

УДК 534.21

УПРУГИЕ СВОЙСТВА И АКУСТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский, К. К. Пухов, Л. Г. Щербакова

Изучены температурные зависимости модуля Юнга и акустических потерь для соединений гомологического ряда $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln—РЗЭ), а также $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, имеющих кубическую структуру типа пирохлора. При низких температурах обнаружены максимумы акустических потерь, сопровождающиеся скачкообразным изменением упругого модуля. Установлено, что наблюдаемые аномалии обусловлены релаксационным механизмом, существование которого в данных соединениях связано с особенностями строения структуры типа пирохлора.

В работе [1] было обнаружено значительное уменьшение упругого модуля в $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области низких температур, связанное с существованием достаточно сильного взаимодействия электронных состояний иона Tb^{3+} с деформациями решетки. Кроме того, для этого соединения при температурах ~ 105 и 40 К наблюдались максимумы акустических потерь.

Представляло интерес подробное исследование поведения упругих модулей и акустических потерь в других изоструктурных соединениях гомологического ряда $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln от Sm до Lu), имеющих кубическую гранецентрированную структуру типа пирохлора (Пр. гр. $\text{Fd}\bar{3}m$).

Измерения проводили в области температур $4.2\text{--}300$ К на поликристаллических образцах, приготовленных по керамической технологии [2].

Для исследования модуля Юнга и акустических потерь использовали метод составного вибратора «образец—кварц» с собственными частотами колебаний $130\text{--}180$ кГц. Переменное напряжение от звукового генератора подавалось на электроды кварцевого резонатора, вследствие чего в кварце и в образце, имеющем форму параллелепипеда (с отношением длины к поперечному размеру $10:1$), возникали продольные акустические колебания. Ошибка измерений модуля Юнга не превышала 0.5% . Для стабилизации температуры с точностью 0.2 К использовалась термометрическая система, описанная в [3].

На рис. 1 приведены результаты измерения температурных зависимостей модуля Юнга E и внутреннего трения Q^{-1} , обусловленного акустическими потерями в образцах $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, где Ln=Sm, Eu, Gd, Ho, Y, плотность которых составляла величину $\sim 75\%$ от рентгеновской. Зависимости $E(T)$ для образцов с Ln=Dy, Er, Tm, Lu, Yb имеют аналогичный характер. Кривая $Q^{-1}(T)$, приведенная для $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, также является типичной для всего ряда соединений $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Видно, что при $T > 110$ К зависимости $E(T)$ для всех соединений имеют вид, обычный для диэлектриков при температурах выше или порядка дебаевской, обусловленный в основном эффектами ангармонизма решетки. Выполнение вплоть до $T \sim 110$ К линейной зависимости модуля Юнга от температуры

$$E = \text{const} + \alpha T$$

свидетельствует о достаточно низких значениях температуры Дебая для данных соединений.

При более низких температурах $T < 110$ К эффекта падения упругого модуля, аналогичного обнаруженному в $Tb_2Ti_2O_7$, в исследуемых соединениях практически не наблюдается. (Очень слабое размягчение модуля можно отметить лишь для $Er_2Ti_2O_7$ в области низких температур — см. вставку к рис. 1).

Как известно, степень проявления этого эффекта зависит от особенностей штарковской структуры основного мультиплета РЗ иона. Полученные данные говорят об отсутствии в электронной подсистеме РЗ ионов в изучаемых соединениях (в отличие от $Tb_2Ti_2O_7$) яв-теллеровских или псевдо—яв-теллеровских состояний. Этот результат коррелирует с малой величиной магнитострикционного эффекта рассматриваемых дити-

