

УДК 538.9

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

**С.Н. Каллаев<sup>1</sup>, К.Г. Абдулвахидов<sup>2</sup>, С.А. Садыков<sup>3</sup>**

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

<sup>1</sup> *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*

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

<sup>3</sup> *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  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (где  $R$  – редкоземельный элемент) были открыты в 1956 году Берто, Форра и Потене [1; 2]. Исследуемый в данной работе ферритмагнитный  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  относится к редкоземельным ферритам-гранатам, имеющим кубическую симметрию с пространственной группой  $Ia\bar{3}d$  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  $\lambda$ -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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Er}_2\text{O}_3$  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 °С 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 °С. 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 °С. 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 °С в течение 2 часов. Плотность керамических образцов колебалась от 6,65 до 6,80 г/см<sup>3</sup> 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  $\text{ErF}$ . После механоактивации все образцы порошков характеризовались наличием «шубки» из мелких (наноразмерных) частиц на поверхности более крупных частиц.

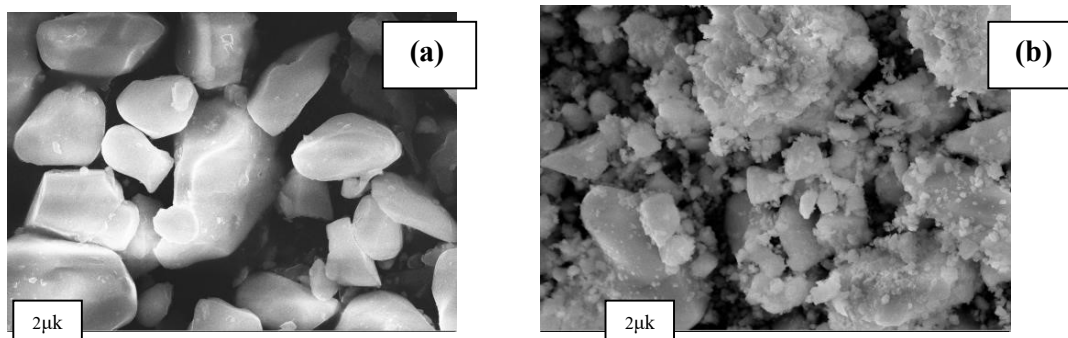


Рис. 1. Электронные микрофотографии исходного (а) и механоактивированного (б) порошков  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  при давлении 80 МПа

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  $C_p$  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  $\lambda$  – аномалия при температуре  $T_N \approx 542$  К, которая соответствует температуре антиферромагнитного перехода.

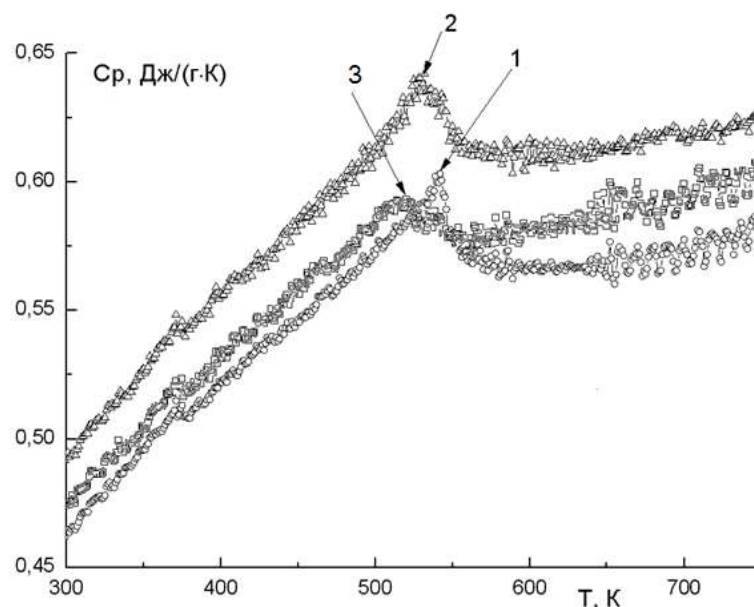


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости керамики  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , полученной из исходного (1) и активированного порошков при давлении 120 (2) и 200 (3) МПа

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 температур  $T > T_N$  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  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  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  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , что, как показано в работе [10], может приводить к смещению фазового перехода в область низких температур (размерный эффект).

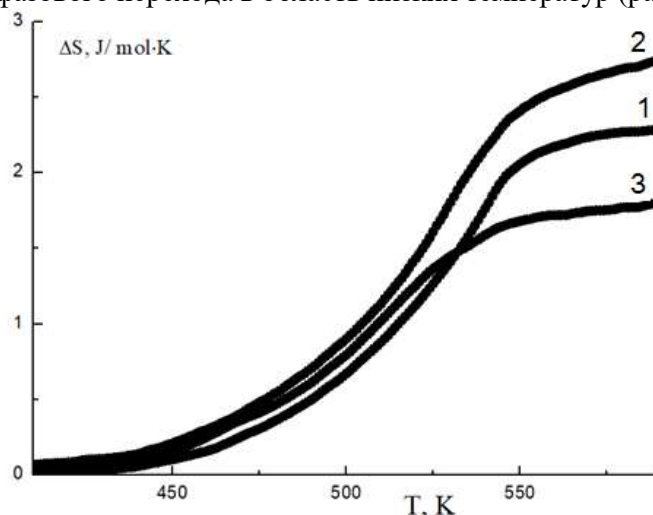


Рис. 3. Температурная зависимость аномальной энтропии керамики  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , полученной из исходного (1) и активированного порошков при давлении 120 (2) и 200 (3) МПа

Температурная зависимость изменения энтропии  $\Delta S$  керамики  $\text{ErF}$ , 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  $\text{ErF}$  составляет  $\Delta S \approx 0,3\text{--}0,4 R$ . 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-iron garnet,  $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$  // 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. Abdolvakhidov K.G., Kallaev S.N., Kazaryan M.A., Plyaka P.S., Sadikov S.A., Sirota M.A., et al. Nanostructured  $\text{SmFeO}_3$  electrophysical properties // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 112. – P. 012020.
6. Abdolvakhidov K.G., Sirota M.A., Budnyk A.P., Lastovina T.A., Soldatov A.V., Kalayev 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  $\text{SmFeO}_3$  // 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  $\text{BaTiO}_3$  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. Kallaev<sup>1</sup>, K.G. Abdolvakhidov<sup>2</sup>, S.A. Sadykov<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *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*

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

<sup>3</sup> *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*