

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.91+544.22

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ШПИНЕЛИ CuFe_2O_4

© 2013 г. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, М. С. Мащенко, Д. Сангаа, В. Г. Симкин

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

E-mail: bala@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 13.12.2012 г.

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 установлено, что температура появления дальнего магнитного порядка выше температуры образования тетрагональной фазы. При охлаждении CuFe_2O_4 от 500°C в довольно широком интервале температур ($\sim 40^\circ\text{C}$) наблюдается сосуществование обеих фаз, имеющее 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 свидетельствует 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.

DOI: 10.7868/S0023476113040048

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 $T > 700\text{ K}$ (427°C) и тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) ниже этой температуры. Структурный фазовый переход (ФП) между ними объясняется эффектом Яна-Теллера, вследствие которого происходит искажение кислородного окружения вокруг иона меди, снимается орбитальное вырождение электронных состояний и понижается общая энергия системы. 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 ФП фундаментальный интерес при изучении шпинелей представляет формирование присущего им ферримагнетизма, 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 *A*- и *B*-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 *A*-катиона, а позиция *B*-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 многократно изучался 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 не-

лико и не мешает структурному анализу. Например, в [6] структурный ФП 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 К/с 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 ФП 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. Установлено, что в довольно широком интервале температур (~40°C) наблюдается сосуществование обеих структурных фаз. Кроме того, высокое разрешение дифрактометра помогло провести детальный анализ изменений их характеристик с температурой, в том числе выяснить, как изменяются микроструктурные параметры при переходе, и получить надежные сведения о параметре инверсии структуры.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ШПИНЕЛЕЙ

Структура идеальной шпинели (AB_2O_4) обычно представляется как плотная кубическая упаковка больших по размеру ($r \approx 1.3 \text{ \AA}$) ионов кислорода, образующих гранцентрированную решетку. В такой упаковке шаров имеются поры двух типов — с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением. В нормальной шпинели тетраэдрические поры (*A*-позиции) заполнены двухвалентными (A^{2+}), а октаэдрические (*B*-позиции) — трехвалентными (B^{3+}) катионами, имеющими не большой ионный радиус ($r \approx 0.6\text{--}0.8 \text{ \AA}$).

В кубической фазе с $a \approx 8.42 \text{ \AA}$ 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 $A(8a) - (000)$, $B(16d) - (5/8\ 5/8\ 5/8)$, $O(32e) - (x\ x\ x)$, $x \approx 3/8$. Переход в тетрагональную фазу принято рассматривать как сжатие или растяжение вдоль одной из осей куба, структура становится тетрагональной (пр. гр. $F4_1/ddm$) с $a \approx 8.23$, $c \approx 8.69 \text{ \AA}$, 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 $I4_1/amd$, $a' = a/\sqrt{2} \approx 5.82$, $c \approx 8.69 \text{ \AA}$, $Z=4$, атомы находятся в позициях $A(4a) - (000)$, $B(8d) - (0\ 1/4\ 5/8)$, $O(16h) - (0\ y\ z)$, $y \approx 0.765$, $z \approx 0.376$.

В P_C -фазе CuFe_2O_4 расстояния между катионами и кислородом составляют $A\text{--}O \approx 1.91$, $B\text{--}O \approx 2.06 \text{ \AA}$. В P_T -фазе происходит некоторое сжатие кислородных тетраэдров, а BO_6 -октаэдры перестают быть регулярными, вытягиваются вдоль тетрагональной оси и слегка сжимаются в перпендикулярной плоскости.

Известно, что CuFe_2O_4 является ферримагнетиком до температур ~450°C, и соответствующий дальний порядок в расположении и ориентации магнитных моментов дает дополнительный вклад в интенсивности некоторых дифракционных пиков. Согласно [9], в этом соединении наблюдается несколько ФП, 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 в цели настоящей работы детальное изучение магнитной структуры CuFe_2O_4 не входило, 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, то она учитывалась в простейшем коллинеарном варианте.

ОБРАЗЕЦ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Поликристаллический образец CuFe_2O_4 готавливался по обычной керамической технологии из CuO и Fe_2O_3 . Синтез проходил в две стадии при температурах ~1000 и ~1100 К на воздухе. Образовавшийся состав медленно охлаждался до комнатной температуры. Образец, далее использованный для нейтронного эксперимента, имел форму пластинки размером $20 \times 10 \times 4 \text{ мм}$. Рентгеновский анализ показал, что примесные фазы практически отсутствуют, а параметры элементарной ячейки соответствуют тетрагональной решетке с $a = b \approx 5.8$, $c \approx 8.6 \text{ \AA}$, что совпадает с литературными данными.

