

УПРУГИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА МЕДИ ПРИ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОМ ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ

© Н.В.Каспер, А.Н.Чобот, И.О.Троянчук

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия
(Поступила в Редакцию 11 января 1996 г.)

Проведены исследования упругих свойств феррита меди в интервале температур 20–500 °С в зависимости от температуры закалки. Показано, что в медленно охлажденных образцах превращение из тетрагональной в кубическую фазу протекает одновременно с перераспределением катионов Cu^{2+} и Fe^{3+} по октаэдрическому и тетраэдрическому узлам, а в закаленных — тетрагональные искажения снимаются при более низких температурах, чем начинается диффузия катионов. После нагрева выше 400 °С упругие свойства закаленных образцов аналогичны свойствам медленно охлажденных после синтеза.

Феррит меди при комнатной температуре может быть получен в двух кристаллических формах (кубической и тетрагональной) в зависимости от концентрации ян-теллеровских ионов Cu^{2+} в подрешетке *B* структуры шпинели [1]. При закалке от температур не выше 800 °С получают тетрагонально искаженные образцы, причем концентрация Cu^{2+} в подрешетке *B* и отношение *c/a* уменьшаются при повышении температуры закалки, а при закалке от $T > 800$ °С при комнатной температуре образцы имеют кубическую структуру [1–3]. Исследования методами высокотемпературной рентгенографии, ДТА, дилатометрии, измерения температурной зависимости электросопротивления [1–5] тетрагонально искаженных образцов CuFe_2O_4 показали, что они, как ранее было предсказано теоретически [6], претерпевают превращение первого рода в кубическую фазу, причем температуры превращения тем ниже, чем меньше тетрагональные искажения образцов при комнатной температуре.

Единой точки зрения на процессы, протекающие в феррите меди при структурном превращении, нет. Из дилатометрических исследований сделан вывод о том, что если фазовое превращение протекает при температурах ниже 300 °С, то оно является бездиффузионным, а если этот переход идет при более высоких температурах, то он сопровождается перераспределением ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} по октаэдрическому и тетраэдрическому узлам [2]. Однако в [3] на основе температурных и кинетических зависимостей электросопротивления утверждается, что в закаленных образцах превращение в кубическую фазу сопровождается перераспределением катионов по подрешеткам, а в медленно охлажденных образцах является бездиффузионным.

В работах [7-9] сообщается о наблюдении аномалий на температурных зависимостях электрических и магнитных свойств CuFe_2O_4 вблизи 350 К, которые авторы связывают со спин-переориентационным фазовым превращением, но в [2,3,10] аномалии электрических свойств и коэффициента теплового расширения в районе 350 К не наблюдались.

Поэтому нами были проведены исследования температурной зависимости упругих свойств методом наблюдения акустического резонанса, так как такой метод является очень чувствительным для исследования структурных и магнитных фазовых превращений, а процессы диффузии сильно влияют на затухание упругих колебаний.

1. Эксперимент

Для получения образцов из смеси простых оксидов была приготовлена шихта состава $0.96\text{CuO} + 2.04\text{Fe}_2\text{O}_3$, при синтезе из которой возможно получение однофазных образцов со структурой шпинели [2]. Синтез проводился по следующей схеме: предварительный обжиг при 800°C в течение 20 min и окончательное спекание при 930°C в течение 4 h. Пористость полученных таким образом образцов не превышала 10%. По данным рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CoK}\alpha$ -излучении, медленно охлажденные образцы были однофазными и имели структуру тетрагонально искаженной шпинели с параметрами элементарной ячейки $a = 8.251 \text{ \AA}$, $c = 8.719 \text{ \AA}$, $c/a = 1.057$. После закалки от 800°C образцы имели параметры тетрагональной ячейки $a = 8.319 \text{ \AA}$, $c = 8.563 \text{ \AA}$, $c/a = 1.029$, а после закалки от 950°C имели кубическую ячейку с $a = 8.388 \text{ \AA}$, что согласуется с литературными данными [1-3]. Для исследования упругих свойств измерялась температурная зависимость резонансной частоты при наблюдении механических колебаний в образце. Как известно, квадрат резонансной частоты пропорционален модулю Юнга. Скорость изменения температуры равна $2-3^\circ\text{C}/\text{min}$. Исследования проводились на образцах в форме цилиндров длиной 70-75 mm и диаметром 7-8 mm.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведена температурная зависимость квадрата резонансной частоты первой гармоники $\nu_1^2(T)$ для медленно охлажденного образца. Выше 300°C наблюдалось уменьшение модуля Юнга, а вблизи 404°C на кривой $\nu_1^2(T)$ наблюдался минимум. При температурах выше 350°C резко возросло затухание колебаний. При нагревании выше 410°C затухание уменьшалось. Кривые $\nu_1^2(T)$ при нагревании и охлаждении практически совпадают.

