Физика

УДК 537.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-7–13

С.Н. Каллаев^{1,2}, С.А. Садыков¹, Н.М.-Р. Алиханов^{1,2}, З.М. Омаров², А.Р. Билалов²,
К.Г. Абдулвахидов^{3,4}, Х.Х. Абдуллаев²

Особенности термодинамических свойств наноструктурированной керамики SmFeO_3

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; kallaev-s@rambler.ru;

² Институт физики ДНЦ РАН; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94;

³ Южный федеральный университет; Россия, 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42;

⁴ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН; Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

Исследованы теплоемкость и электрические свойства наноструктурированной керамики SmFeO_3 . Установлено, что механоактивация приводит к существенному размытию антиферромагнитного-сегнетоэлектрического перехода, смещению температуры фазового перехода в область низких температур и к росту спонтанной поляризации. Обнаружен фазовый переход при $T = 558$ К, который имеет типичный для релаксоров частотно-зависимый характер. Показано, что дефектная структура может играть основную роль в формировании физических свойств керамики.

Ключевые слова: наноструктурированная керамика, теплоемкость, механоактивация, диэлектрическая проницаемость.

Введение

Феррит самария SmFeO_3 (SFO) относится к семейству редкоземельных ортоферритов с перовскитоподобной кристаллической структурой (Pnma/Pbnm , D_{2h}^{16}) [1]. SFO обладает высокими температурами магнитного упорядочения (~ 670 К) и спин-переориентации (480 К), которые делают его потенциальным кандидатом на магнитоэлектрические приложения [2, 3]. В последнее время исследователи особенно активно изучают этот материал, так как в нем была обнаружена несобственная сегнетоэлектрическая поляризация при $T_C = T_N = 670$ К ($P_s = 100 \mu\text{C}/\text{m}^2$) [4]. Совпадение точек Кюри и Нееля дает основание отнести данное соединение к мультиферроикам второго рода, в которых сегнетоэлектрическая (СЭ) фаза индуцируется магнитоэлектрическим (МЭ) взаимодействием [5].

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 [6,7]. Интерес к наноструктурированным оксидам обусловлен потенциальными возможностями их

практического применения. Более того, структура и свойства таких соединений и их изменения при внешних воздействиях в последнее время активно исследуются. Все это стимулирует дальнейшее изучение оксидных керамических материалов с наноразмерными структурами как в научном, так и в прикладном плане.

В настоящей работе мы исследовали теплоемкость, электрические свойства нанокристаллического SFO в широком интервале температур (300–800 К), включая области фазовых переходов.

Объекты и методы исследования

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 часов. 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 $\Omega = 0.3$ рад/мин. 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 материала и механоактивированной керамики SmFeO_3 при комнатной температуре относятся к группе симметрии Pnma [10]. Примесные фазы в пределах чувствительности рентгеновского дифракционного анализа не были обнаружены.

Измерения теплоемкости проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH. Частотно-зависимые диэлектрические измерения (1 кГц – 10 МГц) проводились с использованием измерителя LCR-78110G фирмы «Good Will Instrument Co» в диапазоне температур 25–600 $^\circ\text{C}$. Исследования физических свойств проводились на керамических образцах диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. В качестве контактов использовалась серебрясодержащая паста.

Рис. 1. Микрофотографии исходного и механоактивированного образцов SmFeO_3

Результаты и обсуждения

Микрофотографии исходного и механоактивированного образцов, сделанные на электронном микроскопе FE-SEM Zeiss SUPRA 25, приведены на рисунке 1. Как видно на SEM-изображениях, механоактивированный образец характеризуется «рыхлой» структурой. Распределение размеров зерен в образце имеет мультимодальный характер в диапазоне 20–600 нм.