Набор экспериментальных данных проведен на фурье-дифрактометре высокого разрешения

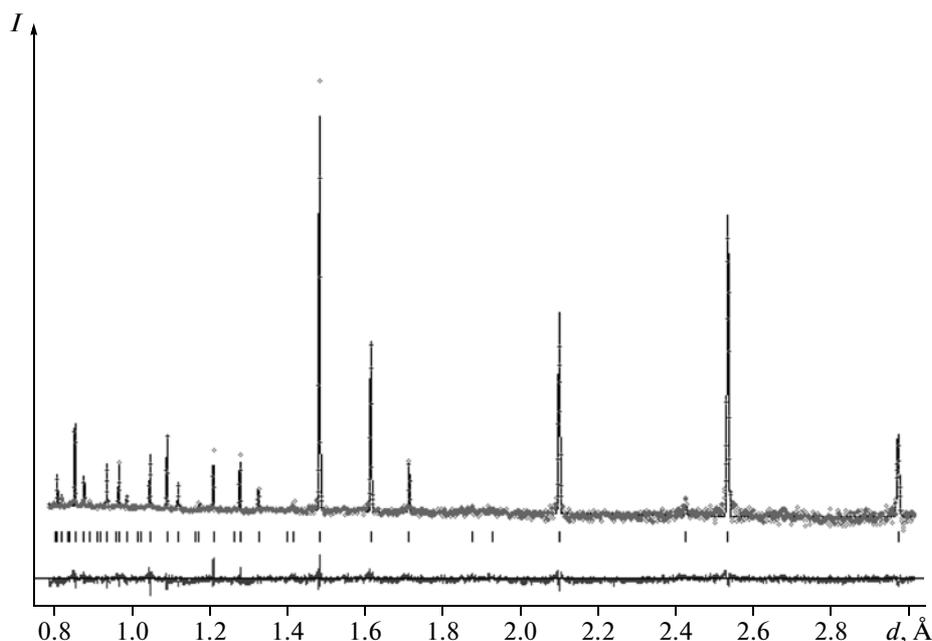


Рис. 1. Дифракционный спектр CuFe_2O_4 , измеренный при 500°C (кубическая фаза) и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая, нормированная на статистическую ошибку. Вертикальные штрихи – рассчитанные положения дифракционных пиков.

(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 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 рассе-

яния 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 $20\text{--}500^\circ\text{C}$ с шагом по температуре 20°C и временем измерения в каждой точке 2 мин. Это позволило определить, что структурный ФП из тетрагональной фазы в кубическую протекает в интервале $400\text{--}440^\circ\text{C}$ (рис. 2).

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

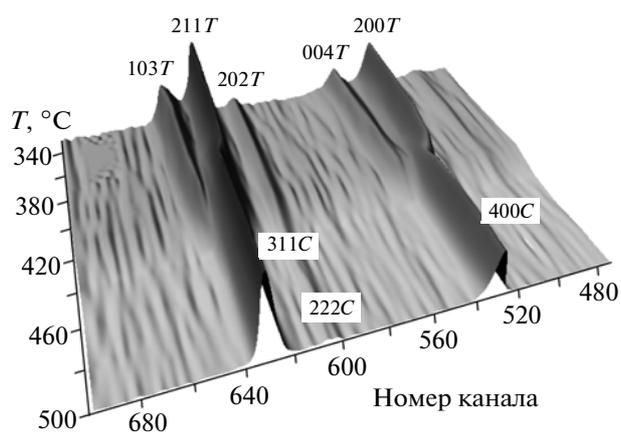


Рис. 2. Эволюция дифракционных спектров от CuFe_2O_4 при нагреве от 340 до 500°C , свидетельствующая о структурном ФП из тетрагональной фазы в кубическую. Ось “Номер канала” соответствует межплоскостному расстоянию. Индексы Миллера дифракционных пиков указаны со значком T в тетрагональной фазе и C в кубической фазе.

СТРУКТУРА CuFe_2O_4 В КУБИЧЕСКОЙ И ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗАХ

В нейтронограммах, измеренных при 500 и 20°C , 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 A - и B -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 A , т.е. записывая структуру как $(\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$, имеем

$$0.945 \cdot n_A = x \cdot b_{\text{Cu}} + (1-x) \cdot b_{\text{Fe}},$$

$$0.8585 \cdot n_B = (1-x) \cdot b_{\text{Cu}} + (1+x) \cdot b_{\text{Fe}},$$

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 : $n_B = 3.101 - 1.101n_A$, 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 5 раз превышает статистические ошибки n_A и n_B .

