

УДК 538.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-3-64-69

С.Н. Каллаев¹, К.Г. Абдулвахидов², С.А. Садыков³

Калориметрические исследования наноструктурированной керамики $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН; Россия, Республика Дагестан, 367030, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94; kallaev-s@mail.ru

² Южный федеральный университет; Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42

³ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; ssadyk@yandex.ru

Проведены исследования теплоемкости микро- и нанокристаллической керамики $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ErF) в области высоких температур и фазовых переходов. Установлено, что структурные дефекты, возникающие в процессе механоактивации, играют существенную роль в формировании теплофизических свойств керамики. Показано, что механическая активация приводит к значительному размытию антиферромагнитного перехода и сдвигу температуры фазового перехода в низкотемпературную область.

Ключевые слова: *теплоемкость, фазовый переход, ферромагнетик, механоактивация, нанокерамика*.

Введение

Ферромагнитные свойства ферритов-гранатов $R_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (где R – редкоземельный элемент) были открыты в 1956 году Берто, Форра и Потене [1; 2]. Исследуемый в данной работе ферримагнитный $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ относится к редкоземельным ферритам-гранатам, имеющим кубическую симметрию с пространственной группой $Ia3d$ при комнатной температуре. Многие физические свойства ферритов-гранатов зависят как от способов получения, так и от концентрации и типа дефектов в них.

В работе [3] наноразмерная керамика ErF была получена водным золь-гель методом. Минимальный размер частиц по данным сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) составил 75 нм. Относительное количество гранатовых фаз в образце $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ оценивали с помощью мессбауэровской спектроскопии и подтверждали измерениями рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). В работе [4] $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ был синтезирован методом сжигания цитрат-нитратного геля и охарактеризован методом РФА. Изобарная молярная теплоемкость этого оксида определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур от 130 до 860 К. В интервале температур от 530 до 560 К ($T_c = 544$ К) в теплоемкости наблюдается аномалия, аналогичная переходу λ -типа, который соответствует фазовому переходу второго рода и включает переход магнитного порядка-беспорядка из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Температуру Кюри ErF определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Физические свойства ферритов-гранатов обычно мало зависят от описанных выше методов получения, а замена катиона редкоземельного элемента или иона железа трехвалентными катионами (химическими дефектами) позволяет контролировать физические свойства в узких пределах. В последнее время широкое распространение получает технологический метод – механическая активация управления физическими свойствами любых кристаллических тел. Этим методом можно целенаправленно вводить структурные дефекты (дислокации и точечные дефекты) в кристаллические тела. Он позволяет изменять как концентрацию структурных дефектов, так и их тип в кристаллических телах, при этом стехиометрия составов не меняется. В настоящей работе исследовано влияние структурных дефектов на теплоемкость керамики феррит-граната эрбия, синтезированного методом механоактивации в области высоких температур 300–750 К. Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению физических свойств ферритов-гранатов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, в литературе ограничено число публикаций, связанных с исследованием термодинамических свойств этих материалов, и в частности в высокотемпературной области.

Образцы и эксперимент

Объектами исследования являлись керамические образцы $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Исходные оксиды Fe_2O_3 и Er_2O_3 марки «х. ч.» брали в соответствующих стехиометрических соотношениях и перемешивали в агатовой ступке в течение 2-х ч в присутствии технического спирта. Полученную композицию сушили в термостате при 200 °C для удаления влаги. Далее из высушенной композиции прессовали цилиндр высотой 15 мм и диаметром 10 мм для последующего синтеза в высокотемпературной печи. Во время синтеза образец помещали в платиновый тигель с крышкой. Синтез проводили при температуре 1200 °C. После выдержки в течение 4 часов печь охлаждали по инерции до комнатной температуры. Синтезированный цилиндрический образец растирали в агатовой ступке в присутствии технического спирта, и полученный порошок сушили при температуре 200 °C. Синтезированный $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ далее измельчался до порошкообразного состояния и исследовался на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 PHASER с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. Кристаллическую структуру Ритвельда уточняли с помощью программы FullProf Suite 2000. Дифрактограмма показала наличие незначительной концентрации фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Далее порошок $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ механически активировали между наковальнями Бриджмена при фиксированной деформации сдвига и различных одноосных давлениях, при этом нижняя наковаленка вращалась со скоростью 3 об./ч. Все механоактивированные порошки исследованы с помощью электронного микроскопа и дифрактометра. Из механоактивированного порошка при фиксированном давлении прессовали один образец диаметром 10 мм и толщиной около 1 мм для дальнейшего спекания в высокотемпературной печи. Все образцы были спечены вместе при температуре 1200 °C в течение 2 часов. Плотность керамических образцов колебалась от 6,65 до 6,80 г/см³ в зависимости от давления механоактивации.