Зависимости квадрата резонансной частоты от температуры для образцов, закаленных от 750 и 800°C , приведены на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Как видно, кривые при нагревании и охлаждении в этом случае не совпадают. В закаленных образцах наиболее сильный резонанс наблюдался на второй гармонике, а после нагрева до 500°C при медленном охлаждении до комнатной температуры амплитуда стоячих волн на первой гармонике была значительно большей, чем на второй, как и в незакаленных образцах. На рис. 2 приведены зависимости $\nu_2^2(T)$

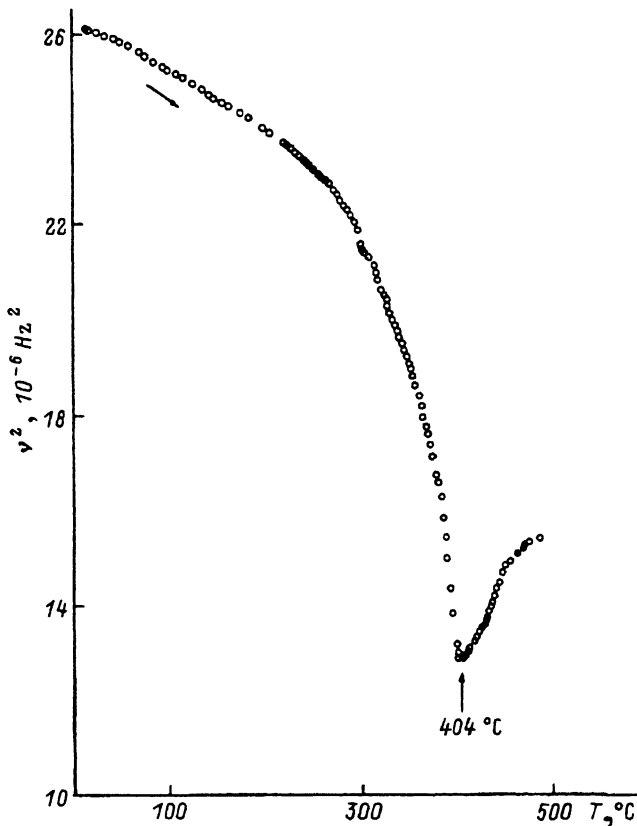


Рис. 1. Температурная зависимость квадрата резонансной частоты первой гармоники незакаленного феррита меди при нагревании до 490 °С.

для частоты второй гармоники. Для сравнения приведена (штриховой линией) зависимость $\nu_2^2(T)$ при нагревании для незакаленного образца, рассчитанная из соотношения $\nu_2^2(T) = (\nu_{2k}/\nu_{1k})^2 \nu_1^2(T)$. Здесь ν_{1k} и ν_{2k} — резонансные частоты первой и второй гармоник при комнатной температуре, $\nu_1^2(T)$ — температурная зависимость квадрата резонансной частоты первой гармоники незакаленного образца.

Как видно из рис. 2, при нагревании закаленных образцов наблюдаются два минимума на зависимости $\nu_2^2(T)$. Низкотемпературный, более глубокий, минимум наблюдается при 147 °С (закалка от 800 °С) и 166 °С (закалка от 750 °С). Высокотемпературный минимум в обоих случаях наблюдается вблизи 360 °С. Вблизи обоих минимумов происходит сильное затухание упругих колебаний, причем при высоких температурах оно значительно сильнее. Зависимости $\nu_2^2(T)$ при охлаждении (рис. 2, а, б) практически идентичны и очень близки к зависимости $\nu_2^2(T)$ для незакаленного образца (штриховая линия на рис. 2, а, б). Минимум модуля Юнга наблюдается вблизи 380 °С. Вблизи этой температуры затухание максимально.

На рис. 3 приведена зависимость квадрата резонансной частоты от температуры для образца, закаленного от 950 °С, который при комнатной температуре имел кубическую структуру. Вблизи 250 К на кри-

