

# ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ И $x\text{CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ СО СТРУКТУРОЙ НОРМАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

*Н.А.Цветкова, К.П.Белов, Л.И.Королева,  
В.В.Титов, Я.А.Кеслер, И.В.Гордеев*

В шпинелиде  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  (симметрия кристалла  $T_d^2$ ) впервые обнаружен пьезоэффект, по величине сравнимый с пьезоэффектом кварцевой пластинки X-среза с коэффициентом электромеханической связи, равным 10%. В твердом растворе этого соединения с  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  пьезоэффект также имеет место, однако его величина быстро уменьшается с ростом  $x$  в формуле  $x\text{CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  и при  $x > 0,05$  он уже не наблюдается.

Из нейтронографических данных известно, что соединение  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  при низких температурах обладает антиферромагнитной структурой следующего типа [1–3]. Каждый момент ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ферромагнитно взаимодействует с моментами трех ближайших соседей, с которыми он образует ферромагнитный тетраэдрон, и антиферромагнитно — с оставшимися тремя другими. В [2] было показано, что эта необычная для шпинели магнитная структура связана с понижением симметрии ядерной структуры, вызванной упорядочением 1:1 ионов  $\text{Cu}^{1+}$  и  $\text{In}^{3+}$  в тетраэдрических узлах. Ранее такое же понижение симметрии было обнаружено на рентгеновских спектрах [4]. Из этих экспериментов следует, что симметрия кристалла изменяется от  $O_h^7$ , характерной для шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , к  $T_d^2$ , в которой отсутствует центр симметрии.

Известно, что необходимым условием существования пьезоэлектричества в кристалле является отсутствие центра симметрии. Поэтому в соединении  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  можно предполагать наличие пьезоэлектрического эффекта. К сожалению, в настоящее время не получено монокристаллов этого соединения или хотя бы керамики, обладающей текстурой, что позволило бы количественно исследовать этот эффект. В

работе [4] была предпринята попытка обнаружить его в данном материале и ряде других, обладающих аналогичной симметрией. На поликристаллах эта попытка окончилась отрицательным результатом, откуда авторы работы [4] сделали вывод об отсутствии дальнего атомного порядка в  $A$ -узлах.

В данной работе качественно обнаружен пьезоэффект в поликристаллическом соединении  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  и его твердых растворах с ферромагнитным соединением  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ , а именно в  $x\text{CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , где  $x = 0,005; 0,01; 0,02; 0,05$ . Образцы были получены методом твердофазного синтеза в эвакуированных кварцевых ампулах. Исходными веществами для синтеза являлись: порошкообразные  $\text{Cu}$  и  $\text{Cr}$  чистоты не ниже 99,99%, элементарная сера марки "ОСЧ-16-5" и сульфид индия  $\text{In}_2\text{S}_3$  чистоты не ниже 99,9%. Рассчитанные количества исходных компонентов гомогенизировались в агатовой ступке под слоем эфира. Отжиг проводили при  $T = 1400\text{K}$  в течение 200 часов с тремя промежуточными гомогенизациями. Для получения строго стехиометрического состава по аниону в исходную смесь добавляли 2% избытка серы. Согласно рентгенофазовому анализу, проведенному на установке ДРОН-1,  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучения, все полученные соединения были однофазны.

Все исследованные поликристаллы относятся к пространственной группе  $F\bar{4}3m(T_d^2)$ , так как наблюдаются рефлексы всех плоскостей одинаковой четности, включая [200], [420] и т. п. Минимум  $R$ -фактора для  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  обнаружен при следующем катионном распределении: 1) все атомы  $\text{Cr}$  находятся в октаэдрических позициях (16e), 2) в тетраэдрических позициях 4a находится 88%  $\text{Cu}$  и 12%  $\text{In}$ , тогда как в тетраэдрических позициях 4c, наоборот, — 88%  $\text{In}$  и 12%  $\text{Cu}$ , т. е. степень атомного порядка в тетраэдрах по типу 1 : 1 составляет 0,88.

Образцы  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , полученные Пинчем по методике, описанной в [4], могли быть нестехиометричными по аниону, т. е. в химической формуле  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_{4-y}$  по нашим данным  $y$  может находиться в пределах от 0 до 0,16. По-видимому, наша технология позволила получить образцы с большей степенью упорядочения в  $A$ -подрешетке, чем в [4].

Различная степень порядка в тетраэдрических узлах образцов с различной термической историей вполне понятна, если учесть весьма слабое энергетическое различие позиций 4a и 4c, обладающих одинаковой симметрией. Так, энергетический барьер для перехода катиона из тетраэдра типа 4a в тетраэдр типа 4c по крайней мере на порядок ниже, чем для перехода из любого  $A$ -узла в  $B$ -узел при изменении степени обращенности шпинели. Следует также отметить, что в работе [4] данные по точке Нееля ( $T_N = 26\text{K}$ ) существенно отличаются от  $T_N = 39 - 35\text{K}$  в [1, 3]. По нашим измерениям для  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$   $T_N = 35\text{K}$ . По-видимому, это связано с недостаточно хорошим качеством образцов в [4].

В данной работе для качественного обнаружения пьезоэффекта были спрессованы пластинки толщиной не более 0,5 мм. С помощью острого стержня в пластинке возбуждались механические деформации звуковой частоты, генерирующие в образце электрическое напряжение. После усиления это напряжение подавалось на горизонтальные пластины осциллографа, а на вертикальные — напряжение той же частоты,

что и частота механических колебаний. Если вещество обладает пьезоэлектрическим эффектом, на экране осциллографа должен наблюдаться эллипс, величина вертикальной оси которого пропорциональна коэффициенту электромеханической связи.

Для указанных выше образцов с помощью этой установки мы обнаружили пьезоэффект, сравнимый по величине с пьезоэффектом кварцевой пластинки  $X$  среза с коэффициентом электромеханической связи  $K = 10\%$ . По мере возрастания  $x$  величина  $K$  уменьшается, и в образцах с  $x > 0,05$  пьезоэффект уже не наблюдается. Отсюда следует, что такое довольно не большое нарушение порядка в  $A$ -местах приводит к исчезновению пьезоэлектричества, поэтому неудивительно, что другими авторами [4] этот эффект не был обнаружен. Таким образом в данной работе найдены новые шпинелиды, обладающие пьезоэлектрическим эффектом. Одновременно эти вещества обладают магнитным порядком. Для дальнейшего количественного исследования пьезоэлектричества и установления его возможностей связи с магнитным порядком необходимы монокристаллы хорошего качества.

В заключение выражаем благодарность Б.А.Струкову за ценные консультации и К.А.Минаевой за помощь в эксперименте.

Московский  
государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
10 июля 1979 г.

### Литература

- [1] R.Plumier, F.K.Lotgering, R.P.van Stapele. J. Physique, C1-32, 324, 1971.
- [2] M. Nauciel-Bloch, R.Plumier. Solid State Comm., 9, 223, 1971.
- [3] R.Plumier, M.Sougi, M.Lecomte. Phys. Lett., 60A, 341, 1977.
- [4] H.L.Pinch, M.J.Woods, E.Lopatin.Mater. Res. Bull., 5, 425, 1970.