Для визуализации структурных изменений все образцы, прошедшие механоактивацию после синтеза, исследовали с помощью электронного микроскопа. На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии исходного (а) и одного из механоактивированных (б) образцов порошка ErF . После механоактивации все образцы порошков характеризовались наличием «шубки» из мелких (наноразмерных) частиц на поверхности более крупных частиц.

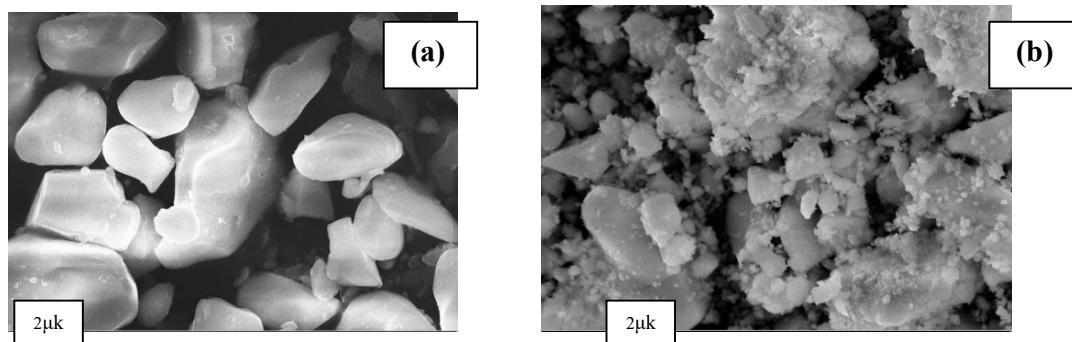


Рис. 1. Электронные микрофотографии исходного (а) и механоактивированного (б) порошков $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при давлении 80 МПа

Теплоемкость образцов измерялась на сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) в диапазоне температур от 300 до 750 К. в форме Образцы для измерений представляли собой диски диаметром 4,0 мм и толщиной 1,0 мм. Скорость нагрева составляла 5 К/мин с точностью измерения не более 3 %.

Результаты исследований

На рисунке приведены температурные зависимости удельной теплоемкости Ср поликристаллических образцов $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных из исходного (1) и активированных порошков при давлении 120 (2) и 200 (3) МПа соответственно. На температурной зависимости теплоемкости исходного образца (рис. 2, кривая 1) наблюдается характерная для фазового перехода λ – аномалия при температуре $T_N \approx 542$ К, которая соответствует температуре антиферромагнитного перехода.

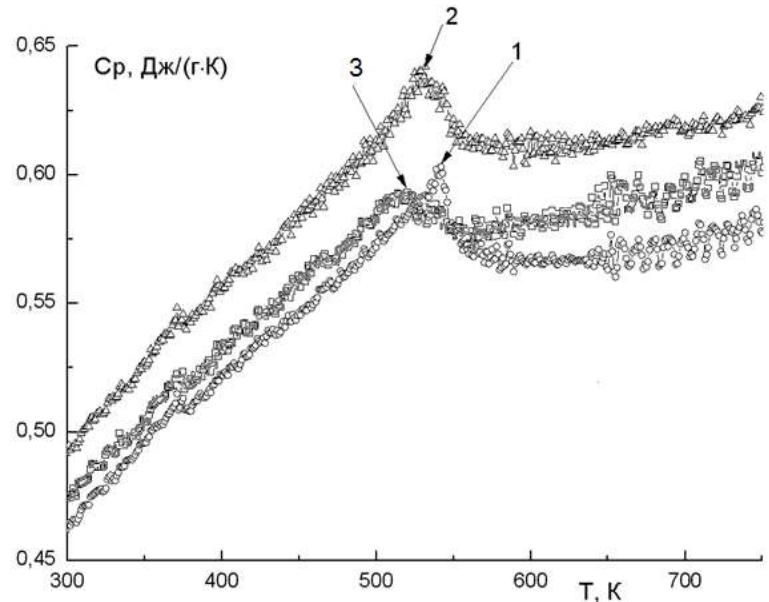


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости керамики $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученной из исходного (1) и активированного порошков при давлении 120 (2) и 200 (3) МПа