Обработка дифрактограмм проведена в нескольких вариантах: 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. Поскольку $b_{\text{Fe}} > b_{\text{Cu}}$, 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 $d_{hkl} = 0.8\text{--}3.1$ Å для наиболее достоверного варианта с наложением связи между n_A и n_B приведены в табл. 1. Можно сделать вывод о том, что в кубической фазе 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%.

ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ CuFe_2O_4 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

При охлаждении от 500°C появляются признаки тетрагональной фазы, начиная с 440 и до 410°C

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

$T, ^\circ\text{C}$	500	20
Пр. гр.	$Fd3m$	$I4_1/amd$
χ^2	2.34	3.33
$a, \text{Å}$	8.41624(2)	5.81227(4)
$c, \text{Å}$		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)
$B_A = B_B, \text{Å}^2$	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)
$B_{\text{O}}, \text{Å}^2$	1.97(8)	0.70(3)
γ	1	1.060
$A\text{--O}, \text{Å}$	1.908(9)	1.892(13)
$B\text{--O}1, \text{Å}$	2.056(13)	2.180(13)
$B\text{--O}2, \text{Å}$	2.056(13)	1.990(13)

Примечание. Обработка проведена в интервале межплоскостных расстояний $d_{hkl} = 0.8\text{--}3.1$ Å.

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. 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: $\alpha_V = 50.9 \times 10^{-6}$ 1/K и $\alpha_V = 24.2 \times 10^{-6}$ 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 A - и B -катионами. Как отмечалось в [5], в тетрагональной фазе тетраэдры лишь незначительно сжимаются, тогда как октаэдры $(\text{Cu,Fe})\text{O}_6$ заметно вытягиваются вдоль тетрагональной оси и сжимаются в перпендикулярной плоскости. Интересно, что средняя длина связи $\langle B\text{--O} \rangle = 2.053$ Å в тетрагональной фазе при 20°C такая же, как при 500°C в кубической 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} свиде-

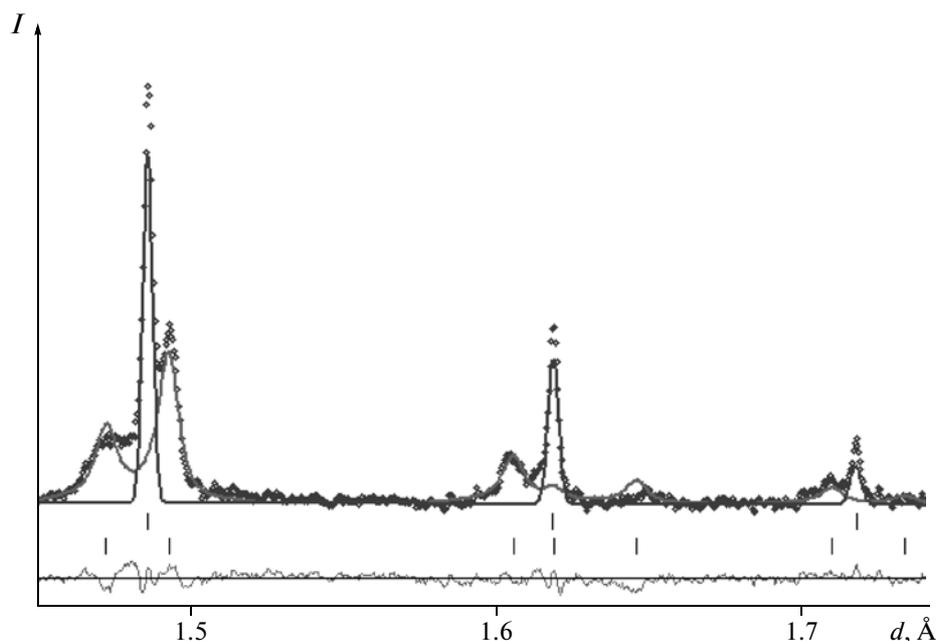


Рис. 3. Результат обработки дифракционного спектра от CuFe_2O_4 при $T = 430^\circ\text{C}$ в двухфазном варианте. Показаны экспериментальные точки, вклады в интенсивность от кубической (верхний ряд штрихов) и тетрагональной (нижний ряд штрихов) фаз и разностная кривая, нормированная на статистическую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

