

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ФЕРРОЭЛАСТИКАХ ТИПА La_2CuO_4

И.О.Троянчук, А.И.Акимов, Н.В.Каспер

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси

220726 г.Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 6 мая 1994 г.

Образцы La_2CuO_4 с замещениями ионов La^{3+} на Sr^{2+} , Ce^{4+} , Nd^{3+} были исследованы дилатометрическим методом. В интервале температур 990 – 1050°С было обнаружено аномальное поведение длины образцов в зависимости от температуры и времени изотермической выдержки. Предполагается, что аномальное поведение обусловлено структурным фазовым превращением.

Соединения на основе La_2CuO_4 вызвали большой интерес в связи с открытием в них высокотемпературной сверхпроводимости. Однако несмотря на большое число публикаций, свойства этих соединений в высокотемпературной области ($T > 900^\circ\text{C}$) исследованы весьма слабо. В настоящей работе сообщаются результаты исследований ряда соединений на основе La_2CuO_4 методом дилатометрии в интервале температур 20 – 1050°С.

Соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x^{2+}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,16; 0,30$), $\text{La}_{1,7}\text{Nd}_{0,3}^{3+}\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1,97}^{3+}\text{Ce}_{0,03}^{4+}\text{CuO}_{4-\delta}$ были получены по обычной керамической технологии из простых оксидов квалификации ОСЧ. Обжиг был проведен на воздухе при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 1ч. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Все La-содержащие образцы имели структуру типа K_2NiF_4 , а Nd_2CuO_4 – T' -структуру. Параметры элементарных ячеек совпадают с данными, полученными в работах [1,2]. Следов посторонних фаз на рентгенограммах не обнаружено. Пористость образцов со структурой типа K_2NiF_4 не превышала 6%. Дилатометрические исследования проводились на дилатометре DI-24 ADAMEL LHOMARGY на образцах в форме цилиндров длиной 12–15мм и диаметром 8мм. Скорость нагрева и охлаждения составляла 2–3град/мин, среда – воздух. Предварительная нагрузка на образец – 0,1Н. Калибровка дилатометра проводилась периодическими измерениями коэффициентов термического расширения образцов SiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 с хорошо известными зависимостями $\Delta l/l(T)$.

Измерения длины образца La_2CuO_4 проведены в следующей последовательности: 1-й цикл – нагрев до 1050°С и охлаждение; 2-й цикл – нагрев до 1050°С, выдержка в течение 1ч и охлаждение; 3-й цикл – нагрев до 1050°С, выдержка в течение 4ч и охлаждение; 4-й цикл – нагрев до 1025°С, выдержка в течение 4ч и охлаждение и 5-й цикл – нагрев до 1030°С, выдержка в течение 2ч и охлаждение. После дилатометрических исследований, согласно рентгеноструктурным исследованиям, фазовый состав образца не изменился. На рис.1а представлены результаты измерений в 1-м цикле. При нагревании при 230°С виден излом на кривой $\Delta l/l(T)$. Он хорошо совпадает с температурой перехода из ромбической элементарной ячейки в тетрагональную. При температуре 1005°С коэффициент термического расширения резко увеличивается и становится отрицательным выше температуры 1025°С. При охлаждении

резкий рост длины образца наблюдается в температурном интервале 1037–998°С. При дальнейшем охлаждении в районе 450°С и 230°С на зависимости $\Delta l/l(T)$ наблюдаются изломы.