Из рисунка 2 (кривые 2, 3) видно, что после механической активации исходного порошка происходит заметное увеличение теплоемкости C_p в широком диапазоне температур, смещение температуры перехода T_N в область низких температур, а также размытие антиферромагнитного перехода. Величина смещения T_N после механоактивации под давлением 120 Мпа (кривая 2) равна $\Delta T \approx 10$ К ($T_N \approx 532$ К) и при 200 Мпа (кривая 3) – $\Delta T \approx 24$ К ($T_N \approx 518$ К). Возможно, такое поведение связано со следующими обстоятельствами. Механическая активация приводит к высокой концентрации точечных дефектов и дислокаций в нанокристаллической керамике [5]. Согласно [6; 7] высокая плотность дефектов и дислокаций, которые создают деформационные поля, оказывает заметное влияние на характер и особенности физических свойств образца в области фазовых переходов первого и второго рода. Так, увеличение удельной теплоемкости и размытие термодинамических свойств в области фазового перехода может быть обусловлено высокой концентрацией дефектов, что мы и фиксируем в эксперименте. Ранее в работе [7] отмечалось, что дислокации могут приводить к образованию упорядоченных областей заметно выше температуры перехода, чем в «идеальном» кристалле. Эти области могут создать каркас, состоящий из упорядоченных электрических или магнитных доменов в различных кристаллитах по всему кристаллу. Таким образом при температуре $T > T_N$ в таком дислокационном каркасе может возникать структурные нано- и микрообласти в которых будут преобладать состояния с числом доменов с одинаковыми знаками поляризации или направлением намагниченности, т.е. будет происходить фазовый переход. При уменьшении температуры области с упорядоченными состояниями увеличиваются, и при $T = T_N$ образуются достаточно большие упорядоченные кластеры, которые захватывают многие дислокации. В области $T \leq T_N$ упорядочение происходит по всему объему кристалла, в результате этого реализуется фазовый переход второго рода, который имеет размытый характер. Поэтому наблюдаемый в эксперименте размытый фазовый переход в наноструктурированном ErF может быть вызван влиянием точечных дефектов, дислокаций и границ кристаллитов, которые в большом количестве возникают при механоактивации [8; 9].

Как видно из рис. 1 (а, б), после механоактивации резко уменьшаются размеры кристаллитов керамического образца ErF , что, как показано в работе [10], может приводить к смещению фазового перехода в область низких температур (размерный эффект).

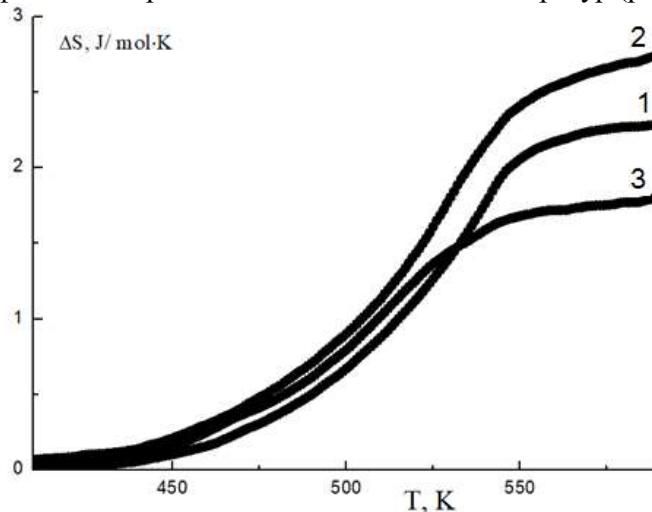


Рис. 3. Температурная зависимость аномальной энтропии керамики $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученной из исходного (1) и активированного порошков при давлении 120 (2) и 200 (3) МПа

Температурная зависимость изменения энтропии ΔS керамики ErF , которая связана с аномальным поведением теплоемкости $\Delta C(T)$ в области антиферромагнитного фазового перехода T_N , определена из выражения $\Delta S(T) = \int \Delta C/T dT$ и представлена на рис 3. Из рис. 3 следует, что в области антиферромагнитного фазового перехода величина изменения энтропии ErF составляет $\Delta S \approx 0,3\text{--}0,4 \text{ R}$. Поэтому можно сказать, что процессы типа порядок-беспорядок играют главную роль в формировании антиферромагнитной фазы.

