

P14-2012-124

А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, М. С. Машенко, Д. Сангаа,
В. Г. Симкин

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В ШПИНЕЛИ CuFe_2O_4

Направлено в журнал «Кристаллография»

Структурный фазовый переход в шпинели CuFe_2O_4

В феррите меди CuFe_2O_4 при $T \approx 440^\circ\text{C}$ происходит структурный переход с понижением симметрии высокотемпературной кубической фазы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) до тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) и возникновением ферримагнитной структуры. В эксперименте на нейтронном дифрактометре высокого разрешения определенно установлено, что температура появления дальнего магнитного порядка выше температуры образования тетрагональной фазы. При охлаждении CuFe_2O_4 от 500°C в довольно широком температурном интервале ($\sim 40^\circ\text{C}$) наблюдается сосуществование обеих структурных фаз, которое имеет равновесный характер. Исследованный состав является полностью инвертированной шпинелью в кубической фазе, а в тетрагональной фазе параметр инверсии не превышает нескольких процентов ($x = 0,06 \pm 0,04$). В то же время возникающая при охлаждении фаза имеет классическую величину тетрагонального искажения ($\gamma \approx 1,06$). Характер температурных изменений параметров структуры при переходе из кубической в тетрагональную фазу позволяет говорить о том, что в его основе лежит ян-теллеровское искажение $(\text{Cu,Fe})\text{O}_6$ -октаэдров, но не взаимная миграция атомов меди и железа.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2012

Structural Phase Transition in CuFe_2O_4 Spinel

Copper ferrite CuFe_2O_4 shows structural transition at $T \approx 440^\circ\text{C}$ with a reduction of symmetry of high-temperature cubic phase (sp. gr. $Fd\bar{3}m$) to tetragonal (sp. gr. $I4_1/amd$) and with establishment of ferrimagnetic structure. The coexistence of two structural phases of equitable character was observed in a wide temperature range ($\sim 40^\circ\text{C}$) in an experiment using a high resolution neutron diffractometer. Investigated composition is a fully inverted spinel in a cubic phase, and the parameter in a tetragonal phase does not exceed several percent ($x = 0.06 \pm 0.04$). At the same time the phase emerging at the cooling has the classical quantity of tetragonal distortion ($\gamma \approx 1.06$). The character of temperature changes of structural parameters shows that the transition from the cubic phase to tetragonal allows us to conclude that at the heart of it lies Jahn–Teller distortion of $(\text{Cu,Fe})\text{O}_6$ octahedrons but not the boundary migration of copper and iron atoms.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Феррит меди CuFe_2O_4 кристаллизуется в структуре классической шпинели и может находиться в двух симметричных модификациях — кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) при $T > 700$ К (427 °С) и тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) ниже этой температуры. Структурный фазовый переход между ними объясняется эффектом Яна–Теллера, вследствие которого происходит искажение кислородного окружения вокруг иона меди, снимается орбитальное вырождение электронных состояний и общая энергия системы понижается. Анализ симметрии кристаллического поля вокруг ян-теллеровского катиона в структуре шпинели показывает, что при его тетраэдрическом окружении ионами кислорода при переходе в тетрагональную фазу должно происходить небольшое сжатие структуры, т. е. отношение параметров элементарной ячейки $c/a < 1$. Наоборот, если ян-теллеровский катион находится в октаэдрических позициях, то $c/a > 1$. Помимо структурного фазового перехода фундаментальный интерес при изучении шпинелей представляет формирование присущего им ферромагнетизма, а для технологических приложений важны модификация свойств при введении в структуру катионов различной валентности (Li, Zn, Ga, V и др.) и информация об их распределении по А- и В-позициям структуры.

Для CuFe_2O_4 в тетрагональной фазе отношение $\gamma = c/a > 1$, что считается надежным признаком нахождения большей части атомов меди в октаэдрических позициях. Таким образом, феррит меди является инвертированной шпинелью, структурную формулу которой можно записать в виде $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x})\text{O}_4$, где параметр инверсии $x \approx 0$ [1], т. е. половина атомов железа находится в позиции А-катиона, а позиция В-катиона статистически заполнена атомами железа и меди. Степень инверсии может меняться при переходе из кубической (P_C) в тетрагональную (P_T) фазу и есть сведения, что она зависит от скорости охлаждения [2]. Существует микроскопическая теоретическая модель перехода между P_C и P_T [3], из которой следует, что термодинамически он должен быть первого рода, а величина тетрагонального искажения γ напрямую связана с параметром инверсии x .