На рисунках 2 и 3 представлены результаты исследования теплоемкости C_p и диэлектрической проницаемости ϵ наноструктурированного образца феррита самария SmFeO_3 . Из рисунка 2 видно, что аномальное поведение на температурной зависимости C_p мультиферроика SFO, характерное для фазовых переходов, наблюдается при температурах $T_{NC} \approx 675$ К, $T^* \approx 558$ К, $T_{SR} \approx 460$ К. 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 К (см. рис. 1). На температурных зависимостях C_p исходного (микрористаллического) и наноструктурированного образцов наблюдается слабая аномалия (вставка на рис. 2) в области спин-ориентированного перехода $T_{SR} \approx 460$ К. В этой области температур 450–480 К аномальное поведение магнитных и диэлектрических свойств наблюдалось в работах [8, 9].

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

Как видно из рисунка 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). 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.

Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости наноструктурированного образца SmFeO_3

На рисунке 3 представлены результаты исследований диэлектрической зависимости наноструктурированной SmFeO_3 в области высоких температур. Как видно из рисунка 3, на зависимостях $\varepsilon(T)$ аномалии проявляются в области тех же температур, что и на зависимостях $C_p(T)$. Сильная частотная зависимость $\varepsilon(\omega)$ обусловлена тем, что в области при T_N реализуется и сегнетоэлектрический фазовый переход, как отмечено в работе [4]. Механоактивация приводит к размытию антиферромагнитного/сегнетоэлектрического перехода T_{NC} 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 теплоемкости и размытию термодинамических свойств в области фазового перехода, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2, 3). 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, пронизывающих весь кристалл, хотя и занимающих малую долю его объема. Корреляционная длина таких областей очень мала. При определенной температуре $T > T_{NC}$ такая структура может перейти в состояние с преобладающим числом доменов с определенным знаком поляризации или направлением намагниченности, т. е. имеет место фазовый переход в дислокационном каркасе. С понижением температуры толщина упорядоченных областей каркаса растет, и при $T = T_{NC}$ должны возникать сравнительно большие упорядоченные кластеры, захватывающие многие дислокации. В результате в области $T \approx T_{NC}$ упорядочение распространяется на весь объем кристалла, и на эксперименте это должно проявиться как размытый фазовый переход.

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 $\varepsilon(T)$ аномальное поведение в области $T^* \approx 558$ К, характерное для фазового перехода, проявляется на всех исследованных образцах. Как видно из рисунка 3, 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 . 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 может переходить в сегнетоэлектрическую доменную структуру.

Как видно из рисунков 2 и 3, на зависимостях $C_p(T)$ и $\varepsilon(T)$ при температуре $T_{\text{SR}} \approx 460$ К 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 $\omega > 2$ кГц.

Петли электрического гистерезиса P - E представлены на рисунке 4. Возможность самопроизвольного переключения поляризации P электрическим полем является основным сегнетоэлектрическим свойством. Как видно из рисунка 4, исходный образец SmFeO_3 имеет слабо выраженную петлю, характерную обычно для антисегнетоэлектриков и слабых сегнетоэлектриков. Механоактивация SmFeO_3 приводит к нарастанию спонтанной поляризации P и насыщению петли гистерезиса, петля становится похожей на петлю классического сегнетоэлектрика.

Рис. 4. Петля P - E гистерезиса микрокристаллического (1) и наноструктурированного SmFeO_3 (2)

