

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА МУЛЬТИФЕРРОИКА $Y\text{MnO}_3$ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ МЕДИ ПРИ РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

А.В. Назаренко, А.Г. Рудская, А.В. Павленко,
Д.И. Рудский, К.Г. Абдулвахидов

Аннотация. Синтезированы твердые растворы системы $Y\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при $x = 0,05; 0,10; 0,15$ по обычной керамической технологии и с применением предварительной механоактивации. Проведены исследования структуры и микроструктуры полученных образцов. Установлено, что механоактивация практически полностью исключает образование гексагональной фазы. Анализ микроструктуры всех составов показал, что синтез в обоих случаях проходил с образованием жидких фаз. Их следы заметны в межзёренных прослойках, кроме того, зерна имеют габитус округлой формы. Показано, что в механоактивированных составах наблюдаются обрастания зерен нанокристаллической фазой. Изучение температурных зависимостей удельного сопротивления показало аномалию, которая, по-видимому, характеризует начало структурной перестройки, приводящей к дальнейшему фазовому переходу.

Ключевые слова: мультиферроик, манганит иттрия, твердый раствор, удельное сопротивление, микроструктура.

Введение

Поиск и разработка технологии получения материалов, обладающих множеством свойств (многофункциональных), в настоящее время является одним из наиболее приоритетных направлений в физическом материаловедении. Это связано с широким спектром их потенциального применения в качестве функциональных материалов в системах обработки и хранения информации, сенсорах, устройствах нано- и микросистемной техники. Манганит иттрия ($Y\text{MnO}_3$) является сегнетоэлектриком, у которого при низких температурах (ниже 73 К) проявляются свойства мультиферроика. При этом он имеет высокотемпературный антиферромагнитный переход (выше 900 К) [Huang et al., 1997; Lonkai et al., 2004]. Его отличительной особенностью наряду с подобными оксидами редкоземельных элементов является то, что при комнатной температуре он может иметь как гексагональную [Alonso et al., 2000], так и орторомбическую перовскитную [Gupta, Ashdhir, 1999] структуры. Последняя в чистом виде сложна в изготовлении – для ее получения необходимо одновременное воздействие высокой температуры и давления. Поэтому для ее получения часто используют твердые растворы

(ТР) с применением легирующих компонентов, которые вызывают эффект «химического давления». Но чтобы добиться этого эффекта, концентрация допирующего элемента должна быть довольно высокой (более 20–25 %). При малых же добавках обычно сохраняется гексагональная структура.

Одним из самых распространенных методов изготовления керамики в силу своей простоты и доступности является метод твердофазного синтеза. Для изменения условий твердофазного синтеза часто дополнительно вместе с ним применяют такие эффекты, как внешнее или внутреннее «химическое давление», метод предварительной механоактивации, использование отличных от воздуха сред отжига. При получении ТР на основе манганитов особый интерес вызывает применение замещающих элементов с разной валентностью. Это связано с тем, что марганец имеет несколько валентных состояний. Поэтому неизовалентное замещение часто приводит к сосуществованию Mn^{3+} и Mn^{4+} катионов в ТР.

Механоактивация (МА) – это процесс образования химически активного вещества путем механического измельчения. Уникальность этого метода заключается в том, что с его помощью легко может достигаться предельная степень измельчения кристаллитов. Кроме того, в зависимости от режима и среды механоактивации характеристики полученных материалов могут отличаться. Метод механоактивации считается одним из наиболее простых для получения нанокристаллического состояния в твердых телах.

Целью данной работы является сравнительное изучение влияния механоактивации на ТР системы $YCu_xMn_{1-x}O_3$ при $0,05 \leq x \leq 0,15$.

Эксперимент и методы исследования

Объектами исследования выступила система $YCu_xMn_{1-x}O_3$ при $x = 0,05; 0,10; 0,15$, которая была изготовлена методом твердофазного синтеза по обычной керамической технологии (назовем их «простые ТР»), а также с применением метода предварительной механоактивации. Во всех случаях использовались простые оксиды Y_2O_3 , CuO и Mn_2O_3 качеством не ниже «ч.д.а.» (чистые для анализа). При обычном твердофазном синтезе стехиометрические смеси образцов перемешивались в этиловом спирте в течение 1 часа, после чего брикетировались в диски диаметром 5 мм. Стадия синтеза проводилась поэтапно при температурах $T_1 = 850$ °С ($\tau = 3$ ч.) и $T_2 = 1160$ °С ($\tau = 2$ ч.).