Экспериментально феррит меди изучался многократно самыми разными физическими методами, и структурные особенности кубической и тетрагональной фаз считаются надежно установленными. В частности, нейтронные дифракционные исследования структуры шпинелей насчитывают не одно десятилетие, например, работы по NiFe_2O_4 [4] и CuFe_2O_4 [5] появились еще

в 1950-е гг. Основное достоинство этого метода — комплексность анализа, так как в одном эксперименте удается проследить за изменениями как атомной, так и магнитной структур и дать оценку распределения катионов по позициям. Исторически сложилось так, что шпинели изучались на нейтронных дифрактометрах с низкой или средней разрешающей способностью, поскольку вследствие высокой симметрии структуры и сравнительно небольшой величины параметра элементарной ячейки перекрытие дифракционных пиков невелико и не мешает структурному анализу. Например, в [6] структурный фазовый переход в составе $\text{CuLi}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ изучался на нейтронном дифрактометре с разрешением $\Delta d/d \approx 1\%$ при непрерывном температурном сканировании со скоростью изменения температуры около 5 K/c и регистрацией дифракционных спектров каждые 80 с. В этой работе, так же как в [5] и [7], признаков сосуществования фаз найдено не было. Наоборот, из рисунков, приведенных в работе [8], выполненной на источнике синхротронного излучения, видно, что при охлаждении CuFe_2O_4 от 435 °C есть интервал температур, примерно от 430 до 390 °C, в котором обе фазы сосуществуют.

Помимо вопроса о сосуществовании фаз дифракционные эксперименты с высоким разрешением могут ответить еще на два ключевых вопроса: как меняется в ходе фазового перехода степень инверсии, и совпадают ли температуры структурного и магнитного переходов?

В настоящей работе приведены результаты изучения структурного перехода в составе CuFe_2O_4 на нейтронном дифрактометре высокого разрешения. Определенно установлено, что в довольно широком температурном интервале (~ 40 °C) наблюдается сосуществование обеих структурных фаз. Высокое разрешение дифрактометра помогло, кроме того, провести детальный анализ изменений их характеристик с температурой, в том числе выяснить, как изменяются микроструктурные параметры в ходе перехода, и получить надежные сведения о параметре инверсии структуры.

1. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ШПИНЕЛЕЙ

Структура идеальной шпинели (AB_2O_4) обычно представляется как плотная кубическая упаковка больших по размеру ($r \approx 1,3$ Å) ионов кислорода, образующих гранецентрированную решетку. В такой упаковке шаров имеются поры двух типов — с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением. В нормальной шпинели тетраэдрические поры (А-позиции) заполнены двухвалентными (A^{2+}), а октаэдрические поры (В-позиции) — трехвалентными (B^{3+}) катионами, имеющими небольшой ионный радиус ($r \approx 0,6-0,8$ Å).

В кубической фазе с $a \approx 8,42$ Å и числом формульных единиц в ячейке $Z = 8$ в первой установке (без центра симметрии в начале координат) группы $Fd\bar{3}m$ (№ 227) атомы находятся в позициях: А (8a) — (000), В (16d) — (5/8 5/8 5/8), О (32e) — ($x x x$), $x \approx 3/8$. Переход в тетрагональную фазу

принято рассматривать как сжатие или растяжение вдоль одной из осей куба, структура становится тетрагональной (пр. гр. $F4_1/ddm$) с $a \approx 8,23 \text{ \AA}$, $c \approx 8,69 \text{ \AA}$, тетрагональное отношение $\gamma = c/a \approx 1,06$. Однако эта ячейка не является стандартной (можно перейти в ячейку меньшего объема), и для описания структуры в P_T -фазе используется объемно-центрированная группа $I4_1/amd$, $a_1 = a/\sqrt{2} \approx 5,82 \text{ \AA}$, $c \approx 8,69 \text{ \AA}$, $Z = 4$, атомы находятся в позициях: А (4a) — (000), В (8d) — $(0 \frac{1}{4} \frac{5}{8})$, О (16h) — $(0 y z)$, $y \approx 0,765$, $z \approx 0,376$.

В P_C -фазе CuFe_2O_4 расстояния между катионами и кислородом составляют (А-О) $\approx 1,91 \text{ \AA}$, (В-О) $\approx 2,06 \text{ \AA}$. В P_T -фазе происходит некоторое сжатие кислородных тетраэдров, а VO_6 -октаэдры перестают быть регулярными, вытягиваются вдоль тетрагональной оси и слегка сжимаются в перпендикулярной плоскости.

Хорошо известно, что CuFe_2O_4 является ферримагнетиком до температур $\sim 450^\circ\text{C}$ и соответствующий дальний порядок в расположении и ориентации магнитных моментов дает дополнительный вклад в интенсивности некоторых дифракционных пиков. Согласно работе [9] в этом соединении наблюдаются несколько фазовых переходов, связанных с магнетизмом: установление коллинеарной ферримагнитной структуры (при $T = 710 \text{ K} = 437^\circ\text{C}$), спин-орбитальное упорядочение в системе ионов Cu^{2+} (при $T \approx 350 \text{ K}$), изменение степени этого упорядочения (при $T \approx 240 \text{ K}$), наконец, при $T \approx 170 \text{ K}$ возникает неколлинеарность в полной системе магнитных моментов.

Несмотря на то, что целью настоящей работы детальное изучение магнитной структуры CuFe_2O_4 не являлось, ее учет был необходим для адекватного описания интенсивностей дифракционных пиков и получения корректных результатов при анализе атомной структуры. Поскольку дифракционные спектры анализировались в диапазоне малых и средних межплоскостных расстояний ($d_{hkl} = 0,8\text{--}3,1 \text{ \AA}$), в котором вклад магнитной структуры в интенсивности пиков невелик, она учитывалась в простейшем коллинеарном варианте.

