керамик является неоднородным, размер и форма кристаллитов разнообразны и варьируются в широких пределах.

2. По данным РСА и РФА установлено, что с увеличением концентрации меди происходит снижение параметров ячейки, что говорит об образовании твердых растворов замещения. Обнаружено, что на фоне общего снижения объема существует аномальное поведение в длинах связи и валентных углах при $x = 0.10$. Это возможно говорит о различной конфигурации валентных состояний марганца в ТР $YCu_xMn_{1-x}O_3$.

3. При анализе диэлектрических характеристик объектов выявлены аномалии на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(f, T)$ и $\text{tg } \delta(f, T)$ при температурах $T = 30 - 200^\circ\text{C}$, обусловленные проявлением эффектов межслоевой поляризации из-за высокой электропроводности керамик, и на $\ln(\gamma)$ от $(1/T)$ при $T = 222^\circ\text{C}$ ($YCu_{0.05}Mn_{0.95}O_3$), 234°C ($YCu_{0.10}Mn_{0.90}O_3$) и 247°C ($YCu_{0.15}Mn_{0.85}O_3$), связанные с „изоструктурным“ переходом, являющимся промежуточным между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами.

4. Полученные результаты целесообразно использовать при синтезе и разработке материалов на основе $YMnO_3$.

Финансирование работы

Работа осуществлялась в рамках государственного задания ЮНЦ РАН № госрегистрации проекта 01201354247 на оборудовании ЦКП ЮНЦ РАН (№ 501994).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.A. Spaldin, M. Fiebig. *Science* **309**, 391 (2005).
- [2] M. Fiebig. *J. Phys.* **D38**, R123 (2005).
- [3] V.M. Goldschmidt. *Geochemica veterlun. Norske Videnkap, Oslo* (1927).
- [4] K. Uusi-Esko, J. Malm, N. Imamura, H. Yamauchi, M. Karppinen. *Mater. Chem. Phys.* **112**, 1029 (2008).
- [5] A. Filippetti, N.A. Hill. *Phys. Rev. B* **65**, 195, 120 (2002).
- [6] B.B. Van Aken, T.T.M. Palstra, A. Filippetti, N.A. Spaldin. *Nature Mater.* **3**, 164 (2004).
- [7] T. Lonkai, D.G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R.W.A. Hendrix, D.M. Tobben, J.A. Mydosh. *Phys. Rev. B* **69**, 13, 134108 (2004).
- [8] Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu. *Phys. Rev. B* **56**, 4, 2623 (1997).
- [9] H.C. Gupta, P. Ashdhir. *Physica B: Condens. Matter* **262**, 1–2, 1 (1999).
- [10] S.A. Prokudina, Y.S. Rubinchik, M.M. Pavlyuchenko. *Inorgan. Mater.* **12**, 598 (1976).

- [11] C. Moure, J. Tartaj, A. Moure, O. Pena. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio* **48**, 199 (2009).
- [12] Г.Б. Бокий. *Кристаллохимия. Наука, М.* (1971). 400 с.
- [13] А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Ю.С. Кошкидько. *ФТТ* **56**, 6, 1093 (2014).
- [14] C. Moure, D. Gutierrez, O. Pena, P. Duran. *J. Solid State Chem.* **163**, 377 (2002).
- [15] A.V. Nazarenko, K.G. Abdulvakhidov, A.V. Pavlenko. *Sci. South Rus.* **15**, 4, 12 (2019).
- [16] A.G. Razumnaya, A.V. Nazarenko, A.G. Rudskaya, M.F. Kupriyanov. *Nano-Microsystems Technol.* **8**, 21 (2013).
- [17] Ю.Д. Третьяков. *Химия нестехиометрических окислов. МГУ, М.* (1974). 364 с.
- [18] Х.А. Садыков, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко, А.Г. Абубакаров, Л.А. Шилкина. *Экология промышленного производства* **2**, 44 (2013).
- [19] Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин. В сб.: *ВП Междунар. семинар по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. МП „Книга“, Ростов н/Д* (1996). Вып. 6. С. 149–151.
- [20] А.С. Богатин, А.В. Турик. *Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной проводимостью. Феникс, Ростов н/Д* (2013). 256 с.
- [21] M. Tomczyk, P.M. Vilarinho, A. Moreira, A. Almeida. *J. App. Phys.* **110**, 064116 (2011).
- [22] C.J. Fennie, K.M. Rabe. *Phys. Rev. B* **72**, 100103 (2005).

Редактор Т.Н. Василевская