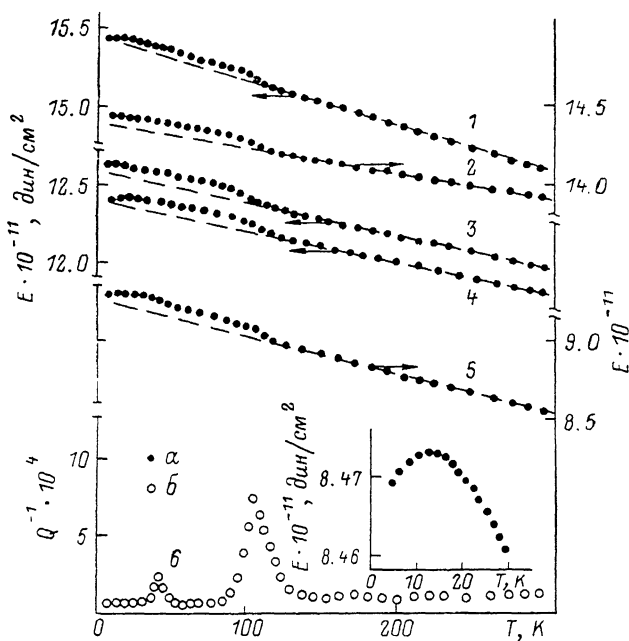


Рис. 1. Температурные зависимости модуля Юнга (а) и внутреннего трения (б) дититанатов РЗЭ $Ln_2Ti_2O_7$, где $Ln=Y$ (1, 6), Sm (2), Gd (3), Eu (4), Ho (5).

Штрихи — экстраполяция линейного участка зависимости $E(T)$. На вставке — температурная зависимость модуля Юнга для $Er_2Ti_2O_7$.

танатов РЗЭ (по сравнению с $Tb_2Ti_2O_7$ [4]), которая также является мерой связи электронных состояний РЗ ионов с деформациями решетки.

Вместе с тем при $T < 110$ К температурные зависимости $E(T)$ и $Q^{-1}(T)$ (рис. 1) обнаруживают две особенности, характерные для всех изученных дититанатов РЗЭ со структурой типа пироклора, включая $Tb_2Ti_2O_7$ и $Y_2Ti_2O_7$: небольшое скачкообразное изменение модуля Юнга при $T \sim 103$ К, сопровождающееся резко выраженным максимумом акустических потерь при той же температуре, а также более слабым — при $T \sim 40$ К. Абсолютные величины эффектов, так же как и абсолютная величина модуля Юнга, возрастают с увеличением плотности образца. Кроме того, температура максимума акустических потерь возрастает со 103 до 107 К при увеличении частоты со 130 до 180 кГц. Очевидно, что все описанные эффекты не связаны с наличием штарковской структуры РЗ ионов.

Аналогичные измерения на титанатах РЗЭ, имеющих другую кристаллическую структуру, например слоистую перовскитоподобную ($Ln_2Ti_2O_7$, $Ln=La, Ce, Pr, Nd$), ромбическую и гексагональную (Ln_2TiO_6 , Ln от La до Ho), показали отсутствие отмеченных выше эффектов. С дру-

гой стороны, температурные зависимости $Q^{-1}(T)$ и $E(T)$ для соединений РЗЭ со структурой типа пироклора, но не на основе титана, а на основе гафния и циркония $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ также обнаруживают максимумы внутреннего трения и скачок модуля при температурах 50 и 30 К (рис. 2). Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о связи исследуемых эффектов с особенностями строения структуры типа пироклора.

Ранее в работе [3] было обнаружено аномальное поведение диэлектрических характеристик дититанатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой типа пироклора, причем аномалии на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ϵ и максимумы $\text{tg } \delta$, измеренные на частоте 10 кГц, имели место при $T \sim 40$ и 95 К. Природа этих аномалий связывалась с существованием в кристаллах $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ релаксационных потерь на характерных для них структурных дефектах.

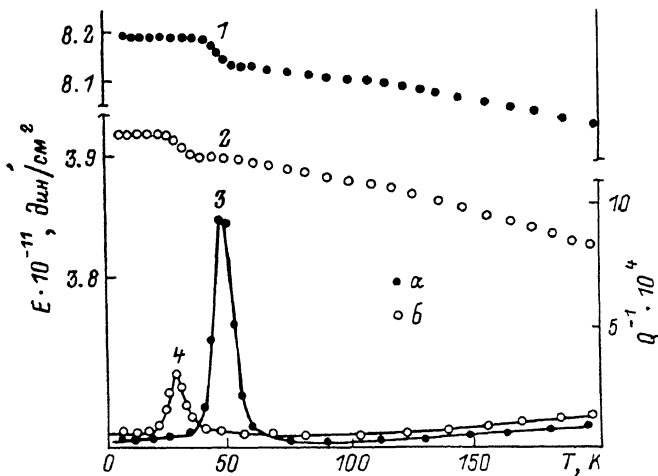


Рис. 2. Температурные зависимости модуля Юнга (1, 2) и внутреннего трения (3, 4) для $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (б).