тельствует 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_C -фазой. Пики P_T -фазы постепенно сужаются, но даже при комнатной температуре их средняя ширина почти в 2 раза больше, чем в исходном состоянии кубической фазы. Более того, наблюдается сильная зависимость ширины от конкретного набора индексов Миллера (анизотропное уширение). Из рис. 8 видно, что наиболее узкие пики соответ-

Таблица 2. Результаты обработки спектров CuFe_2O_4 в интервале температур 400–440°C (тетрагональная + кубическая + магнитная фазы) по методу Ритвельда

$T, ^\circ\text{C}$	400	410	420	430	440
χ^2	3.22	3.18	3.58	2.97	2.16
$a, \text{Å}$	5.8668(1)	5.8711(1)	5.8794(1)	5.8911(2)	5.9364(2)
$a' = a\sqrt{2}, \text{Å}$	8.2969	8.3030	8.3147	8.3313	8.3953
$c, \text{Å}$	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
$B_{\text{O}}, \text{Å}^2$	1.7(2)	0.8(1)	0.8(1)	1.6(1)	1.8(1)
$a, \text{Å}$		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)
$B_{\text{O}}, \text{Å}^2$		0.8(1)	0.8(1)	1.6(1)	1.8(1)

Примечание. Обработка проведена в интервале межплоскостных расстояний $d_{hkl} = 0.8\text{--}3.1 \text{Å}$. Шпинель считалась полностью инвертированной ($x = 0$), тепловые факторы катионов фиксировались ($B = 1.2 \text{Å}^2$). Параметры P_C -фазы приведены в последних трех строках таблицы.

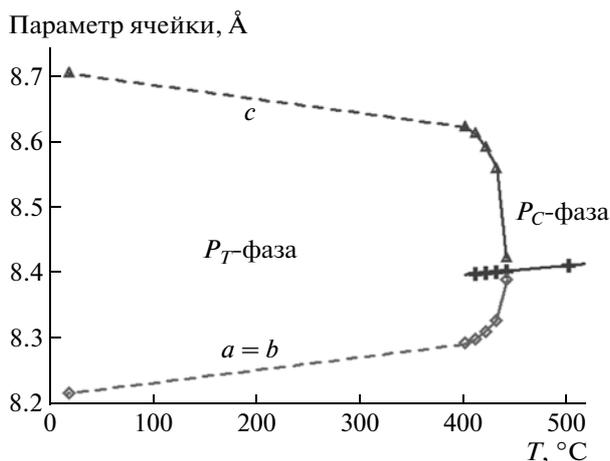


Рис. 4. Зависимость параметров элементарных ячеек кубической (кресты) и тетрагональной фаз от температуры в диапазоне 20–500°C. При температурах 410–440°C обе фазы сосуществуют. Линии проведены для удобства восприятия. Ошибки меньше размера символов.

ствуют 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 (~5%) соответствует 100%, т.е. при ФП аморфизации вещества не происходило.

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА CuFe_2O_4

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

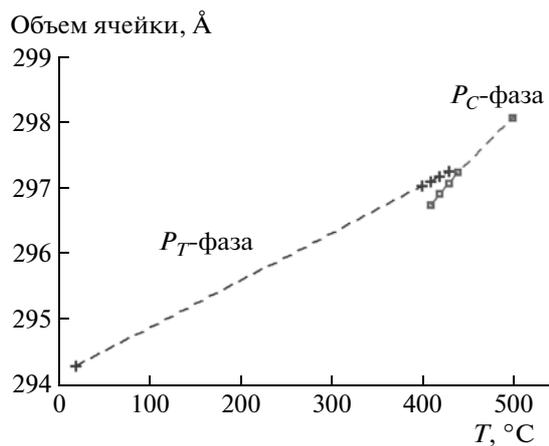


Рис. 5. Зависимости объемов элементарных ячеек кубической и тетрагональной фаз от температуры в диапазоне 20–500°C. Заметный скачок объема при переходе отсутствует. Ошибки меньше размера символов.