2. ОБРАЗЕЦ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Поликристаллический образец CuFe_2O_4 приготавливался по обычной керамической технологии из CuO и Fe_2O_3 . Синтез проходил в две стадии при температурах ~ 1000 и $\sim 1100 \text{ K}$ на воздухе. Образовавшийся состав медленно охлаждался до комнатной температуры. Образец, далее использованный для нейтронного эксперимента, имел форму пластинки с размерами $20 \times 10 \times 4 \text{ мм}$. Рентгеновский анализ показал, что примесные фазы практически отсутствуют, а параметры элементарной ячейки соответствуют тетрагональной решетке с $a = b \approx 5,8 \text{ \AA}$, $c \approx 8,6 \text{ \AA}$, что совпадает с литературными данными.

Набор экспериментальных данных проведен на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) [10] на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне. На ФДВР используется корреляционный метод набора данных, что обеспечивает исключительно высокую разрешающую способность ($\Delta d/d \approx 0,001$), которая к тому же практически не зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале d_{hkl} . Анализ дифрактограмм по методу Ритвельда выполнялся с помощью программных пакетов MRIA [11] и FullProf [12] с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных формфакторов. Пример одного из измеренных и обработанных нейтронных дифракционных спектров приведен на рис. 1.

Эксперимент на ФДВР состоял из двух этапов. На предварительном этапе были измерены дифракционные спектры в режиме низкого разрешения при нагревании образца в интервале температур 20–500 °С, с шагом по температуре 20 °С и временем измерения в каждой точке 2 мин. Это позволило определить, что структурный фазовый переход из тетрагональной фазы в кубическую происходит в интервале температур 400–440 °С (рис. 2).

Далее был задействован режим высокого разрешения и измерены дифракционные спектры при охлаждении образца от 500 °С при температурах $T = 500, 440, 430, 420, 410, 400$ и 20 °С. После перехода на новую температуру проводилась ее стабилизация в течение 30 мин, затем измерялся спектр высокого разрешения, что занимало дополнительно 2 ч.

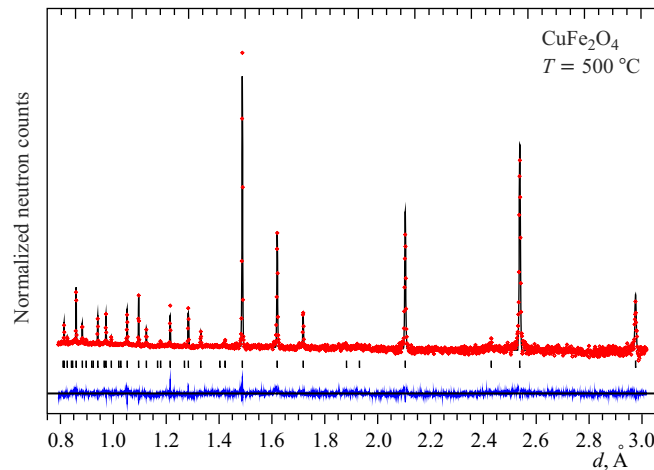


Рис. 1. Дифракционный спектр CuFe_2O_4 , измеренный при 500 °С (кубическая фаза) и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая, нормированная на статистическую ошибку. Вертикальные штрихи — рассчитанные положения дифракционных пиков

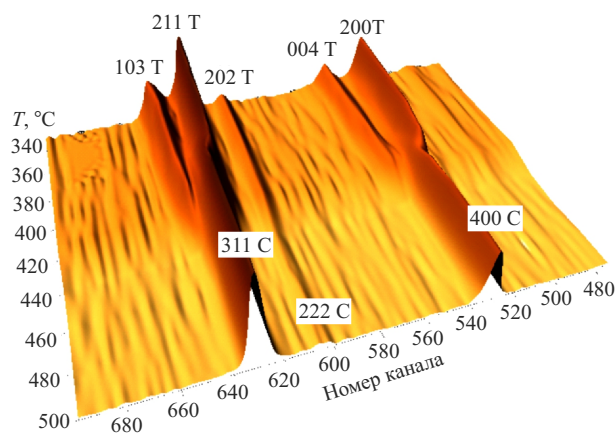


Рис. 2. Эволюция дифракционных спектров от CuFe_2O_4 при нагреве от 340 до 500 °С, свидетельствующая о структурном фазовом переходе из тетрагональной фазы в кубическую. Ось «Номер канала» соответствует межплоскостному расстоянию. Индексы Миллера дифракционных пиков указаны со значком Т в тетрагональной фазе и С в кубической фазе

3. СТРУКТУРА CuFe_2O_4 В КУБИЧЕСКОЙ И ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗАХ

В нейтронограммах, измеренных при 500 и 20 °С, присутствуют только дифракционные пики, относящиеся соответственно к P_C - и P_T -фазам, что позволило уточнить их структурные характеристики.

