

УДК 53.05

ИМПЕДАНСНЫЙ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ DyMnO_3

Г. ЛУ, В. ВОНГ*

Institute of Opto-Electronic Information Science and Technology,
Yantai University, P.R. China

*e-mail: wtwang@ytu.edu.cn

(Поступила в редакцию 17 ноября 2018 г.)

Орторомбическая керамика DyMnO_3 была синтезирована посредством стандартной высокотемпературной твердотельной техники. Анализ импедансной спектроскопии (комплексный импеданс Z^* и комплексный модуль M^*) проводился при различных температурах с использованием метода неразрушающей комплексной импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 100 Гц до 10 МГц. Кривые импедансной спектроскопии были использованы для распознавания собственных гранул DyMnO_3 и вкладов границ гранул в диэлектрические характеристики. Радиусы полуокружностей на графике Z'' от Z' (Z' и Z'' являются действительной и мнимой частями Z^*) увеличиваются с понижением температуры, что свидетельствует об увеличении сопротивления гранулы. Аналогично, радиусы полуокружностей на графике M'' от M' (M' и M'' являются действительными и мнимыми частями M^*) позволяют предположить, что емкость гранулы увеличивается с уменьшением температуры. Сопротивление и емкость границ гранул, по-видимому, не зависят от температур, которые применялись в исследовании. Диэлектрический отклик электродов с разграничительной частотой был получен из зависимости Z' от Z''/f , где f – частота приложенного поля.

1. Введение

В течение многих лет редкоземельные (R) манганиты, RMnO_3 , привлекают значительный интерес благодаря одновременному существованию (анти)ферромагнитных и сегнетоэлектронных порядков в этих материалах [1–4]. Керамика RMnO_3 кристаллизуется в основном в два типа структур: орторомбическую и гексагональную. Тип получаемой структуры сильно зависит от ионного размера редкоземельного элемента. Во время твердотельной реакции в воздухе и при нормальном давлении орторомбическая фаза легко образуется с более крупными редкоземельными элементами (например, La, Pr, Nd, Sm, Gd и Tb), тогда как редкоземельные элементы меньшего размера (например, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

и Y) склонны к гексагональной фазе [5]. Благодаря критическому ионному размеру иона диспрозия, DyMnO_3 (ДМО) является более интересным материалом, поскольку он может кристаллизоваться в симметрии орторомбической или гексагональной структуры в зависимости от условий синтеза [6]. Сообщалось, что орторомбическая ДМО показала несоразмерную структуру, соответствующую синусоидальному антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов Mn при 39 К, и соразмерную структуру, включающую спины Dy^{3+} при 5 К. Все больше и больше исследований фокусируются на мультиферроидных свойствах орторомбической ДМО при низкой температуре ($T < 50\text{K}$) [7, 8]. В литературе имеются также некоторое количество работ посвящённых анализу импедансной спектроскопии и диэлектрических откликов орторомбической керамики ДМО при высокой температуре.

В этой работе мы сообщаем об изготовлении однофазной орторомбической керамики ДМО с использованием реакции высокотемпературного твердофазного процесса. Комплексные диэлектрические характеристики были исследованы в зависимости от температуры и частоты. Импедансный анализ использовался, чтобы выявить влияние самих гранул и границ гранул ДМО на диэлектрические характеристики.