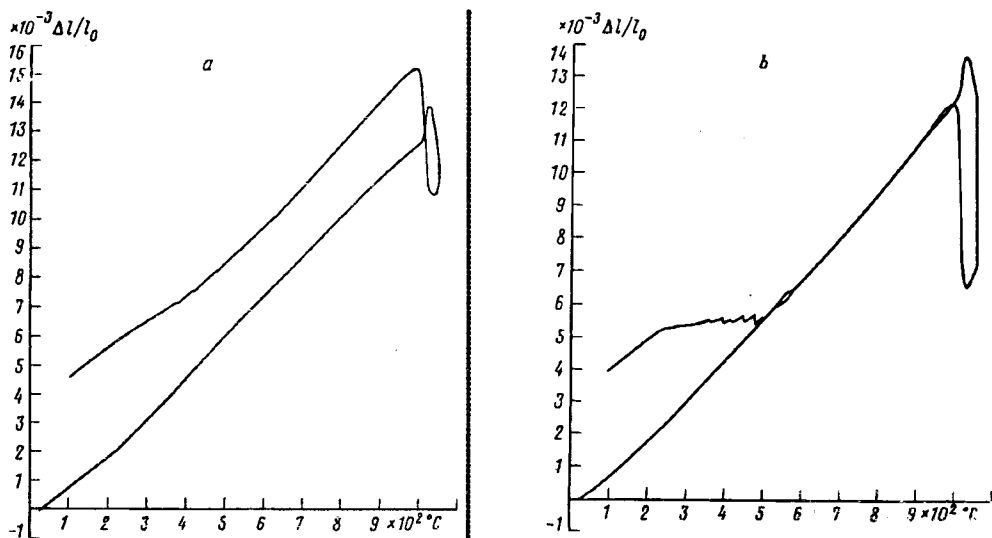


Рис.1. Изменение длины образца $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$ в режиме: нагрев до 1050°С - охлаждение (а); нагрев до 1050°С, выдержка 1ч, охлаждение (б)

На рис.1б представлены результаты измерений $\Delta l/l(t)$ во 2-м цикле. Температурные интервалы аномального поведения в области высоких температур практически не поменялись. Однако ниже 500°С при охлаждении наблюдались несколько незначительных по величине скачков длины образца. Их величина намного превышает погрешность прибора. Сходные результаты получены и в 3-м цикле. В этом цикле рост длины образца при охлаждении в интервале температур 1037–998°С составил почти 0,7%. При выдержках при температурах 1025°С и 1030°С во время измерений в 4-м и 5-м циклах образец увеличивал свою длину. Это отражено на рис.2. Причем в 5-м цикле измерений длина образца при охлаждении продолжала увеличиваться до температуры 1004°С. Аномальное поведение наблюдалось также в образцах, легированных Sr^{2+} . На рис.3 представлены результаты исследований $\text{La}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CuO}_4$. В интервале 20 – 900°С расширение образца имело линейный характер, при 980°С длина образца начала уменьшаться. При изотермической выдержке в течение 10 мин при $T = 1050^\circ\text{C}$ длина образца уменьшалась, а затем начала увеличиваться (рис.2). Образец продолжал увеличивать свою длину при охлаждении до температуры 940°С.

Зависимость $\Delta l/l(T)$ для $\text{La}_{1,97}\text{Ce}_{0,03}\text{CuO}_4$ аналогична кривым для La_2CuO_4 , однако аномальное поведение выражено еще более ярко. Высокотемпературное превращение наблюдалось также в $\text{La}_{1,7}\text{Nd}_{0,3}\text{CuO}_4$, хотя пластичность превращения в этом образце несколько иная. В Nd_2CuO_4 мы не наблюдали аномального поведения кривых при охлаждении с температуры 1050°С.

Аномальные свойства La-содержащих образцов можно интерпретировать, если предположить, что вблизи $T = 1000^\circ\text{C}$ происходит структурное фазовое