В настоящей работе 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 которого в кубической фазе бли-

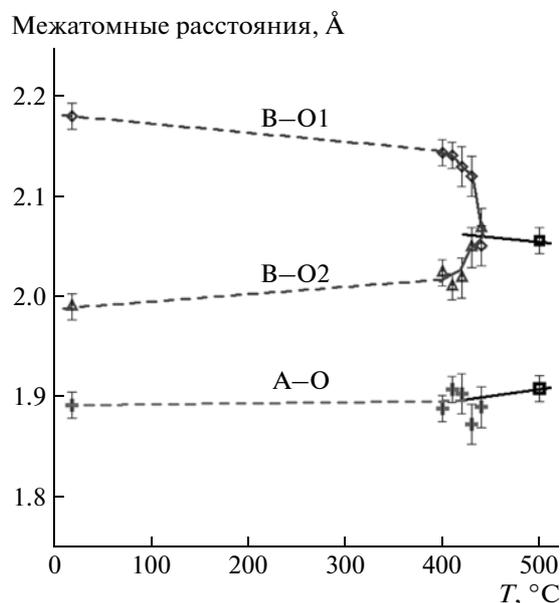


Рис. 6. Зависимости межатомных расстояний катион–кислород в тетраэдрах и октаэдрах от температуры, определенные при обработке по методу Ритвельда. В P_C -фазе тетраэдры AO_4 и октаэдры BO_6 регулярны, тогда как в P_T -фазе октаэдры вытягиваются вдоль тетрагональной оси ($B-O1$) и сжимаются в перпендикулярной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

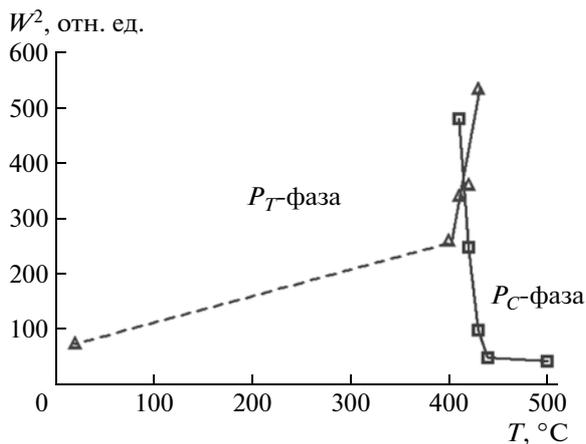


Рис. 7. Зависимости средней ширины дифракционных пиков от температуры в P_C и P_T в P_C и P_T фазах, определенные при обработке методом Ритвельда.

зок к нулю. Из рисунка 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: $A = 2.5(1)$, $B = 3.6(2)\mu_B$. Поскольку обработка нейтрограмм в P_T -фазе затруднена из-за сильной анизотропии

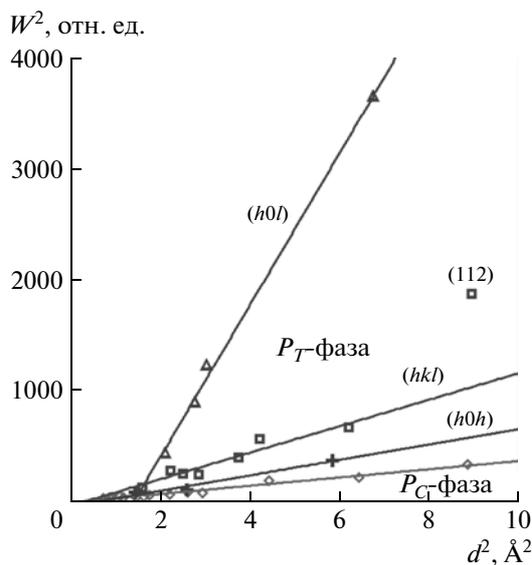


Рис. 8. Зависимости ширин дифракционных пиков от межплоскостного расстояния. Ширины пиков кубической фазы (ромбы) укладываются на стандартную линейную зависимость $W^2 = C_1 + C_2 \cdot d^2$, тогда как ширины пиков тетрагональной фазы сильно анизотропны.

ширин дифракционных пиков, то по этой причине приводимые абсолютные величины магнитных моментов следует считать предварительными.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведенные на нейтронном дифрактометре высокого разрешения эксперименты с ферритом меди CuFe_2O_4 позволили установить, что при переходе из кубической фазы в тетрагональную обе структурные фазы сосуществуют в довольно широком интервале температур ($\sim 40^\circ\text{C}$). 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 ФП, основанные на связи γ и x . Более того, характер температурных изменений параметров структуры свидетельствует о том, что в основе перехода из P_C - в P_T -фазу лежит ян-теллеровское искажение BO_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 связи эффекта Яна-Теллера и магнетизма феррита меди [14].