2. Эксперимент

Орторомбические поликристаллические образцы ДМО были изготовлены с помощью стандартного твердофазного процесса с использованием соответствующего количества Dy_2O_3 и MnO_2 (оба с чистотой $> 99.99\%$). Стехиометрические исходные материалы были измельчены и прокалены в течение 10 часов в воздухе в интервале температур $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$. Прокаленные порошки измельчались, а затем спрессовывались в диск для диэлектрических измерений, который спекался в течение 12 часов при температуре 1400°C . Исследования порошков дифракцией рентгеновских лучей (ДРЛ) показали, что как окончательный порошок, так и основная масса были по существу однофазными. Структура и морфология поверхности подложки были получены рентгеновской дифракцией с помощью излучения $\text{CuK}\alpha$ и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), соответственно. Импедансная спектроскопия представляет большой интерес как метод, позволяющий надежно продемонстрировать различные диэлектрические характеристики керамических объемных гранул, границ гранул или электродов [9]. Различные диэлектрические части керамики ДМО могут быть разделены в комплексной плоскости с соответствующей разграничивающей частотой. Спектроскопию импеданса проводили с использованием анализатора импеданса HP4194A с амплитудой сигнала 50 мВ. Данные были получены в диапазоне частот от 100 до 10 Гц. Эти данные были проанализированы с помощью импеданса

Z^* , электрического модуля M^* и диэлектрической проницаемости ϵ^* . Эти комплексные величины взаимосвязаны посредством формул $Z^* = 1/i\omega C_0 \epsilon^*$ и $M^* = i\omega C_0 Z^*$, где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, а f – частота приложенного поля, и C_0 емкость пустой ячейки. Подробный метод расчета можно найти в [10].

3. Результаты и обсуждение

Рентгенограмма и результаты рафинирования по Ритвельду для керамики ДМО показаны на Рис.1. Измерения проводились на порошкообразных образцах в угловом диапазоне $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ при комнатной температуре. Все дифракционные пики могут быть привязаны к ромбической структуре без каких-либо дополнительных линий. Параметры решетки были определены с помощью набора программ для сопоставления профилей, с программным обеспечением «FULLPROF». Хорошее согласие между наблюдаемыми и стандартными дифракционными пиками из Базы Данных Неорганической Кристаллической структуры предполагает, что изготовленная ДМО керамика является однофазной и кристаллизована в ромбическую структуру с $a = 5.83 \text{ \AA}$, $b = 7.38 \text{ \AA}$ и $c = 5.28 \text{ \AA}$. Параметры решетки, наряду с кристаллографическими данными согласуются с данными в [11]. С использованием измерений импедансной спектроскопии, СЭМ-изображение поверхности образцов ДМО показано в верхней части

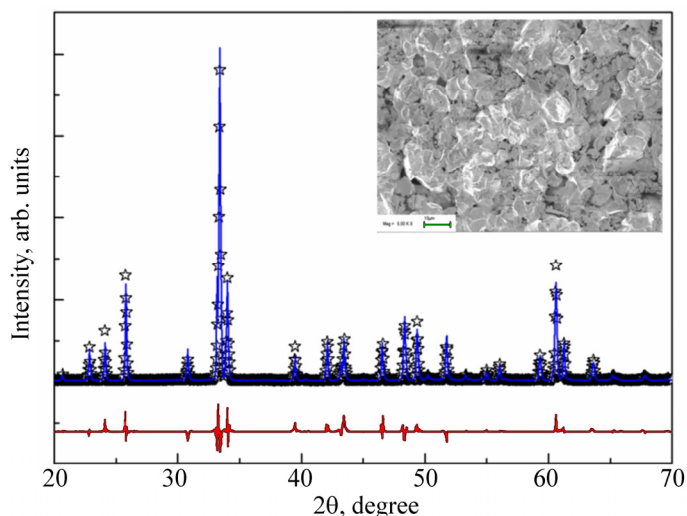


Рис.1. Рентгенограмма ДМО керамики при комнатной температуре. Верхняя кривая показывает дифракционную картину орторомбической структуры, а нижняя кривая – это разница между экспериментальной интенсивностью, и интенсивностью, подобранной с использованием программного обеспечения FULLPROF. Верхняя вставка показывает поверхность диска ДМО для диэлектрических измерений, полученную с помощью СЭМ.