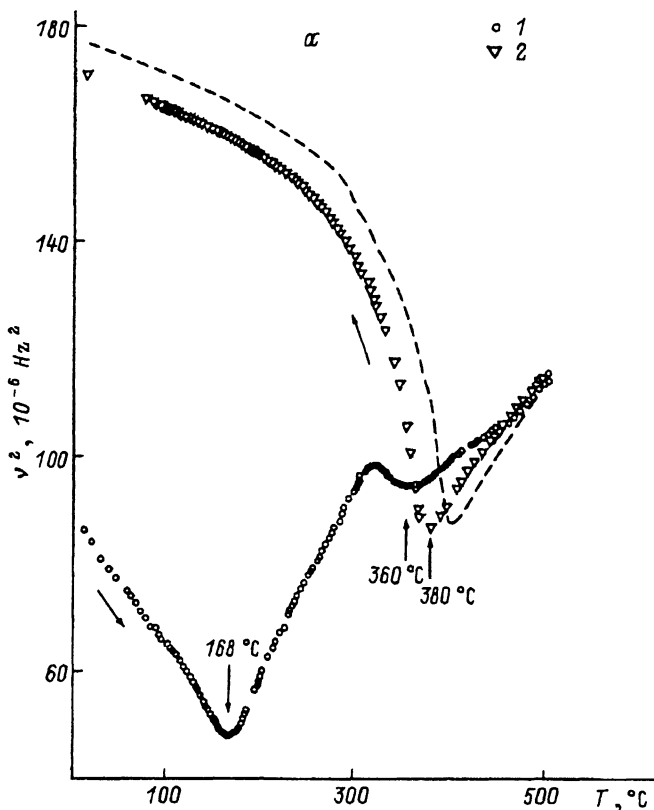


Рис. 2. Температурные зависимости квадрата резонансной частоты второй гармоники для закаленных от 750 (а) и 800 °С (б) образцов при нагревании (1) и охлаждении (2).

Для сравнения штриховой линией приведена рассчитанная по данным рис. 1 температурная зависимость квадрата резонансной частоты второй гармоники для незакаленного образца.

вой при нагревании наблюдается сильно размытый минимум. Однако высокотемпературные аномалии, наблюдававшиеся при исследовании образцов, закаленных от 750 и 800 °С, зафиксировать не удалось. Выше 253 К происходило увеличение модуля Юнга при повышении температуры, а при нагреве выше 400 °С наблюдалось лишь изменение наклона кривой $\nu_2^2(T)$. В режиме охлаждения в интервале температур 400–380 °С наблюдалось очень сильное затухание колебаний и уменьшение модуля Юнга. Ниже 380 °С происходило увеличение резонансной частоты при понижении температуры.

3. Обсуждение и выводы

Как и в случае дилатометрических [2] и электрофизических [2,10] измерений, нам не удалось зафиксировать аномалии упругих свойств при спин-переориентированном фазовом превращении при 350 К.

На основе данных высокотемпературных рентгеноструктурных исследований [1] низкотемпературный минимум модуля упругости закаленных образцов можно связать со снятием статических ян-теллеровских искажений в образце. При повышении температуры за-

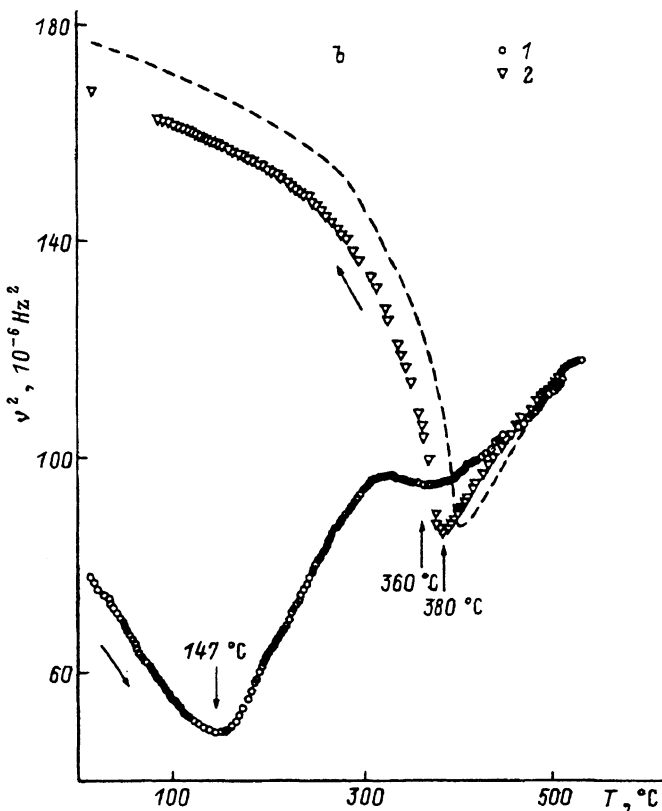


Рис. 2 (продолжение).

калки происходит уменьшение концентрации ионов меди в октаэдрической подрешетке [1]. Поэтому кооперативные тетрагональные искажения шпинельной решетки исчезают при более низкой температуре (рис. 2, 3). Образец, закаленный от 950 °С, при комнатной температуре является кубическим, и превращение в тетрагональную фазу в нем наблюдается вблизи 250 К (рис. 3).