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- структурные дефекты, возникающие в процессе механоактивации, играют существенную роль в формировании теплофизических свойств керамики;
- механическая активация приводит к значительному размытию антиферромагнитного перехода и сдвигу температуры фазового перехода в низкотемпературную область.

Литература

1. *Gelleo M.A.* The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-irongarnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3 (1–2). – Pp. 30–36.
2. *Pauthenet R.* The magnetic properties of yttrium and rare earth ferrites with the formula $5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{M}_2\text{O}_3$ // Ann. Phys. (Paris). 1958. V. 13. – Pp. 424–462.
3. *Opuchovic O., Kareiva A., Mazeika K., Baltrunas D.* Magnetic nanosized rare earth iron garnets $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: Sol–gel fabrication, characterization and reinspection // J. Magn. Mater. 2017. V. 422. – Pp. 425–451.
4. *Parida S.C., Rakshit S.K., Singh Z.* Heat capacities, order–disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets // J. Solid. State Chem. 2008. V. 181. – P. 101–121.
5. *Abdulvakhidov K.G., Kallaev S.N., Kazaryan M.A., Plyaka P.S., Sadikov S.A., Sirota M.A., et al.* Nanostructured SmFeO_3 electrophysical properties // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 112. – P. 012020.
6. *Abdulvakhidov K.G., Sirota M.A., Budnyk A.P., Lastovina T.A., Soldatov A.V., Kallaev S.N., et al.* The influence of mechanical activation on the dielectric and dynamic properties and structural parameters of the solid solution of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$ // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. – P. 115029.
7. *Nabutovskii V.M., Shapiro V.Ya.* Superconducting filament near a dislocation // JETP. 1978. Vol. 48. – P. 480–487.
8. *Садыков С.А., Алиханов Н.М.-Р., Каллаев С.Н., Рабаданов М.Х., Оруджев Ф.Ф.* Диэлектрические свойства и теплоемкость наноструктурированной керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ // Вестник ДГУ. Сер. 1: Естественные науки. 2019. Т. 34, № 3. – С. 14–21.
9. *Каллаев С.Н., Садыков С.А., Алиханов Н.М.-Р., Омаров З.М., Билалов А.Р., Абдулвахидов К.Г., Абдуллаев Х.Х.* Особенности термодинамических свойств наноструктурированной керамики SmFeO_3 // Вестник ДГУ. Сер. 1: Естественные науки. 2019. Т. 34, № 3. – С. 7–13.
10. *Lin S., Lü T., Jin C., Wang X.* Size effect on the dielectric properties of BaTiO_3 nanoceramics in a modified Ginsburg-Landau-Devonshire thermodynamic theory // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. – P. 134115.

Поступила в редакцию 6 августа 2022 г.

UDC 538.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-3-64-69

Calorimetric Studies of Nanostructured $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Ceramics

S.N. Kallaev¹, K.G. Abdulvakhidov², S.A. Sadykov³

¹ *Institute of Physics after H.I. Amirkhanov of the Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences; Russia, Republic of Dagestan, 367030, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94; kallaev-s@mail.ru*

² *Southern Federal University; Russia, 344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya st., 105/42*

³ *Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; ssadyk@yandex.ru*

The heat capacity of $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ErF) micro- and nanocrystalline ceramics has been studied at high temperatures and phase transitions. It has been established that structural defects arising in the process of mechanical activation play a significant role in the formation of the thermophysical properties of ceramics. It is shown that mechanical activation leads to a significant smearing of the antiferromagnetic transition and a shift in the phase transition temperature to the low-temperature region.

Keywords: *heat capacity, phase transition, ferromagnet, mechanical activation, nanoceramics.*

Received 6 August 2022