Рис. 1, и это свидетельствует о том, что образцы плотно прижаты друг к другу. Внутренние или поверхностные вторичные фазы не обнаружены. Керамика пористая, имеет мелкие гранулы ($\sim 8 \mu\text{m}$), с границами гранул ($\sim 3 \mu\text{m}$).

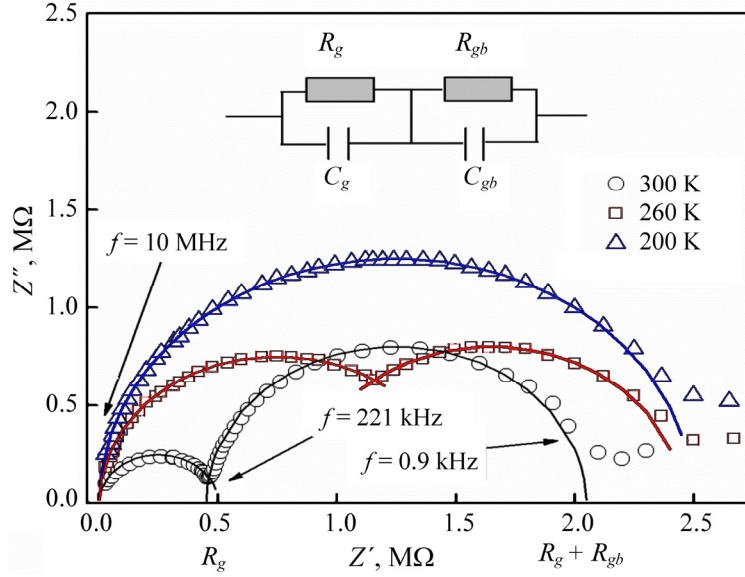


Рис.2. Кривые комплексного импеданса Z'' в зависимости от Z' при трех температурах. На вставке показана эквивалентная схема подгонки, используемая для представления диэлектрических характеристик от объемной гранулы и эффектов на границе гранулы в керамике ДМО, а результаты подгонки показаны в виде сплошных кривых.

На Рис. 2 показаны данные импедансной спектроскопии, измеренные в диапазоне частот от 100 до 10 МГц при трех различных температурах. При предварительном исследовании, в плоскости импеданса можно увидеть две полуокружности. Согласно [9], эти дуги от высоких до низких частот соответствуют диэлектрическому отклику от объемных гранул и границ гранул с разграничивающей частотой $f = 221 \text{ кГц}$ при $T = 300 \text{ К}$ и $f = 103 \text{ кГц}$ при $T = 260 \text{ К}$, соответственно. Предполагаемая эквивалентная схема для этих типов материалов, состоящая из последовательно соединенных RC компонентов, показана на вставке к Рис.2. Индексы g и gb обозначают объемные гранулы и границы гранул, соответственно. Импеданс Z^* эквивалентной цепи, показанной на вставке, определяется, как [9]

$$Z^* = Z' - jZ'' = \frac{1}{1/R_g + i\omega C_g} + \frac{1}{1/R_{gb} + i\omega C_{gb}},$$

где

$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2}$$

и

$$Z'' = \frac{\omega R_g^2 C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{gb}^2 C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2}.$$

Дуга в нижнем частотном диапазоне соответствует диэлектрическому отклику от границ гранул, в то время как другая дуга связана с объемными гранулами керамики ДМО. Диаметр полуокружности увеличивался с понижением температуры, что свидетельствует об увеличении сопротивления. При $T = 300$ К, сопротивления R_g и R_{gb} определяются точками пересечения, как показано на Рис.2. При $T = 200$ К, можно различить лишь одну полуокружность. Поскольку импедансный отклик полностью преобладает именно для параллельного RC-элемента с большим сопротивлением R_g , уместно предположить, что значение R_g намного превышает значение R_{gb} в диапазоне температур $T < 200$ К. Полученные приближённые значения, а также значения R_{gb} приведены в Таблице 1. Результаты сравнимы с результатами других RMnO_3 материалов со структурой аналогичной структуре перовскита [12, 13].