В случае с МА сухие исходные компоненты предварительно перемалывались в планетарной мельнице Pulverisette 7 premium line в течение 40 минут. Для гомогенного размола шихты использовали 200 шаров диаметром 5 мм из нержавеющей стали. Частота вращения стаканов

составляла 800 об/мин. Далее МА-смеси оксидов исходных компонентов брикетировались в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Синтез проводился двойным обжигом при температурах $T_1 = 850\text{ }^\circ\text{C}$ (3 ч.) и $T_2 = 950\text{ }^\circ\text{C}$ (3 ч.). Различие температур спекания при отсутствии и наличии МА связано с тем, что в последнем случае синтез происходил быстрее.

Для исследования структуры изготовленных объектов применялся метод рентгеноструктурного анализа с использованием настольного рентгеновского дифрактометра Bruker D2 PHASER. Полученные рентгенограммы обрабатывались при помощи свободно распространяемого программного пакета PowderCell 2.4. Изучение микроструктуры проводилось на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 в ЦКП ЮНЦ РАН (501994).

Результаты и обсуждение

Детальный анализ рентгенограмм составов простых и механоактивированных объектов отражен в [Назаренко и др., 2019; Назаренко и др., 2020]. Их сравнение свидетельствовало, что предварительное механическое измельчение исходных смесей привело к снижению оптимальной температуры синтеза и реализации различного реального фазового состава. В простых ТР, как и ожидалось, формировалась гексагональная фаза, количество которой увеличивалось с увеличением концентрации меди. В ТР $\text{YCu}_{0,15}\text{Mn}_{0,85}\text{O}_3$ образец получился практически чистым с небольшими остатками медьсодержащих компонентов.

Механоактивация в свою очередь способствовала практически полному исчезновению гексагональной фазы и формированию орторомбической структуры и одновременному появлению достаточно большого количества примесной орторомбической фазы типа YMn_2O_5 . Такое различие в фазовых состояниях вызывает огромный интерес в изучении микроструктуры всех составов.

Микроскопические исследования керамик проводились только для образцов после температуры спекания T_2 . На рисунках 1–3 представлены микрофотографии составов $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при $x = 0,05; 0,10; 0,15$ простых и механоактивированных ТР. Несмотря на колоссальные различия, схожим на всех снимках является то, что отдельные зерна кристаллитов имеют округлую форму. Этот эффект мы связываем с влиянием на кинетику синтеза и последующего спекания керамик жидких (скорее всего, медьсодержащих) фаз эвтектического происхождения. Примечательно, что вначале для простых ТР этот эффект был фактически отмечен только для состава с $x = 0,15$ [Назаренко и др., 2019]. Однако впоследствии при помощи дополнительных исследований на оптическом сканирующем микроскопе было предположено, что следы жидких фаз

присутствуют во всех ТР, изготовленных по обычной керамической технологии [Nazarenko et al., 2021]. Поэтому можно считать, что в МА-керамиках мы наблюдаем подобную картину. В тех местах, где отчетливо видны зерна, можно достаточно четко наблюдать места спайки (рис. 1, 2, 3б, выделенные области) Таким образом, можно заключить, что в рамках данного исследования независимо от метода изготовления синтез образцов происходит с присутствием жидкой фазы.

Отметим, что общим в зёрнном строении объектов является наличие в простых ТР крупноразмерных кристаллитов, которые, по-видимому, представляют собой гексагональную фазу типа $YMnO_3$ (рис. 1, 2, 3а), а в МА-образцах – нанокристаллической фазы, размером 250–700 нм (рис. 1, 2, 3б). Также средний размер зерен образцов, которые предварительно были механически обработаны, заметно меньше, чем в необработанных. Далее рассмотрим подробнее особенности каждой концентрационной группы.

В образцах составов $YCu_{0,05}Mn_{0,95}O_3$, изготовленных по обычной керамической технологии, наблюдается менее плотная структура за счет отсутствия нанокристаллической фазы (рис. 1а). Зерна располагаются обособленно, реже – в малоразмерных конгломератах. Размеры в среднем составляют 4–5 мкм, но встречаются и более мелкие ~1 мкм и более крупные – до 15 мкм. Присутствие практически всех наборов размеров от ~1 до 15 мкм легко объяснимо – расшифровка рентгеноструктурного анализа показала наличие четырех различных групп объектов. В механоактивированном составе видно присутствие четких зерен и «окутанных» в нанокристаллическую фазу (рис. 1б). Оба типа зерен примерно одинакового размера, в среднем составляющего ~2,5 мкм. Это связано с тем, что практически весь состав представляет собой орторомбическую структуру с двумя основными пространственными группами $Pnma$ и $Pbam$.

