

УДК 539.24
DOI: 10.7868/S25000640220102

ЗЕРЕННОЕ СТРОЕНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$

© 2022 г. А.В. Назаренко¹, Г.В. Валов¹, А.В. Павленко¹

Аннотация. Изготовлена керамика высокотемпературного мультиферроика $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ методом твердофазных реакций. По результатам рентгеноструктурного анализа выявлено, что образец является однофазным, примеси отсутствуют. С использованием оптической и электронной микроскопии проведен анализ зеренной структуры $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. Несмотря на широкий интервал размеров зерен, все они идентичной формы, что подтверждает отсутствие примесных фаз. Границы зерен чистые и не имеют никаких включений. Внутренняя структура самих зерен однородна, практически гладкая.

Ключевые слова: ферровольфрамат стронция, мультиферроики, твердые растворы, микроструктура, зеренное строение.

GRAIN STRUCTURE OF $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ MULTIFERROICS

A.V. Nazarenko¹, G.V. Valov¹, A.V. Pavlenko¹

Abstract. The ceramics of the high temperature $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ multiferroic was made by the method of solid-phase reactions. According to the results of X-ray diffraction analysis, it was revealed that the sample is single-phased, there are no impurities. The grain structure of $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ was analyzed using optical and electron microscopy. Despite the wide range of grain sizes, all of them have an identical shape, which confirms the absence of impurity phases. The grain boundaries are clean and do not have any inclusions. The internal structure of the grains themselves is homogeneous, almost smooth.

Keywords: strontium ferrotungstate, multiferroics, solid solutions, microstructure, grain structure.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных классов функциональных материалов, которые широко изучаются более 50 лет, являются мультиферроики. Интерес к ним обусловлен многообразием применений в современных устройствах, а также наличием в них возможности проявления новых свойств, связанных со взаимодействием различных типов упорядочений. Типичными представителями мультиферроиков являются искусственные материалы со структурой типа перовскита и общей формулой $A'_{1-x}A''_xB'_{1-y}B''_y\text{O}_3$, содержащие такие магнитоактивные катионы, как железо или марганец. Одними из таких материалов являются ферровольфраматы различных металлов. Как и для множества других

соединений, наиболее изученными являются составы на основе свинца, в частности $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ [1–4]. Одни из последних его исследований показывают наличие эффектов памяти в области сегнетоэлектрического фазового перехода [5]. Однако данный фазовый переход находится в области низких температур (~200 К), что существенно осложняет применение $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$.

Более перспективным, как показали исследования различных групп в последние десятилетия, является соединение $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (SFWO) – ферримагнетик с высокими значениями T_M и T_C [6–9]. Магнитный фазовый переход в SFWO происходит в температурном интервале (380 ÷ 400) К, а сегнетоэлектрический – (420 ÷ 490) К [6; 7]. При исследовании валентности катионов соединения

¹ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: avnazarenko1@gmail.com

$\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ установлено, что, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в SFWO катионы железа находятся только в валентном состоянии Fe^{3+} , стронция – в валентном состоянии Sr^{2+} , а вольфрама – в двух состояниях с формальной валентностью 6 и 5,5–5,6 [8]. Последнее и является, с нашей точки зрения, причиной высокой электропроводности данного типа керамических материалов, а также может провоцировать наличие различного рода примесных фаз. Учитывая, что наличие примесных фаз в керамиках, используемых в дальнейшем в качестве катодов для синтеза тонких пленок, может в значительной мере влиять на качество получаемых материалов, исследование зеренного строения этих керамик, фазового и элементного состава, внутренней структуры кристаллитов с использованием взаимодополняющих методов – оптической и электронной микроскопии – является актуальным. Этому и посвящена данная работа.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Керамика SFWO была изготовлена в НИИ физики Южного федерального университета методом твердофазных реакций из SrCO_3 , WO_3 и Fe_2O_3 высокой степени чистоты (ч, чда) обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах $T_1 = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_2 = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и времени обжига $\tau_1 = 4\text{ ч}$ и $\tau_2 = 2\text{ ч}$. Режим спекания керамических заготовок SFWO составил $T_{\text{сп}} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau_{\text{сп}} = 2,5\text{ ч}$.