Для полностью инвертированной шпинели когерентные длины рассеяния атомов, находящихся в А- и В-узлах, есть $b_A = b_{\text{Fe}}$, $b_B = (b_{\text{Cu}} + b_{\text{Fe}})/2$, где $b_{\text{Fe}} = 0,945$, и $b_{\text{Cu}} = 0,772$ — когерентные длины рассеяния железа и меди, все в единицах 10^{-12} см (для кислорода $b_{\text{O}} = 0,581$). Задавая $b_A = 0,945$, $b_B = 0,8585$ и предполагая переход части меди в позиции А, т. е. записывая структуру как $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$, имеем

$$\begin{aligned} 0,945 \cdot n_A &= x \cdot b_{\text{Cu}} + (1 - x) \cdot b_{\text{Fe}}, \\ 0,8585 \cdot n_B &= (1 - x) \cdot b_{\text{Cu}} + (1 + x) \cdot b_{\text{Fe}}, \end{aligned}$$

где n_A и n_B — экспериментальные значения факторов заселенности, а параметр инверсии x может изменяться от 0 до 1. При этом n_A и n_B изменяются в диапазоне от 1 до 0,82 и от 2 до 2,20 соответственно. Предполагая, что обе позиции заселены полностью, из этих двух соотношений получаем связь между n_A и n_B : $n_B = 3,101 - 1,101 n_A$, которую можно использовать при уточнении для уменьшения корреляций между параметрами. Различие когерентных длин рассеяния меди и железа обеспечивает необходимый контраст,

который, однако, при использовании естественной смеси изотопов не слишком велик (максимальное изменение фактора заселенности составляет всего около 18%). Соответственно, статистическая ошибка параметра инверсии x примерно в пять раз превышает статистические ошибки n_A и n_B .

Обработка дифрактограмм проведена в нескольких вариантах, а именно, с наложением связи между n_A и n_B и без нее, с фиксированными и свободными тепловыми параметрами катионов и в различных интервалах межплоскостных расстояний. Тетрагональная фаза обрабатывалась с учетом магнитной структуры (см. ниже). Поскольку $b_{Fe} > b_{Cu}$, то при корректной обработке должны выполняться соотношения $n_A \leq 1$ и $n_B \geq 2$, причем знак равенства соответствует параметру инверсии $x = 0$. В кубической фазе все варианты обработки приводили к $n_A \approx 1$, $n_B \approx 2$, с точностью до статистических ошибок, которые с учетом корреляций между параметрами составляли около 1% для n_A и 0,5–1,5% для n_B . В тетрагональной фазе в различных вариантах фактор n_A изменялся в пределах 0,98–0,99, а n_B — в пределах 2,01–2,02. Результаты обработки нейтронограмм в интервале $d_{hkl} = 0,8–3,1 \text{ \AA}$ для наиболее достоверного варианта с наложением связи между n_A и n_B приведены в табл. 1. Можно сделать определенный вывод о том, что в кубической фазе

Таблица 1. Результаты обработки спектров CuFe_2O_4 при $T = 20$ и 500°C по методу Ритвельда с использованием связи между n_A и n_B . Обработка проведена в интервале межплоскостных расстояний $d_{hkl} = 0,8–3,1 \text{ \AA}$

Параметр	$T = 500^\circ\text{C}$	$T = 20^\circ\text{C}$
Пр. группа	$Fd\bar{3}m$	$I4_1/amd$
χ^2	2,34	3,33
$a, \text{ \AA}$	8,41624(2)	5,81227(4)
$c, \text{ \AA}$	—	8,7115(1)
n_A	1,017(11)	0,990(6)
n_B	1,981(13)	2,012(7)
x	0,00(5)	0,06(4)
$B_A = B_B, \text{ \AA}^2$	1,45(5)	0,63(3)
$x(\text{O})$	0,3809(4)	0
$y(\text{O})$	0,3809(4)	0,7659(4)
$z(\text{O})$	0,3809(4)	0,3751(3)
$B_{\text{O}}, \text{ \AA}^2$	1,97(8)	0,70(3)
γ	1	1,060
A-O, \AA	1,908(9)	1,892(13)
B-O1, \AA	2,056(13)	2,180(13)
B-O2, \AA	2,056(13)	1,990(13)

наши образцы феррита меди являются полностью инвертированной шпинелью, тогда как в тетрагональной фазе есть указание на взаимный переход меди и железа между позициями на уровне, не превышающем 5 %.

4. ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ CuFe_2O_4 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

При охлаждении от 500°C признаки тетрагональной фазы появляются начиная с $T = 440^\circ\text{C}$, и до $T = 410^\circ\text{C}$ в образце присутствует смесь фаз, тогда как при 400°C и ниже остается только P_T -фаза. Благодаря высокому разрешению дифрактометра двухфазное состояние хорошо наблюдается (рис. 3) и обрабатывается. Результаты обработки приведены в табл. 2 и на рисунках. Зависимости параметров элементарных ячеек кубической и тетрагональной фаз от температуры в диапазоне $20\text{--}500^\circ\text{C}$ показаны на рис. 4. Объемы элементарной ячейки обеих фаз практически линейно зависят от температуры (рис. 5), но коэффициенты объемного теплового расширения заметно различаются: $\alpha_V = 50,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ и $\alpha_V = 24,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ для P_C - и P_T -фаз соответственно. Заметного скачка объема при переходе не наблюдается.