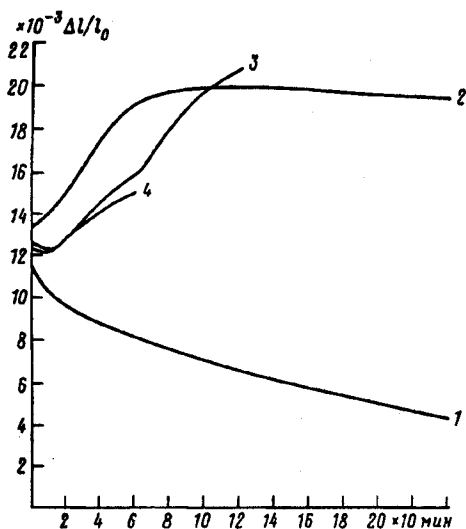


Рис.2

Рис.2. Изменение длины образца La_2CuO_4 в зависимости от времени при $T = 1050^\circ\text{C}$ (1), 1025°C (2), 1030°C (3) и $\text{La}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CuO}_4$ при 1050°C (4)

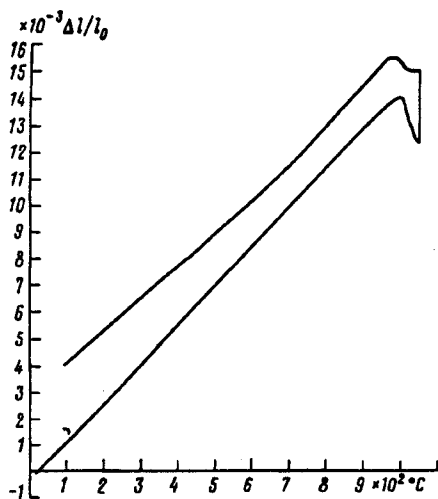


Рис.3

Рис.3. Изменение длины образца $\text{La}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CuO}_4$ в режиме: нагрев для 1050°C , выдержка 1ч, охлаждение

превращение мартенситоподобного типа. Это превращение дестабилизирует доменную структуру ферроэластика. В $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ и образцах, легированных церием, в интервале фазового превращения, по-видимому, существуют два типа термодинамически выгодных доменных структур. Первый тип доменной структуры соответствует температурному интервалу $1000\text{--}1035^\circ\text{C}$, второй тип – температурному интервалу выше 1035°C . При температуре ниже 1035°C доменная перестройка приводит к увеличению длины образца, тогда как выше 1035°C – к уменьшению длины образца в направлении внешнего поля напряжений. В изотермическом режиме скорость перестройки доменной структуры незначительна (рис.2), причем длина может сначала уменьшаться, а затем увеличиваться. Возможно, это обусловлено двухфазностью образцов в интервале фазового превращения.

При охлаждении длина образца восстанавливается, причем гистерезис превращения очень мал (рис.1б). Так как длина восстанавливается, то можно предположить, что при 1050°C фазовое превращение незавершено и деформация при 1050°C является обратимой. Восстановление длины образца обычно связывается с эффектом памяти формы при мартенситных превращениях [3].

При охлаждении ниже 1000°C наблюдается ряд аномалий, которые отсутствуют в режиме нагрева. По всей видимости, они обусловлены переключением доменной структуры в некоторых участках ферроэластика под действием внутренних напряжений в образце. Эти напряжения возникают при термоциклировании в районе фазового превращения в условиях сжатия образца. Переключение доменов может происходить скачкообразно после образования зародыша новой фазы, если движущая сила превращения очень велика. Взры-

воподобные фазовые превращения в системе $ZrO_2 - CeO_2$ подробно исследовались в работе [4].

В настоящее время проводятся рентгеноструктурные исследования с целью установления природы высокотемпературного фазового превращения.

Работа поддержана фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

-
1. N.Nquhen, F.Studer, and B.Raveau, *J. Phys. Chem. Sol.* **44**, 389 (1983).
 2. P.Lightfoot, D.R.Richards, B.Dabrowski et al., *Physica C* **71**, 627 (1990).
 3. В.С.Бойко, Р.И.Гарбер, А.М.Косевич, *Обратимая пластичность кристаллов*. М.: Наука, 1991.
 4. P.E.Reyes-Vorel and I. Wei Chen, *J.Amer. Ceram. Soc.* **71**, 343 (1988).