Изучение зеренного строения и внутренней структуры кристаллитов производилось на поперечных сколах изготовленной керамики с помощью электронного сканирующего микроскопа Carl Zeiss EVO 40 (Германия, режим: SE-детектор Эверхарта – Торнлея, $\text{EHT} = 20\text{ кВ}$, $I_{\text{probe}} = 70\text{ пА}$, $WD = 14\text{ мм}$) и оптического 3D-сканирующего лазерного микроскопа Keyence VK-9700 (Япония, $\lambda = 408\text{ нм}$, режим: $\times 50$, $\Delta Z = 35\text{ мкм}$, $Z_{\text{step}} = 0,1\text{ мкм}$) в Центре коллективного пользования Южного научного центра Российской академии наук «Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)» (регистрационный номер 501994). Фотографии на оптическом и электронном микроскопах выполнены независимо на разных участках скола. Исследование элементного состава проведено при помощи энергодисперсионной приставки к электронному микроскопу Oxford «Inca Energy» при зондовом токе $I_{\text{probe}} = 1\text{ нА}$ и фиксированном

времени накопления спектра $\tau = 50\text{ с}$. Размеры зерен определяли при помощи специализированных программ, созданных для анализа фотографий соответствующего микроскопа. В качестве размера выбиралась наибольшая диагональ в плоскости скола зерна.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгендифракционного анализа установлено, что, несмотря на достаточно высокие значения температуры спекания SFWO, даже в случае спекания крупногабаритных блоков (дисков диаметром 50 мм и толщиной 3 мм) керамика получается однофазной, беспримесной и при комнатной температуре обладает структурой типа перовскита с тетрагональной (Т) симметрией ($a = 3,942\text{ \AA}$, $c = 3,956\text{ \AA}$), однако, в отличие от данных работы [9], ярко сверхструктурных линий, свидетельствующих о частичной локальной упорядоченности в расположении катионов Fe и W, не выявлено.

Фотографии с оптического микроскопа участков керамики, полученных при механическом скалывании, представлены на рисунке 1. Вставки (рис. 1: 1–4), полученные на электронном микроскопе, более детально демонстрируют участки, где видны границы зерен. Выделенные области на оптическом изображении показывают не места съемки вставок, а лишь указывают на аналогичность по-

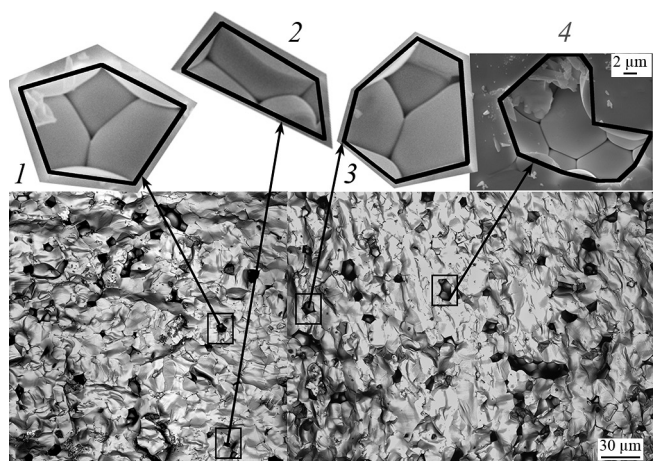
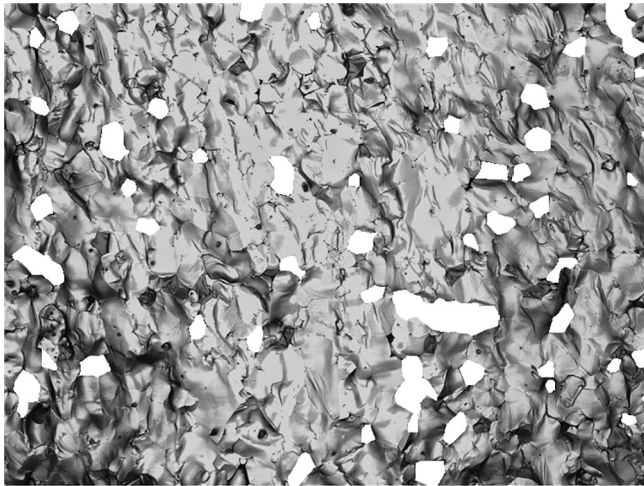


Рис. 1. Оптическое изображение поверхности скола керамики SFWO. Вставки (1–4) показывают аналогичные выделенным участки, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Fig. 1. Optical image of the cross-section surface of SFWO ceramics. The numbers indicate inserts of similar sections obtained by SEM.



Общая площадь пор, мкм² – 3982,1
 Площадь всей поверхности, мкм² – 60778,6
 Относительная площадь пор, % – 6,55

Рис. 2. Расчет площади пор на поверхности керамики SFWO.
Fig. 2. Calculation of the area of pores on the surface of SFWO ceramics.