В [3] было показано, что диэлектрические потери в интервале температур 4.2—300 К и частот 300—10 кГц хорошо описываются дебаевской моделью релаксации, т. е.

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \text{const} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1)$$

Естественно предположить, что существующие в $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ акустические и диэлектрические потери обусловлены одним и тем же релаксационным механизмом. Тогда

$$Q^{-1} = \frac{E''}{E'} = (Q^{-1})_{\text{max}} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2)$$

В области температур и частот, удовлетворяющих условию

$$\omega\tau \approx 1, \quad (3)$$

этот механизм приводит к скачкообразному изменению модуля упругости [5]. Полная температурная зависимость упругого модуля

$$E(T) = E(\omega \rightarrow \infty) + \frac{\Delta E}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4)$$

где ΔE — соответствующее изменение упругого модуля

$$\Delta E = E(\omega = 0) - E(\omega \rightarrow \infty). \quad (5)$$

Из (4) и (5) имеем

$$\Delta E/E = 1/2 \cdot Q_{\max}^{-1}. \quad (6)$$

Такая интерпретация согласуется с экспериментально наблюдающимся эффектом «ступеньки» модуля Юнга в области максимума акустических потерь (рис. 1). Сравнивая экспериментальную зависимость $Q^{-1}(T)$ с расчетной по формуле (2) и полагая в соответствии с [3]

$$1/\tau = \omega_0 e^{U/kT}, \quad (7)$$

получаем значения $\omega_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $U = 0.15 \text{ эВ}$, которые хорошо согласуются с расчетными ранее из диэлектрических измерений.

Сделаем несколько замечаний о природе релаксационных процессов.

Учитывая небольшую величину энергии активации, можно было бы сделать заключение об определяющей роли заряженных точечных дефектов в данных релаксационных процессах (наличие дефектов связано с нестехиометричностью исследуемых соединений [2]).

С другой стороны, все отмеченные выше особенности — дебаевская форма релаксационного пика $Q^{-1}(T)$, сдвиг температуры максимума в область высоких температур при увеличении частоты, существование, кроме основного, более слабого дополнительного пика при более низких температурах в совокупности с данной величиной энергии активации — дают основания сравнивать наблюдающиеся максимумы $Q^{-1}(T)$ с пиками Бордони, имеющими место для металлов с гранецентрированной кубической структурой при $T \approx 1/3\theta$, на частоте 10^5 Гц [6].¹ Отсюда можно полагать, что термофлуктуационный процесс образования парных перегибов на дислокационной линии, когда точечные дефекты играют роль центров закрепления дислокаций [6, 7], также может иметь место в исследуемых соединениях и быть ответственным за наблюдающиеся релаксационные эффекты.

Требуются дополнительные исследования для однозначного определения релаксационного механизма в данных соединениях.

Л и т е р а т у р а

- [1] Мамсурова Л. Г., Пицгальский К. С., Пухов К. К. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 12, с. 584—586.
- [2] Щербакоева Л. Г., Мамсурова Л. Г., Султанова Г. Е. В сб.: Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984, с. 191—224.
- [3] Мамсурова Л. Г., Пицгальский К. С., Трусевич Н. Г., Щербакоева Л. Г. ФТТ, 1985, т. 27, № 6, с. 1625—1630.
- [4] Александров И. В., Лидский В. В., Мамсурова Л. Г. и др. ЖЭТФ, 1985, т. 89, № 12, с. 2230—2247.
- [5] Кингери У. Д. Введение в керамику. М., 1967. 499 с.
- [6] Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972. 307 с.
- [7] Никаноров С. П., Карбашев Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 253 с.

Институт химической физики
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
16 февраля 1988 г.

¹ Кубическая структура пирохлоров также является гранецентрированной.