Табл.1. Сопротивление и емкость объемных гранул и границ гранул керамики ДМО

	R_g , МΩ	R_{gb} , МΩ	C_g , нФ	C_{gb} , нФ
$T = 300$ К	0.52	1.54	0.61	1.67
$T = 260$ К	1.67	1.50	0.98	1.71
$T = 200$ К	2.58	—	—	1.52

Диэлектрический отклик от электродов не виден на рис. 2 потому, что частота релаксации электрода значительно меньше, чем частоты релаксации объемной гранулы и границы гранулы. Альтернативное представление зависимости Z' от Z''/f может быть использовано для получения соответствующих параметров для объема, границы гранулы и вкладов электродов в импедансные спектры [14]. Кривая зависимости Z' от Z''/f при $T = 300$ К показана на рис. 3. Изменения наклона кривых позволяют предположить, что существуют три последовательные области от низких до высоких частот, соответствующие, диэлектрическому отклику от электродов, границ гранул и объемных гранул, соответственно, с соответствующими разграничительными частотами, примерно при 0.9 кГц и 221 кГц. Две четко определенные области в частотном диапазоне $f > 221$ кГц and 0.9 кГц $> f > 221$ кГц обозначают два типа релаксаций в керамике

ДМО, как показано на Рис.2. Область более низкой частоты ($f < 0.9$ кГц) не распознаваема на Рис.2, поскольку ограниченные данные измерений и диэлектрический отклик от электродов могут скрыты из-за увеличения электропроводности в диапазоне более низкой частоты.

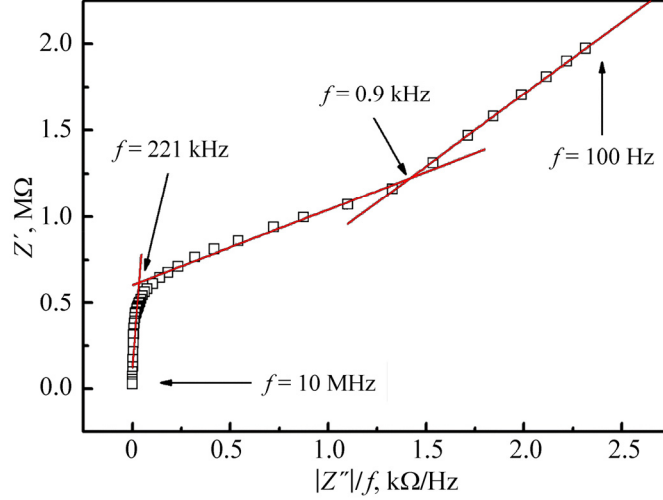


Рис.3. Комплексный импеданс Z' в зависимости от $|Z''|/f$ при $T = 300$ К. Три области линейно подогнаны с разными наклонами с разграничивающими частотами $f = 221$ кГц, 0.9 кГц, при $T = 300$ К.

На более высоких частотах, кривые зависимости импеданса Z'' от Z' не дают достаточной информации, в то время как зависимости модуля M'' от M' (M' и M'' являются действительной и мнимой частями M^*) способны дать информацию в таких частотных диапазонах. Преимущество использования анализа электрического модуля связано именно с возможностью подавления электродных эффектов. Более того, комплексный анализ электрических модулей предоставляет информацию об однородной или неоднородной природе поликристаллических образцов (зондируемых в объемных гранулах и емкость, связанную с границами гранул), и это означает, что комплексный электрический модуль может быть использован для получения точных значений емкостей C_g и C_{gb} . При последовательном соединении, представленном на рис.2, соответствующие уравнения для M' и M'' имеют нижеследующий вид [9]

$$M' = \frac{\omega^2 R_g^2 C_0 C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega^2 R_{gb}^2 C_0 C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2}$$

и

$$M'' = \frac{\omega R_g C_0}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{gb} C_0}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2}.$$