казанных участков. Хорошо видно, что скол прошёл преимущественно по объёму кристаллитов керамики, что свидетельствует о более высоких прочностных характеристиках межзеренных границ по сравнению с объёмом зерна. Это позволило проанализировать внутреннюю микроструктуру зерен и их элементный состав. Видно, что микроструктура однородная и практически не имеет рельефа. Зерна характеризуются призматическим габитусом, при этом их форма варьируется от четырех- до ше-

стиугольника. Анализ поверхностной пористости непосредственно на видимой области показал, что она составляет не более 7 % (рис. 2). Поры в основном имеют форму, соответствующую форме зерен, то есть четырехугольника (рис. 1: 2), пятиугольника (рис. 1: 1) и шестиугольника (рис. 1: 3). Имеются также поры крупного размера (рис. 1: 4). Судя по характеру их контура, можно предположить, что имел место отрыв сразу нескольких сцепленных зерен. Все это говорит о диффузионном характере пор, то есть в этих местах происходит скол по границе, отрывая целое зерно. Поэтому внутри видна структура соединения кристаллитов. Также можно отметить, что границы зерен чистые, в прослойках отсутствуют какие-либо включения или следы эвтектических жидких фаз. Таким образом, можно заключить, что керамика имеет очень высокую плотность, что является одним из показателей ее качества.

Анализ элементного состава поверхности сколов на качественном уровне показал, что состав вполне соответствует заложенной формуле (рис. 3). Спектр элементов хорошо различим с допустимым естественным фоном.

Для анализа разброса размерной сетки зерен построена гистограмма, представленная на рисунке 4. Видно, что средний размер кристаллитов составляет 9–11 мкм. Как известно, функция распределения размеров зерен в поликристаллических материалах во многих случаях хорошо аппроксимируется лог-

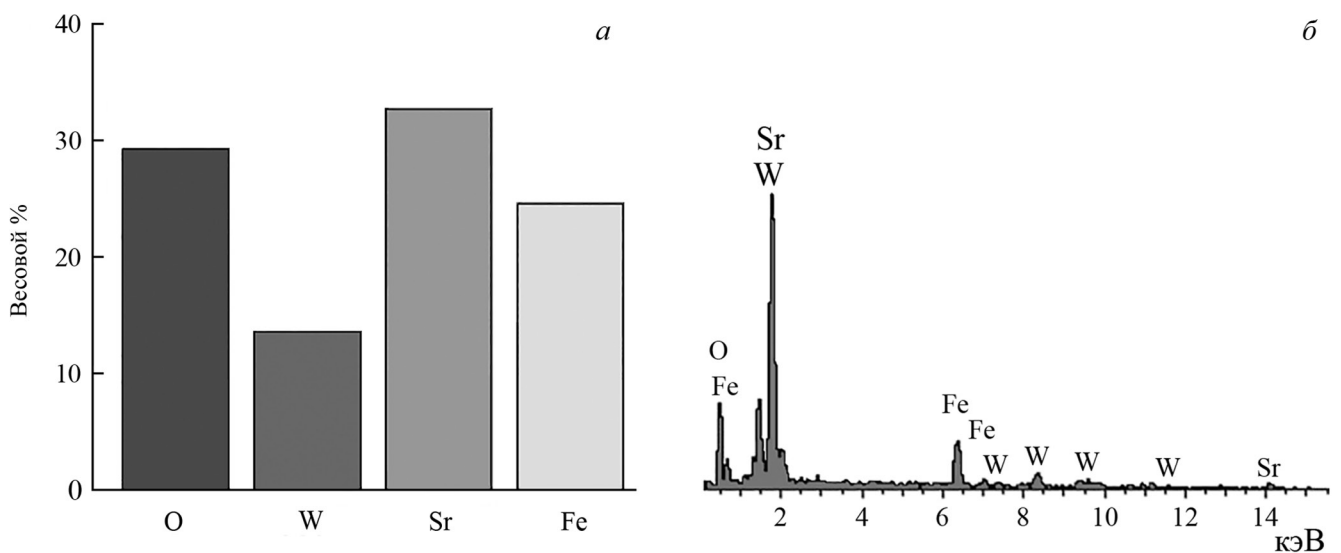


Рис. 3. Анализ элементного состава зерен керамики SFWO: *а* – результаты качественного анализа элементного состава зерен керамики SFWO; *б* – совокупный спектр элементов, полученный с поверхности скола.

Fig. 3. Analysis of the elemental composition of SFWO ceramic grains: *a* – results of a qualitative analysis of the elemental composition of SFWO ceramic grains; *b* – general spectrum of elements obtained from the cross-section surface.