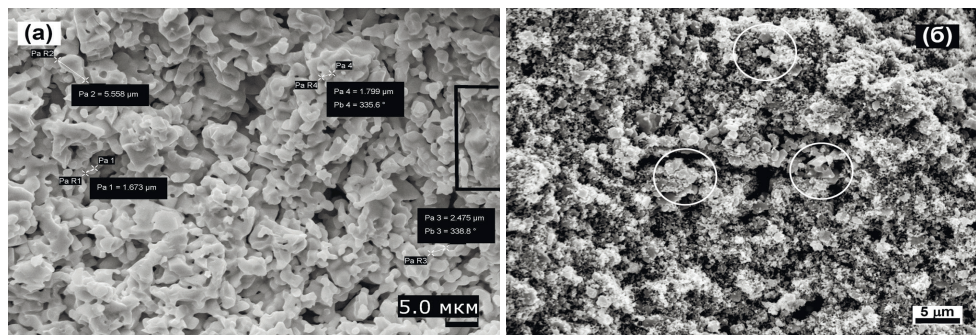


Рис. 1. Микроструктура сколов образцов системы $YCu_{0,05}Mn_{0,95}O_3$: (а) – простой ТР [Назаренко и др., 2019]; (б) – механоактивированный [Назаренко и др., 2020]

Простой ТР $\text{YCu}_{0,10}\text{Mn}_{0,90}\text{O}_3$ примечателен тем, что в нем отчетливо видны области сформированной плотной керамики (рис. 2а, выделенные области). Это подтверждает тот факт, что образец на $2/3$ состоит из гексагонального манганита иттрия. Несмотря на то, что визуально керамика простого ТР выглядит более плотной, механоактивированный состав оказался более твердым, что качественно проявилось при подготовке сколов для микроструктурных исследований. Кроме того, в нем также можно наблюдать «слепленные» зерна, а размеры кристаллитов имеют более широкий диапазон, чем в составе $\text{YCu}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$.

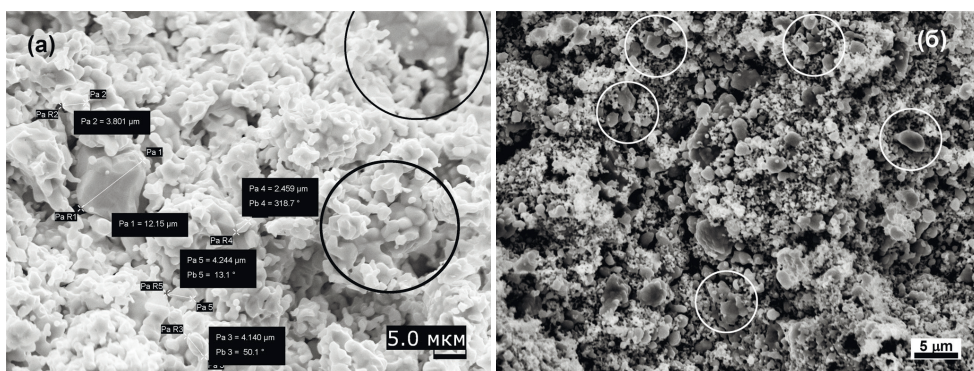


Рис. 2. Микроструктура сколов образцов системы $\text{YCu}_{0,10}\text{Mn}_{0,90}\text{O}_3$: (а) – простой ТР [Назаренко и др., 2019]; (б) – механоактивированный [Назаренко и др., 2020]

Самыми интересными, на наш взгляд, являются составы с $x = 0,15$. Здесь габитус гексагональных зерен в простых ТР представляет собой закругленную поверхность, керамика не плотная, межзёренные границы достаточно четкие. Это говорит о том, что энергия связи внутри зерен гораздо выше, чем на их границах. В некоторых местах стыков кристаллитов отчетливо наблюдаются спайки (рис. 3а, обозначены стрелками), которые отличаются явно повышенным содержанием меди [Назаренко и др., 2019].