График зависимости M'' от M' показан на рис.4. Поскольку данные указывают на наличие двух плохо различимых полуокружностей, предполагается схема, приведенная на рис.2, с двумя параллельными RC-элементами, включенными последовательно, и емкости могут быть определены по пересечениям, как показано на рисунке. Первая дуга приписывается границам гранул, которые остаются примерно одинаковыми при $T = 300$ К и $T = 260$ К, и это указывает на то, что емкость границ зерен остается сравнительно постоянной. Вторая дуга относится к объемным зернам, радиусы которых уменьшаются с понижением температуры, и это свидетельствует, что емкость объемных зерен растет всё быстрее. При $T = 200$ К, можно увидеть только одну полуокружность. Поскольку в модуле отклика полностью доминирует этот параллельный RC-элемент с меньшей емкостью, разумно предположить, что значение C_{gb} намного меньше, чем значение C_g при $T = 200$ К. Значения емкости объемных гранул и границ гранул рассчитываются по пересечению соответствующей дуги с осью M' , которая дает C_0 / C_{gb} и C_0 / C_g , соответственно. Выведенная емкость C_{gb} со значением порядка 1.5–1.7 нФ остается относительно постоянной при различных температурах. Емкость

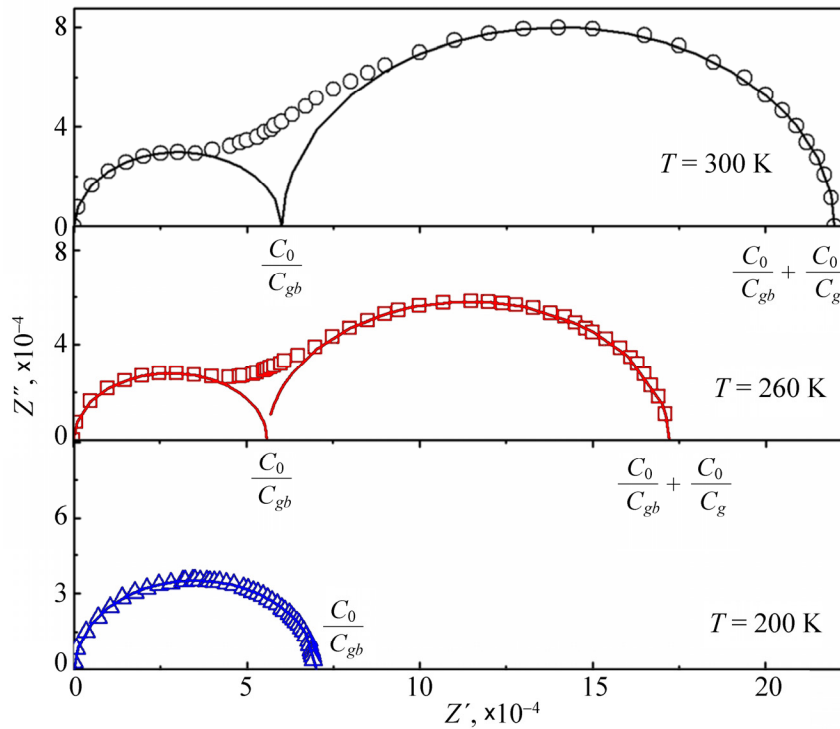


Рис.4. Комплексные кривые зависимости M'' от M' для керамики ДМО при трех значениях температур. Сплошные кривые – результаты фитирования с использованием эквивалентной схемы, показанной на рис. 2.

C_g увеличивается от 0.61 нФ до 0.98 нФ при понижении температуры от 300 до 260 К. Метод расчета можно найти в [9], а полученные значения C_g и C_{gb} приведены в Таблице 1.