нормальным законом [10]. В данном случае линия тренда показывает вполне симметричное, близкое к нормальному распределение, что может являться важной характеристикой при создании пленок на основе SFWO. Такого рода однородность может влиять на механические свойства (эластичность, поверхностные натяжения, акустические свойства и пр.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено зеренное строение керамики мультиферроика SFWO. Показана ее высокая плотность и однородность структуры зерен. Охарактеризован разброс размеров кристаллитов, средний размер которых составляет 9–11 мкм. По данным рентгендифракционного анализа установлено, что керамика получается однофазной, беспримесной и при комнатной температуре обладает структурой типа перовскита с тетрагональной симметрией без каких-либо сверхструктурных рефлексов. Полученные результаты можно использовать при дальнейшем исследовании двойных железосодержащих оксидов в различном твердотельном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

- Ye Z.-G., Schmid H. 1994. Electric field induced effect on the optical, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ single crystals. *Ferroelectrics*. 162(1): 119–133. doi: 10.1080/00150199408245097
- Zhou L., Vilarinho P.M., Baptista J.L. 1999. The characteristics of the diffuse phase transition in Mn doped $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ relaxor ceramics. *J. Appl. Phys.* 85(4): 2312–2317. doi: 10.1063/1.369543
- Mitoseriu L., Carnasciali M.M., Piaggio P., Nanni P. 2002. Evidence of the relaxor-paraelectric phase transition in $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 81(26): 5006–5008. doi: 10.1063/1.1530711
- Ivanov S.A., Eriksson S.-G., Tellgren R., Rundlöf H. 2004. Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$. *Mater. Res. Bull.* 39(14–15): 2317–2328. doi: 10.1016/j.materresbull.2004.07.025
- Liu H. 2021. The piezoelectric memory effect of $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ ceramic. *Ceramics International*. 47(11): 16221–16224. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.02.200

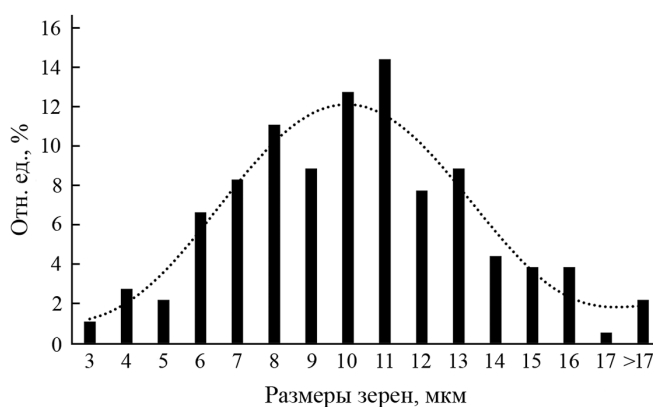


Рис. 4. Гистограмма размерного распределения зерен керамики SFWO. Каждый столбец соответствует относительному количеству зерен, размер которых находится в пределах между указанным и соседним слева столбцами.

Fig. 4. Grain size distribution histogram of SFWO ceramics. Each column corresponds to the relative number of grains, the size of which is between the indicated and the columns adjacent to the left.

Работа осуществлена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН, № госрегистрации проекта 122020100294-9, на оборудовании «Объединенного центра научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)» (№ 501994).

- Ivanov S.A., Eriksson S.G., Tellgren R., Rundlöf H. 2001. Evolution of the atomic and magnetic structure of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$: a temperature dependent neutron powder diffraction study. *Mater. Res. Bull.* 36(15): 2585–2596. doi: 10.1016/S0025-5408(01)00643-2
- Viola M. del C., Augsburg M.S., Pinacca R.M., Pedregosa J.C., Carbonio R.E., Mercader R.C. 2003. Order-disorder at Fe sites in $\text{SrFe}_{2/3}\text{B}''_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}, \text{Te}, \text{U}$) tetragonal double perovskites. *J. Solid State Chem.* 175(2): 252–257. doi: 10.1016/S0022-4596(03)00257-3
- Pavlenko A.V., Turik A.V., Shilkina L.A., Kubrin S.P., Rusalev Y.V., Reznichenko L.A., Andryushina I.N. 2018. Preparation, structure, and dielectric and magnetic properties of $\text{SrFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ ceramics. *Physics of the Solid State*. 60(3): 515–519. doi: 10.1134/S1063783418030216
- Pavlenko A.V., Kubrin S.P., Kozakov A.T., Shilkina L.A., Reznichenko L.A., Nikolskii A.V., Stashenko V.V., Rusalev Y.V., Petrosyan K.S. 2018. Phase transitions, dielectric, magnetic properties and valence of ions in $\text{AFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_{3\pm\sigma}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) multiferroic ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 740: 1037–1045. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.060
- Papadakis E.P. *Physical Acoustics: principles and methods*. Vol. 4B. 1968. New York, Academic Press: 269 p.

Поступила 21.01.2022