Несмотря на то, что в МА-составах также встречаются кристаллиты с похожим округлым габитусом, рентгеноструктурный анализ не показал наличия гексагональной фазы. Возможно, ее в образце сравнительно мало. Рефлексы от нее находятся на уровне шума, поэтому определить ее не представляется возможным. Отметим, что здесь, как и в простых ТР, среди «неокутанных» кристаллитов заметны межзёренные прослойки, представляющие собой, по-видимому, остаточные следы жидкой фазы (рис. 3б).

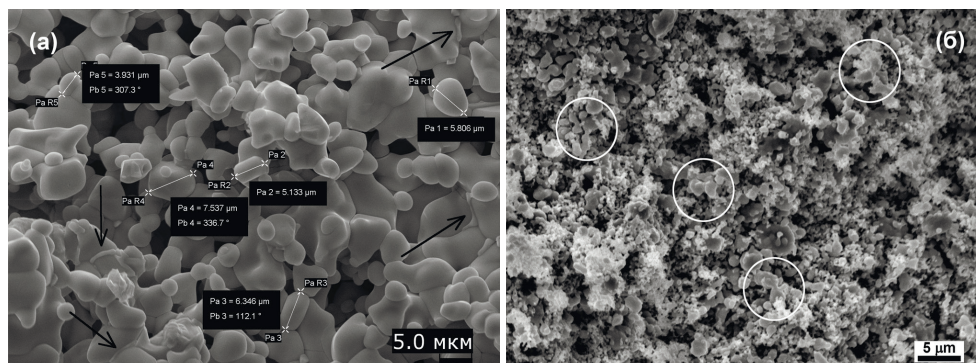


Рис. 3. Микроструктура сколов образцов системы $\text{YCu}_{0,15}\text{Mn}_{0,85}\text{O}_3$: (а) – простой ТР [Назаренко и др., 2019]; (б) – механоактивированный [Назаренко и др., 2020]

Исследование удельного электросопротивления ρ керамик показала, что как в простых ТР, так и в механоактивированных материалах оно имеет одинаковый порядок величины 10^4 – 10^5 (Ом·м) при комнатной температуре, при этом отжиг во всех случаях влиял на значение ρ , которое со временем восстанавливалось к исходным значениям. На рисунке 4 в качестве примера представлены в координатах Аррениуса зависимости $\rho(T)$ для ТР $\text{YCu}_{0,10}\text{Mn}_{0,90}\text{O}_3$. Видно, что в обоих случаях характер изменения ρ практически одинаков и характеризуется наличием одной температуры, при которой происходит изменение энергии активации механизма электропроводности керамик, что обусловлено фазовым превращением в ТР, постепенно приводящим к исчезновению антиферромагнетизма. Известно, что переход в парафазу как гексагонального, так и орторомбического манганита иттрия происходит с сохранением соответствующей сингонии. Поэтому можно полагать, что перестройка в случае простых ТР связана с вращением и поворотом кислородных бипирамид, а в случае механоактивированных сопровождается орбитальным упорядочением и поворотом кислородных октаэдров, подобно тому, как это происходит в манганитах редкоземельных элементов. При этом видно, что в МА-керамиках эта температура ниже. На настоящий момент нам достаточно сложно утверждать, что напрямую вызвало данный эффект – влияние механоактивации на фазовый состав материалов или же главным образом на дефектность керамик и проявление своего рода размерных эффектов. Это будет исследоваться в последующих работах.