4. Заключение

Таким образом, однофазная орторомбическая керамика ДМО была получена с помощью стандартной твердотельной реакции, а её свойства импеданс/модуль были изучены с помощью комплексной импедансной спектроскопии. Измерения проводились в диапазоне частот 100 Гц–10 МГц при трех различных температурах. Для всех температур измерения спектры импеданса показывали характерные дуги полуокружности, которые были хорошо смоделированы в рамках предложенной эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединённых RC компонентов. Сопротивление и емкость объемных гранул и границ гранул были получены. Значения R_{gb} и C_{gb} оставались сравнительно постоянными при исследованных температурах, в то время как R_g и C_g увеличивались с понижением температуры. Эти результаты важны для того, чтобы понять вклад гранул и межгранульных границ в электрические и диэлектрические свойства поликристаллической керамики. Кроме того, изучение различных свойства гранул и межгранульных границ может способствовать получению оксидов марганца с особыми физическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда естественных наук провинции Шаньдун, номер Гранта ZR11AM014.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature*, 442, 759 (2006).
2. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. *Nature*, **426**, 55 (2003).
3. T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, M. Fiebig. *Nature*, **430**, 541 (2004).
4. S.L. Wan, L.M. He, J.Y. Xiang, Z.G. Wang, R. Xing, X.F. Zhang, Y. Lu, J.J. Zhao. *Acta Phys. Sin.*, **63**, 237501 (2014).
5. S. Harikrishnan, S. Roßler, C.M.N. Kumar, H.L. Bhat, U.K. Roßler, S. Wirth, F. Steglich, S. Elizabeth. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 096002 (2009).
6. V. Yu, A.A. Ivanov, A.S. Mukhin, A.M. Prokhorov, et. al. *Phys. Solid State*, **48**, 1726 (2006).
7. S. Jandl, S. Mansouri, A.A. Mukhin, V. YuIvanov, A. Balbashov, M.M. Gospodino, V. Nekvasil, M. Orlita. *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**, 1104 (2011).
8. K. Yadagiri, R. Nithya, N. Shukl, A.T. Satya. *J. Alloy. Compd.*, **695**, 2959 (2017).
9. D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Appl. Phys.*, **66**, 3850 (1989).

10. **I.M. Hodge, M.D. Ingram, A.R. West.** J. Electroanal. Chem., **58**, 429 (1975).
11. **N.P. Kumar, P.V. Reddy.** Mater. Lett., **122**, 292 (2014).
12. **Y. Cui, C. Wang, B. Cao.** Solid State Commun., **133**, 641 (2005).
13. **H.W. Brinks, J. Rodriguez-Carvajal, H. Fjellvag, A. Kjekshus, B.C. Hauback.** Phys. Rev. B, **63**, 094411, (2001).
14. **J.C.C. Abrantes, J.A. Labrincha, J.R. Frade.** Mater. Res. Bull., **35**, 727 (2000).

IMPEDANCE SPECTROSCOPY ANALYSIS OF ORTHORHOMBIC DyMnO₃ CERAMICS

H. LU, W. WANG

Orthorhombic DyMnO₃ ceramics were synthesized by means of standard high-temperature solid-state reaction technique. Impedance spectroscopy analysis (complex impedance Z^* and complex modulus M^*) were performed by using the nondestructive complex impedance spectroscopy technique in the frequency range of 100–10 MHz at different temperatures. The impedance spectroscopic plots were used to discern the intrinsic DyMnO₃ grain and grain boundary contributions to the dielectric responses. The radii of semicircles in Z'' vs Z' plot (Z' and Z'' are real and imaginary parts of Z^*) increased with decreasing temperature, which suggest the increased grain resistance. Similarly, the radii of semicircles in M'' vs. M' plot (M' and M'' are real and imaginary parts of M^*) suggest that the grain capacitance increased as the temperature decreased. The resistance and capacitance of grain boundaries seem to be independent of the investigated temperatures. The dielectric response from electrodes with demarking frequency was extracted from the presentation of Z' vs Z''/f , where f is the frequency of the applied field.