Высокотемпературный минимум модуля Юнга при нагревании вблизи 360 °С (рис. 2) может быть обусловлен диффузией катионов по подрешеткам или процессами, связанными с изменением валентного состояния меди. Мы считаем, что наблюдаемый при 360 °С минимум модуля Юнга вызван перераспределением ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам, так как аномалии электросопротивления закаленных образцов при $T = 330\text{--}400$ °С наблюдались также и в атмосфере аргона [3]. Отсутствие высокотемпературного минимума модуля упругости при нагревании закаленного от 950 °С образца (рис. 3) можно объяснить тем, что при повышении температуры закалки процесс диффузии катионов протекает в более широком температурном интервале [2,3] и меньше влияет на изменение упругих свойств. Такое объяснение согласуется с тем, что при увеличении температуры закалки высокотемпературная аномалия становится более размытой по температуре (ср. рис. 2, *a* и *b*). На рис. 3 выше 400 °С наблюдается лишь изменение наклона кривой $\nu_2^2(T)$, которое и может

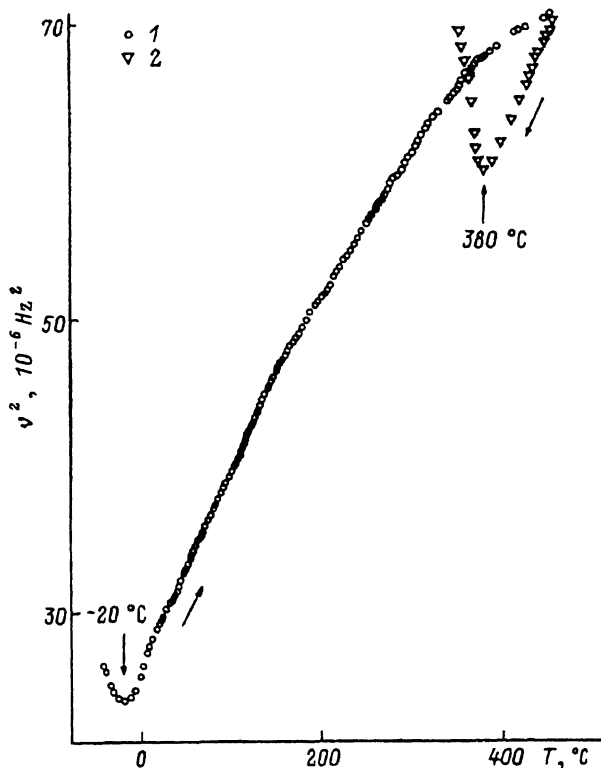


Рис. 3. Температурная зависимость квадрата резонансной частоты второй гармоники для закаленного от 950°C образца при нагревании (1) и охлаждении (2).

быть вызвано диффузией катионов. В медленно охлажденных образцах снятие тетрагональных искажений и диффузия катионов происходят одновременно (рис. 1), что ранее предполагалось на основе дилатометрических исследований [2]. После нагрева закаленных образцов до температур выше 400°C при охлаждении наблюдается один минимум модуля упругости вблизи 380°C , когда происходят структурное превращение в тетрагональную фазу и одновременно перераспределение катионов по подрешеткам А и В (рис. 2, 3).

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований РБ.

Список литературы

- [1] Н. Ohnishi, Т. Teranoshi. *J. Phys. Soc. Jap.* **16**, 1, 5 (1961).
- [2] V.A.M. Brabers, J. Klerk. *Thermochim. Acta* **18**, 3, 287 (1977).
- [3] K.S.R.C. Murthy, S. Mahanty, J. Chose. *Mat. Res. Bull.* **22**, 12, 1665 (1987).
- [4] G.G. Robbrecht, С.М. Iserentant, E.F. de Clerk. *Bull. Soc. Belge Phys. Ser. IV*, 5, 352 (1965).
- [5] С. Ioan, Gh. Maxim. *Rev. Roum. Phys.* **17**, 10, 1213 (1972).
- [6] P. Wojtowicz. *Phys. Rev.* **116**, 1, 32 (1959).
- [7] К.П. Белов, А.Н. Горяга, Л.Г. Антошина. *ФТТ* **22**, 12, 3716 (1980).
- [8] К.П. Белов, А.Н. Горяга, Л.Г. Антошина. *ФТТ* **15**, 10, 2895 (1973).
- [9] К.П. Белов, А.Н. Горяга, Л.Г. Антошина. *ФТТ* **16**, 8, 2446 (1974).
- [10] M. Rosenberg, P. Nicolau, I. Bunget. *Phys. Stat. Sol.* **15**, 2, 521 (1966).