Выводы

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

Литература

1. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. – М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы, 1985. – С. 296.
2. Ahlawat A., Satapathy S., Choudhary R.J., Shirolkar M.M., Singh M.K., and Gupta P.K. Tunable room temperature magnetoelectric response of $\text{SmFeO}_3/\text{poly}(\text{vinylidene fluoride})$ nanocomposite films // RSC Adv. – 2016. – № 6. – P. 44843.
3. Lee J.-H., Jeong Y.K., Park J. H., Oak M.-A., Jang H.M., Son J.Y., Scott J.F. Lee et al. Reply // Phys. Rev. Lett. – 2012. – № 108. – P. 219702.
4. Lee J.-H., Jeong Y.K., Park J.H., Oak M.-A., Jang H.M., Son J.Y., Scott J.F. Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal in SmFeO_3 // Phys. Rev. Lett. – 2011. – № 107. – P. 117201.
5. Звездин А.К., Пятаков А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. – 2012. – № 182(6). – С. 594.
6. Chaturvedi S., Shyam P., Bag R., Shirolkar M., Kumar J., Harleen Kaur, Singh S., Awasthi A.M., Kulkarni S. Nanosize effect: Enhanced compensation temperature and existence of magnetodielectric coupling in SmFeO_3 // Phys. Rev. B. – 2017. – № 96. – P. 024434.
7. Chaturvedi S., Shyam P., Apte A., Kumar J., Bhattacharyya A., Awasthi A.M., Kulkarni S. Dynamics of electron density, spin-phonon coupling, and dielectric properties of SmFeO_3 nanoparticles at the spin-reorientation temperature: Role of exchange striction // Phys. Rev. B. – 2016. – № 93. – P. 174117.
8. Jeong Y.K., Lee J.-H., Ahn S.-J., Jang H.M. Temperature-induced magnetization reversal and ultra-fast magnetic switch at low field in SmFeO_3 // Solid State Commun. – 2012. – P. 152. – P. 1112.
9. Marshall L.G., Cheng J.-G., Zhou J.-S., Goodenough J.B., Yan J.-Q., Mandrus D.G. Magnetic coupling between Sm^{3+} and the canted spin in an antiferromagnetic SmFeO_3 single crystal // Phys. Rev. B – 2012. – № 86. – P. 064417.
10. Abdulvakhidov K.G., Kallaev S.N., Kazaryan M.A. et al. Nanostructured SmFeO_3 electrophysical properties // IOP Science. – 2016. – № 112. – P. 012020.
11. Kuo C.-Y., Drees Y., Fernández-Díaz M.T., Zhao L., Vasylechko L., Sheptyakov D. et al. $k = 0$ Magnetic Structure and Absence of Ferroelectricity in SmFeO_3 // Phys. Rev. Lett. – 2014. – № 113. – P. 217203.
12. Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С., Собянин А.А. Изменения структуры дефектов и обусловленные ими аномалии свойств веществ вблизи точек фазовых переходов // ЖЭТФ. – 1979. – № 76. – С. 345.
13. Дубровский И.М., Кривоглаз М.А. Фазовые переходы второго рода в кристаллах, содержащих дислокации // ЖЭТФ. – 1979. – № 77. – С. 1017.

14. Lin Sh., Lü T., Jin Ch. et al. Size effect on the dielectric properties of BaTiO_3 nanoceramics in a modified Ginsburg-Landau-Devonshire thermodynamic theory // Phys. Rev. B. – 2006. – № 74. – P. 134115.

15. Каллаев С.Н., Омаров З.М., Абдулвахидов К.Г. Теплоемкость наноструктурированной керамики титаната батрия // ФТТ. – 2013. – № 5. – С. 1011.

Поступила в редакцию 1 июля 2019 г.

UDC 537.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-7-13

Features of thermodynamic properties of nanostructured SmFeO_3 ceramics

***S.N. Kallaev^{1,2}, S.A. Sadykov¹, N.M.R. Alikhanov^{1,2}, Z.M. Omarov²,
A.R. Bilalov², K.G. Abdulvahidov^{3,4}, Kh.Kh. Abdullaev²***

¹ Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; kallaev-s@rambler.ru;

² Institute of Physics, DSC of RAS; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragskiy st., 94;

³ South Federal University; Russia, 344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya st. 105/42;

⁴ Federal Research Center Southern Research Center RAS; Russia, 344006, Rostov-on-Don, Chekhov st., 41.

The heat capacity and electrical properties of nanostructured ceramics SmFeO_3 are investigated. It has been established that the mechanical activation leads to a substantial smearing of the antiferromagnetic-ferroelectric transition, a shift of the phase transition temperature to the region of low temperatures, and increase in spontaneous polarization. A phase transition at $T = 558$ K, which is typical for relaxors, is frequency-dependent in nature. It is shown that the defect structure can play a major role in the formation of the physical properties of ceramics.

Keywords: *nanostructured ceramics, heat capacity, mechanical activation, dielectric constant.*

Received 1 July, 2019