На рис. 6 показано изменение с температурой межатомных расстояний между кислородом и А- и В-катионами. Видно, что, как отмечалось еще в классической работе [5], в тетрагональной фазе тетраэдры лишь незначительно сжимаются, тогда как октаэдры $(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_6$ заметно вытягиваются

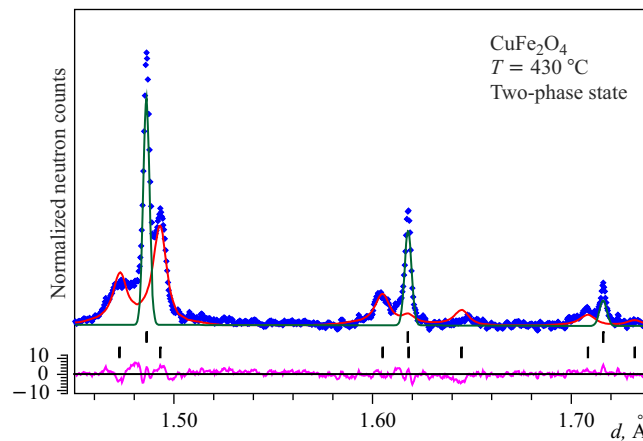


Рис. 3. Результат обработки дифракционного спектра от CuFe_2O_4 при $T = 430^\circ\text{C}$ в двухфазном варианте. Показаны экспериментальные точки, вклады в интенсивность от кубической (верхний ряд штрихов) и тетрагональной (нижний ряд штрихов) фаз и разностная кривая, нормированная на статистическую ошибку

вдоль тетрагональной оси и сжимаются в перпендикулярной плоскости. Интересно, что средняя длина связи $\langle B-O \rangle = 2,053 \text{ \AA}$ в тетрагональной фазе при 20°C такая же, как при 500°C в кубической фазе.

Таблица 2. Результаты обработки спектров CuFe_2O_4 в интервале температур $400\text{--}440^\circ\text{C}$ (тетрагональная + кубическая + магнитная фазы) по методу Ритвельда. Обработка проведена в интервале межплоскостных расстояний $d_{hkl} = 0,8\text{--}3,1 \text{ \AA}$. Шпинель считалась полностью инвертированной ($x = 0$), тепловые факторы катионов фиксировались ($B = 1,2 \text{ \AA}^2$). Параметры P_C -фазы приведены в последних трех строках таблицы

Параметр	400°C	410°C	420°C	430°C	440°C
χ^2	3,22	3,18	3,58	2,97	2,16
$a, \text{ \AA}$	5,8668(1)	5,8711(1)	5,8794(1)	5,8911(2)	5,9364(2)
$a' = a \cdot \sqrt{2}, \text{ \AA}$	8,2969	8,3030	8,3147	8,3313	8,3953
$c, \text{ \AA}$	8,6293(2)	8,6189(2)	8,5971(2)	8,5651(4)	8,4275(4)
$y(\text{O})$	0,7624(6)	0,7662(6)	0,7646(6)	0,758(1)	0,758(2)
$z(\text{O})$	0,3767(4)	0,3768(4)	0,3775(4)	0,3775(8)	0,382(2)
γ	1,040	1,038	1,034	1,028	1,004
$B_{\text{O}}, \text{ \AA}^2$	1,7(2)	0,8(1)	0,8(1)	1,6(1)	1,8(1)
$a, \text{ \AA}$		8,4039(4)	8,4055(2)	8,4068(1)	8,4085(1)
$x(\text{O})$		0,386(3)	0,385(2)	0,3813(7)	0,3807(7)
$B_{\text{O}}, \text{ \AA}^2$		0,8(1)	0,8(1)	1,6(1)	1,8(1)

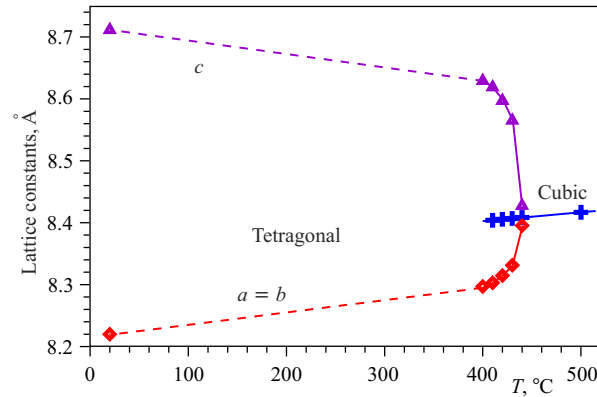


Рис. 4. Зависимость параметров элементарных ячеек кубической (кресты) и тетрагональной фаз от температуры в диапазоне $20\text{--}500^\circ\text{C}$. При температурах $410\text{--}440^\circ\text{C}$ обе фазы сосуществуют. Линии проведены для удобства восприятия. Ошибки меньше размера символов