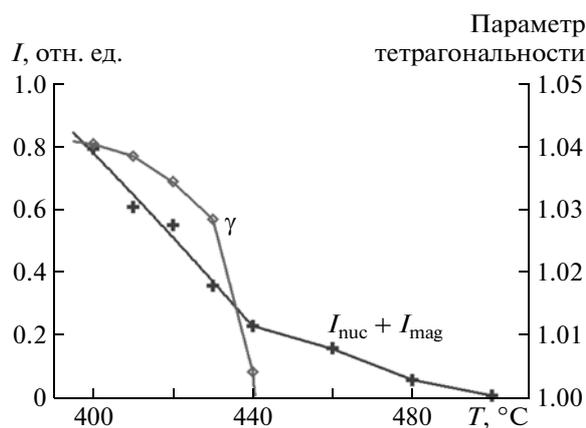


Рис. 9. Зависимости параметра тетрагональности γ (ромбы, правая шкала) и интенсивности магнитного пика (кресты, левая шкала) от температуры в области перехода из кубической фазы в тетрагональную. Ниже 440°C к магнитной интенсивности добавляется интенсивность ядерного рассеяния.

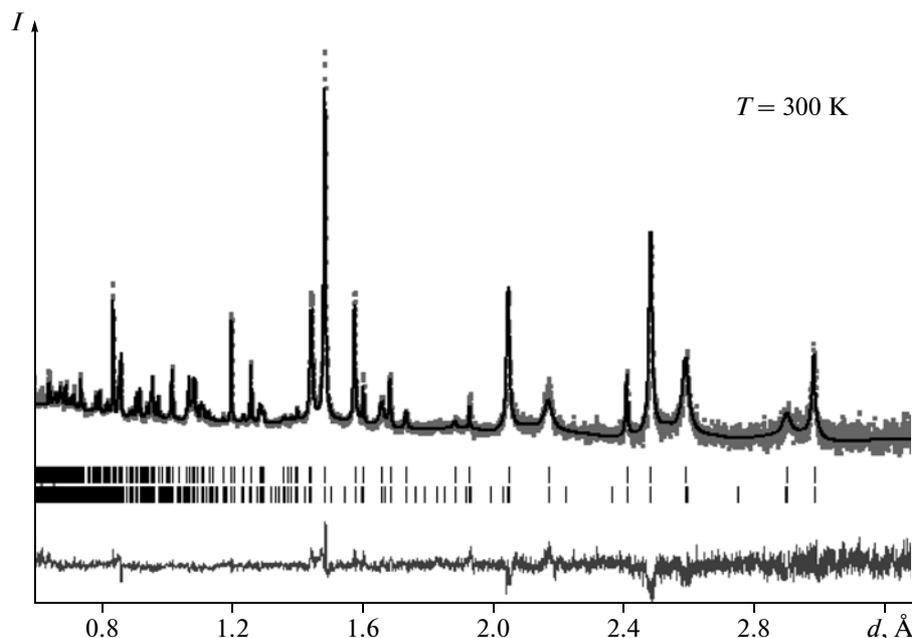


Рис. 10. Дифракционный спектр CuFe_2O_4 , измеренный при комнатной температуре (тетрагональная фаза) и обработанный по методу Ритвельда с учетом атомной и коллинеарной ферромагнитной структуры. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая. Вертикальные штрихи – рассчитанные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

Высокое разрешение дифрактометра позволило провести анализ изменений при переходе 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 ФП 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 ФП 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 приводят к появлению деформационного энергетического вклада, стабилизирующего двухфазное состояние в некоторой области температур.

Авторы выражают благодарность В.Ю. Помякушину и Д.В. Шептякову за полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (грант № 12-02-00686-а) и совместного гранта РФФИ и Монголии № 12-02-92200.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krupicka S., Novak P.* // Ferromagnetic Materials / Ed. Wohlfarth E.P. Amsterdam: North-Holland, 1982. V. 3.
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.
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., Kozlova E.P., Mironova G.M., Jacyna-Onyszkiewicz I.* // Phys. Status Solidi. A. 1993. V. 136. P. 57.
7. *Darul J., Nowicki W.* // Rad. Phys. Chem. 2009. V. 78. P. S109.
8. *Darul J.* // Z. Kristallogr. Suppl. 2009. B. 30. S. 335.
9. *Антошина Л.Г., Горяга А.Н., Камзолов Е.А., Кукуджанова Е.Н.* // ЖЭТФ 1996. Т. 110. С. 2087.
10. *Balagurov A.M.* // Neutron News 2005. V. 16. P. 8.
11. *Zloказov 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. 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.