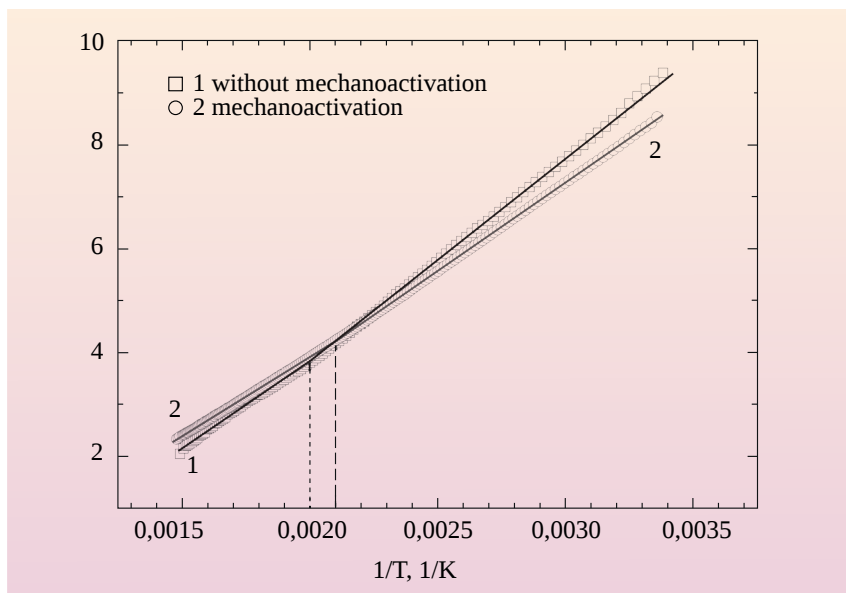


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления ТР $\text{YCu}_{0,10}\text{Mn}_{0,90}\text{O}_3$, построенные в координатах Аррениуса

Заключение

Изготовлены составы системы $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при $x = 0,05; 0,10; 0,15$ по обычной керамической технологии и с использованием метода предварительной механоактивации. В простых ТР преимущественно образуется гексагональная фаза, а в механоактивированных – орторомбическая. Выявлено, что в обоих случаях синтез проходит с образованием жидких фаз. Их следы можно обнаружить как в межзёренных прослойках, так и по габитусу зерен. Использование МА приводит к тому, что остаточные исходные компоненты в измельченном виде «окутывают» сформировавшиеся зерна. Однако количество этих остаточных компонентов слишком мало для регистрации на рентгенограммах. Не обращая внимание на то, что предварительное измельчение способствовало появлению нанокристаллического состояния, микроструктура полученных керамик существенно отличается. В отличие от МА-составов, в простых ТР размеры кристаллитов имеют большой разброс. Первичное изучение физических свойств показало, что в обоих случаях поведение $\rho(T)$ практически одинаково и характеризуется наличием близких температур, при

которых происходит изменение энергии активации механизма электропроводности керамик. Этот процесс, по-видимому, показывает начало фазовых перестроек, предшествующих высокотемпературному фазовому переходу.

Работа осуществлялась в рамках государственного задания ЮНЦ РАН, № ГР проекта 01201354247, на оборудовании Объединенного центра научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация) (№ 501994).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Назаренко А.В., Абдулвахидов К.Г., Павленко А.В. Влияние малых добавок меди на структуру и диэлектрические свойства мультиферроика YMnO_3 // Наука Юга России. 2019. Т. 15 (4). С. 12–17.

Назаренко А.В., Рудская А.Г., Павленко А.В., Рудский Д.И., Абдулвахидов К.Г. Структурные характеристики и свойства системы $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ после механоактивации // Наука Юга России. 2020. Т. 16(4). С. 3–8.

Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Casais M.T. Evolution of the Jahn-Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in RMnO_3 Perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): A Neutron Diffraction Study // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39. P. 917–923.

Gupta H.C., Ashdhir P. Lattice dynamics of orthorhombic perovskite YMnO_3 // Physica B: Cond. Matter. 1999. Vol. 262(1–2). P. 1–4.

Huang Z.J., Cao Y., Sun Y.Y., Xue Y.Y., Chu C.W. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO_3 // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56(4). P. 2623. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.2623.

Lonkai T., Tomuta D.G., Amann U., Ihringer J., Hendrix R.W.A., Tobbens D.M., Mydosh J.A. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69 (13). P. 134108. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.134108.

Nazarenko A.V., Pavlenko A.V., Abdolvakhidov K.G. Structure, the Grain Structure, and the Dielectric Properties of Ceramics of Solid Solutions $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ // Physics of the Solid State. 2021. Vol. 63(3). P. 492–497. DOI: 10.1134/S1063783421030112.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Назаренко Александр Владимирович – к.ф.-м.н., с.н.с. отдела физики, химии, информатики ЮНЦ РАН; avnazarenko1@gmail.com

Павленко Анатолий Владимирович – д.ф.-м.н., в.н.с. отдела физики, химии, информатики ЮНЦ РАН; tolik_260686@mail.ru

Абдулвахидов Камалудин Гаджиевич – д.ф.-м.н., в.н.с. отдела физики, химии, информатики ЮНЦ РАН; phys.kam@mail.ru

Рудская Анжела Григорьевна – д.ф.-м.н., профессор физического факультета Южного федерального университета; arudskaya@yandex.ru

Рудский Даниил Игоревич – аспирант НИИ физики Южного федерального университета; rudskiy2010@mail.ru