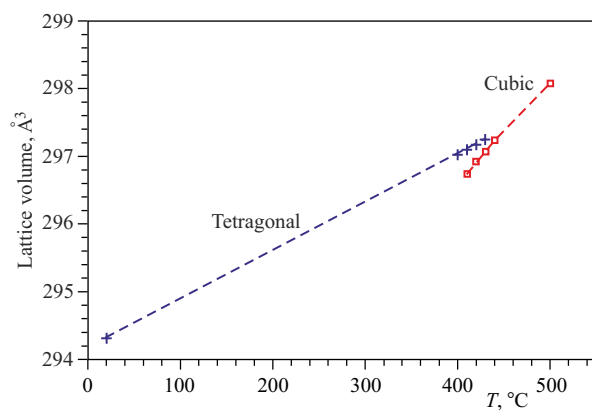


Рис. 5. Зависимости объемов элементарных ячеек кубической и тетрагональной фаз от температуры в диапазоне 20–500 $^{\circ}\text{C}$. Заметный скачок объема при переходе отсутствует. Ошибки меньше размера символов

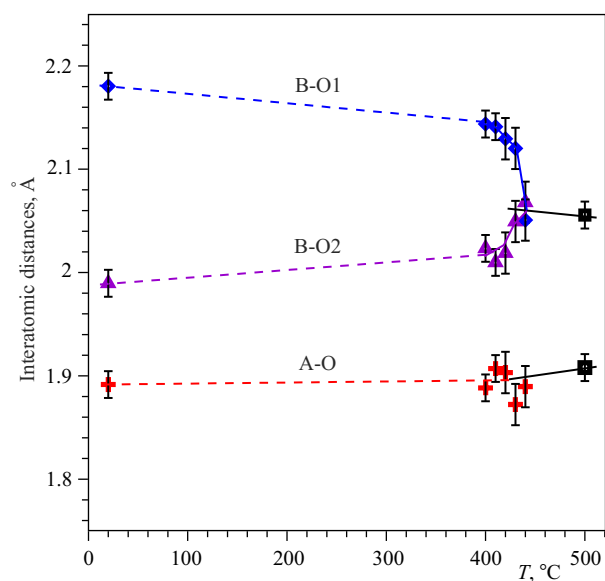


Рис. 6. Зависимости межатомных расстояний катион–кислород в тетраэдрах и октаэдрах от температуры, определенные при обработке по методу Ритвельда. В P_C -фазе тетраэдры AO_4 и октаэдры BO_6 регулярны, тогда как в P_T -фазе октаэдры вытягиваются вдоль тетрагональной оси (B-O1) и сжимаются в перпендикулярной плоскости (B-O2). В области сосуществования обеих фаз для удобства восприятия показаны только расстояния в тетрагональной фазе

Своеобразно ведут себя ширины дифракционных пиков. В P_C -фазе при 500°C они лишь немного больше, чем ширина функции разрешения, а их функциональная зависимость от d_{hkl} свидетельствует о наличии сравнительно небольших микронапряжений и отсутствии эффекта размера когерентно рассеивающих блоков в ширинах пиков (линейная зависимость W^2 от d^2). При понижении температуры и возникновении двухфазного состояния появление широких пиков P_T -фазы сопровождается уширением дифракционных пиков кубической фазы и синхронным сужением пиков тетрагональной фазы (рис. 7). Эти зависимости можно объяснить проявлением эффекта размера — возникновением малых зародышей P_T -фазы, их постепенным ростом и сопутствующим измельчением областей, занятых P -фазой. Пики P_T -фазы постепенно сужаются, но даже при комнатной температуре их средняя ширина почти в два раза больше, чем в исходном состоянии кубической фазы. Более того, наблюдается сильная зависимость ширины от конкретного набора индексов Миллера (анизотропное уширение). На рис. 8 видно, что наиболее узкие пики соответствуют индексам $h0h$, тогда как у пиков типа $(h0l)$ ширины наибольшие. Этот эффект связан с наличием доменной структуры, возникающей при понижении симметрии с образованием когерентных и некогерентных границ между доменами и, соответственно, существенно разным уровнем микронапряжений вдоль разных кристаллографических направлений.

Во всем диапазоне температур сумма содержаний фаз с хорошей точностью ($\sim 5\%$) соответствует 100% , т. е. в ходе фазового перехода аморфизации вещества не происходило.

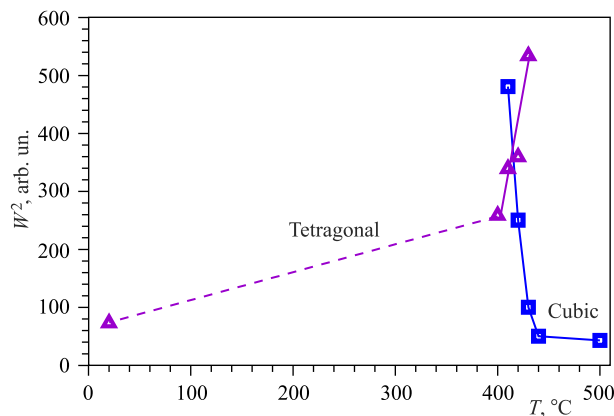


Рис. 7. Зависимости средней ширины дифракционных пиков от температуры в P_C - и P_T -фазах, определенные при обработке по методу Ритвельда

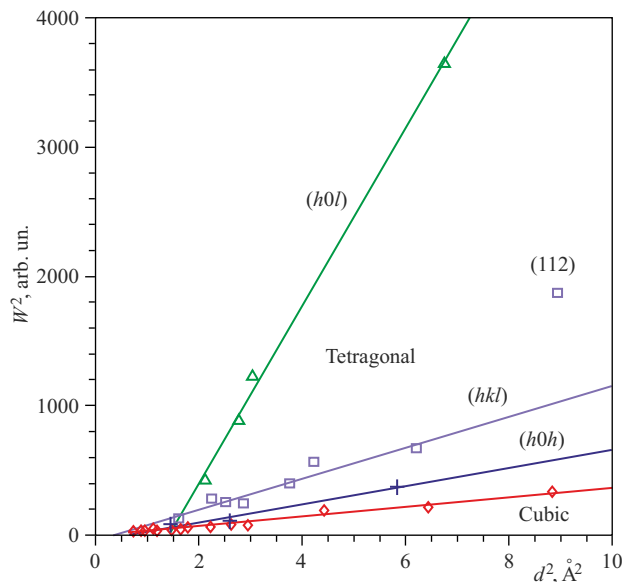


Рис. 8. Зависимости ширин дифракционных пиков от межплоскостного расстояния. Ширины пиков кубической фазы (ромбы) укладываются на стандартную линейную зависимость $W^2 = C_1 + C_2 \cdot d^2$, тогда как ширины пиков тетрагональной фазы сильно анизотропны

5. МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА CuFe_2O_4

Начиная с нейтронографической работы [5], CuFe_2O_4 считается классическим представителем ферритмагнетиков, т.е. магнитные моменты в А- и В-позициях коллинеарны, направлены антипараллельно и отличаются по абсолютной величине, так что магнитный момент, приходящийся на элементарную ячейку, отличен от нуля. Некоторые расхождения имеются относительно температуры возникновения упорядоченного магнитного состояния, а именно, в литературе эта величина варьируется в диапазоне 437–510 °С, что, по-видимому, связано с процедурой приготовления конкретных образцов. Еще одним открытым вопросом является возможная неколлинеарность структуры при низких температурах. Например, в работах [9, 13] на основании измерений намагниченности и магнитострикции сделан вывод о переходе магнитной структуры CuFe_2O_4 в неколлинеарное состояние при ≈ 170 К, однако прямые свидетельства этого эффекта пока отсутствуют.

В нашем случае температура магнитного перехода определялась по изменению интенсивностей дифракционных пиков с определяющим вкладом магнитной фазы. На рис. 9 приведены изменения параметра тетрагональности структуры и интенсивности пика (331), ядерный структурный фактор кото-

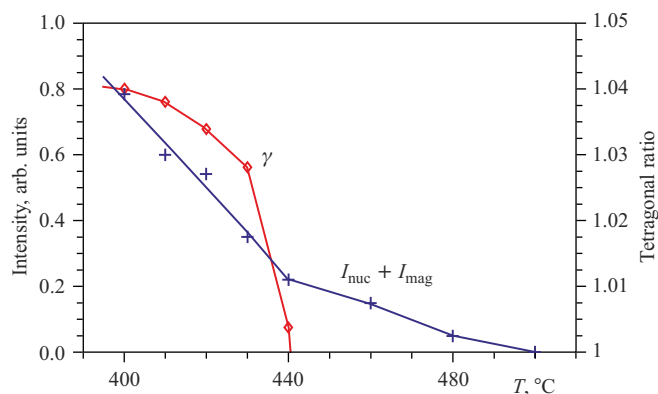


Рис. 9. Зависимости параметра тетрагональности γ (ромбы, правая шкала) и интенсивности магнитного пика (кресты, левая шкала) от температуры в области перехода из кубической фазы в тетрагональную. Ниже 440°C к магнитной интенсивности добавляется интенсивность ядерного рассеяния

рого в кубической фазе близок к нулю. Видно, что упорядоченное магнитное состояние появляется в кубической фазе при температуре около 480°C , что заметно выше, чем температура появления тетрагональной фазы.

Обработка дифракционных данных, полученных при комнатной температуре, проведенная с учетом атомной и коллинеарной ферримагнитной структуры (рис. 10), привела к следующим значениям магнитных моментов:

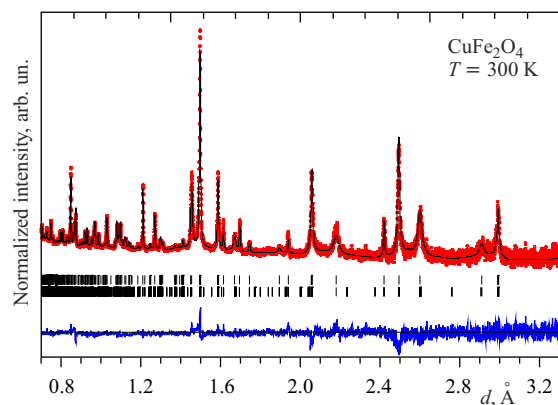


Рис. 10. Дифракционный спектр CuFe_2O_4 , измеренный при комнатной температуре (тетрагональная фаза) и обработанный по методу Ритвельда с учетом атомной и коллинеарной ферримагнитной структуры. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая. Вертикальные штрихи — рассчитанные положения дифракционных пиков кристаллической и магнитной фаз

$\mu_A = 2,5(1)$, $\mu_B = 3,6(2)$ (в единицах магнетона Бора). Поскольку обработка нейтронограмм в P_T -фазе затруднена из-за сильной анизотропии ширины дифракционных пиков, абсолютные величины магнитных моментов следует считать предварительными.

6. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведенные на нейтронном дифрактометре высокого разрешения эксперименты с ферритом меди CuFe_2O_4 позволили определенно установить, что при переходе из кубической фазы в тетрагональную обе структурные фазы сосуществуют в довольно широком температурном интервале ($\sim 40^\circ\text{C}$). Причем их сосуществование имеет равновесный характер, т. е. не меняется в ходе длительной выдержки при фиксированной температуре.

Исследованный в настоящей работе образец CuFe_2O_4 в кубической фазе является полностью инвертированной шпинелью ($x = 0 \pm 0,05$). Возникающая при охлаждении тетрагональная фаза имеет классическую величину тетрагонального искажения ($\gamma = 1,06$), тогда как параметр инверсии практически не меняется при переходе из P_C в P_T и, во всяком случае, в P_T -фазе не превышает нескольких процентов ($x = 0,06 \pm 0,04$). Этот факт ставит под сомнение модели фазового перехода, основанные на связи γ и x . Более того, характер температурных изменений параметров структуры позволяет говорить о том, что в основе перехода из P_C - в P_T -фазу лежит ян-теллеровское искажение VO_6 -октаэдров, но не взаимная миграция атомов меди и железа.

Температура возникновения дальнего ферримагнитного порядка заметно выше (на $\sim 40^\circ\text{C}$) температуры появления тетрагональной фазы, что, однако, не исключает уже давно обсуждаемую связь эффекта Яна–Теллера и магнетизма феррита меди (см., например, [14]).

Высокое разрешение дифрактометра помогло провести анализ изменений в ходе перехода микроструктурных параметров кристалла. Оказалось, что в области сосуществования P_C - и P_T -фаз дифракционные пики резко уширены, причем основной вклад в уширение вносит эффект малых размеров когерентных блоков, на который накладывается дисперсия параметров элементарной ячейки (микронапряжения). По завершении структурного фазового перехода высокий уровень микронапряжений в кристаллитах остается, причем уширение пиков становится (в отличие от кубической фазы) резко анизотропным — ширины соседних по d_{hkl} пиков могут различаться в несколько раз.

Известно, что структурные фазовые переходы с понижением симметрии зачастую сопровождаются возникновением трансформационных двойников (доменов) (ферроэластический эффект) и, соответственно, образованием когерентных и некогерентных границ между ними, что и приводит к разному уровню микронапряжений вдоль разных кристаллографических направлений.

Можно предположить, что сложная конфигурация деформаций решеток P_C - и P_T -фаз и их взаимодействие приводит к появлению деформационного энергетического вклада, стабилизирующего двухфазное состояние в некоторой области температур.

Авторы благодарны В. Ю. Помякушину и Д. В. Шептякову за полезное обсуждение результатов. Работа поддерживается грантом Российского фонда фундаментальных исследований №12-02-00686-а и совместным грантом РФФИ–Монголия №12-02-92200.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Krupicka S., Novak P.* // Ferromagnetic Materials. V. 3 / Ed. E. P. Wohlfarth. Amsterdam: North-Holland, 1982.
2. *Tang X. X., Manthiram A., Goodenough J. B.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 79. P. 250.
3. *Wojtowicz P. J.* // Phys. Rev. 1959. V. 116. P. 32–45.
4. *Hastings J. M., Corliss L. M.* // Rev. Mod. Phys. 1953. V. 25. P. 114.
5. *Prince E., Treuting R. G.* // Acta Cryst. 1956. V. 9. P. 1025.
6. *Balagurov A. M. et al.* // Phys. stat. sol. (a). 1993. V. 136. P. 57–65.
7. *Darul J., Nowicki W.* // Rad. Phys. Chem. 2009. V. 78. P. S109–S111.
8. *Darul J.* // Z. Kristallogr. Suppl. 2009. V. 30. P. 335–340.
9. *Антошина Л. Г. и др.* // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. С. 2087.
10. *Balagurov A. M.* // Neutron News. 2005. V. 16. P. 8.
11. *Zlokazov V. B., Chernyshev V. V.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 447.
12. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* // J. Mater. Sci. Forum. 2001. V. 378–381. P. 118.
13. *Антошина Л. Г., Горяга А. Н.* // ФТТ. 1992. Т. 34. С. 3373.
14. *Кугель К. И., Хомский Д. И.* // УФН. 1982. Т. 136. С. 621.

Получено 26 ноября 2012 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 21.12.2012.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,06. Уч.-изд. л. 1,3. Тираж 230 экз. Заказ № 57876.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/