

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.91+544.22

### СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ШПИНЕЛИ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

© 2013 г. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, М. С. Машенко, 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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  от  $500^\circ\text{C}$  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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  кристаллизуется в структуре классической шпинели и может находиться в двух симметричных модификациях — кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) при  $T > 700\text{ K}$  ( $427^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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  $\gamma$  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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [4] и  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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 ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) 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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{BO}_6$ -октаэдры перестают быть регулярными, вытягиваются вдоль тетрагональной оси и слегка сжимаются в перпендикулярной плоскости.

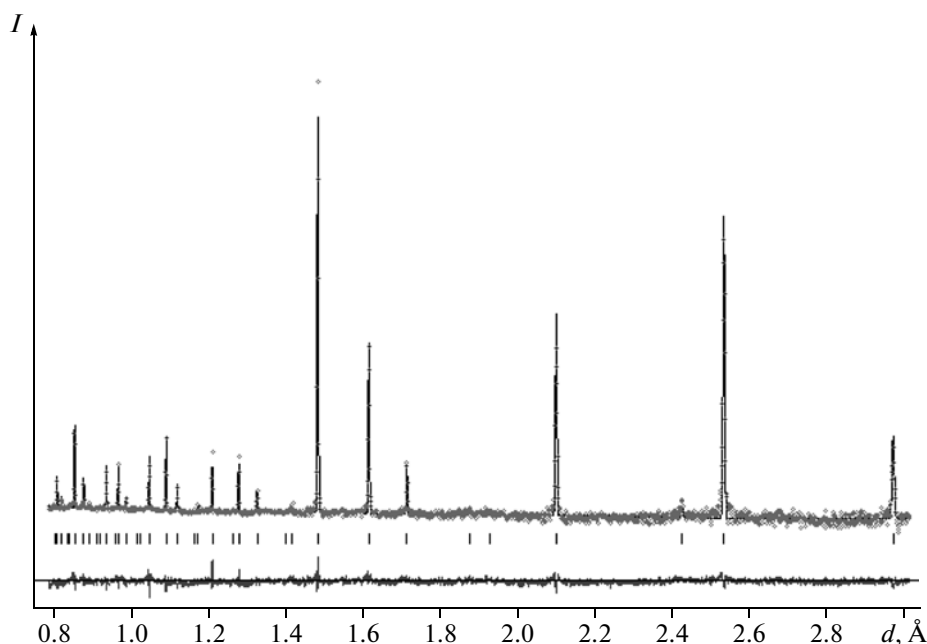
Известно, что  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  является ферримагнетиком до температур ~450°C, и соответствующий дальний порядок в расположении и ориентации магнитных моментов дает дополнительный вклад в интенсивности некоторых дифракционных пиков. Согласно [9], в этом соединении наблюдается несколько ФП, связанных с магнетизмом: установление коллинеарной ферримагнитной структуры (при  $T = 710 \text{ K} = 437^\circ\text{C}$ ), спин-орбитальное упорядочение в системе ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ готавливался по обычной керамической технологии из  $\text{CuO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 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



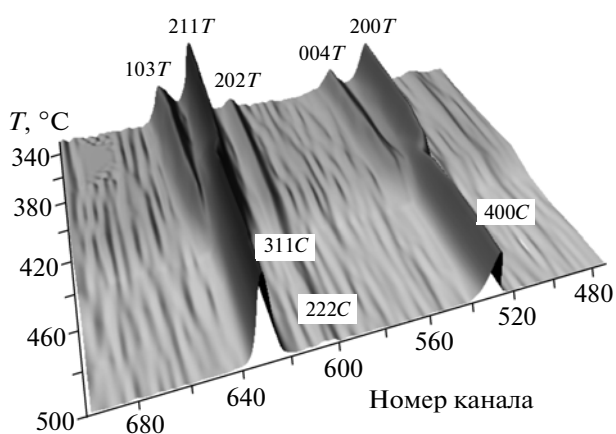
**Рис. 1.** Дифракционный спектр  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , измеренный при  $500^\circ\text{C}$  (кубическая фаза) и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая, нормированная на статистическую ошибку. Вертикальные штрихи – рассчитанные 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  $20^\circ\text{C}$  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  $500^\circ\text{C}$  при температурах  $T = 500, 440, 430, 420, 410, 400$  и  $20^\circ\text{C}$ . 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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  при нагреве от  $340$  до  $500^\circ\text{C}$ , 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 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ В КУБИЧЕСКОЙ И ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗАХ

В нейтронограммах, измеренных при  $500$  и  $20^\circ\text{C}$ , 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 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

При охлаждении от  $500^\circ\text{C}$  появляются признаки тетрагональной фазы, начиная с  $440$  и до  $410^\circ\text{C}$

**Таблица 1.** Результаты обработки спектров  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  при  $T = 20$  и  $500^\circ\text{C}$  по методу Ритвельда с использованием связи между  $n_A$  и  $n_B$

$T, ^\circ\text{C}$	500	20
Пр. гр.	$Fd3m$	$I4_1/amd$
$\chi^2$	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)
$\gamma$	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  $400^\circ\text{C}$  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:  $\alpha_V = 50.9 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$  и  $\alpha_V = 24.2 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$  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  $A$ - 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  $20^\circ\text{C}$  такая же, как при  $500^\circ\text{C}$  в кубической фазе.

Своеобразно ведут себя ширины дифракционных пиков. В  $P_C$ -фазе при  $500^\circ\text{C}$  они лишь немного больше, чем ширина функции разрешения, а их функциональная зависимость от  $d_{hkl}$  свиде-

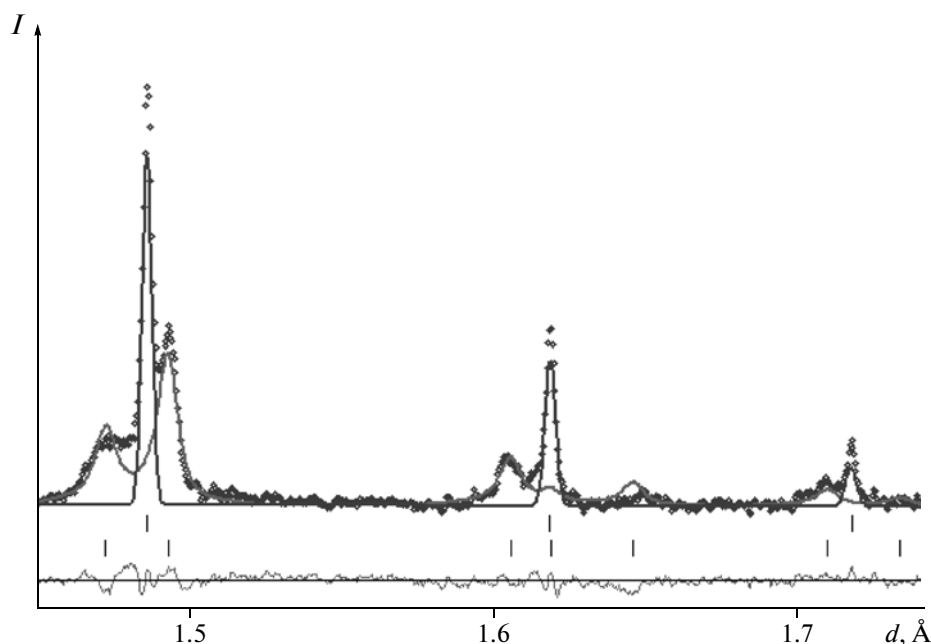


Рис. 3. Результат обработки дифракционного спектра от  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  при  $T = 430^\circ\text{C}$  в двухфазном варианте. Показаны экспериментальные точки, вклады в интенсивность от кубической (верхний ряд штрихов) и тетрагональной (нижний ряд штрихов) фаз и разностная кривая, нормированная на статистическую ошибку.

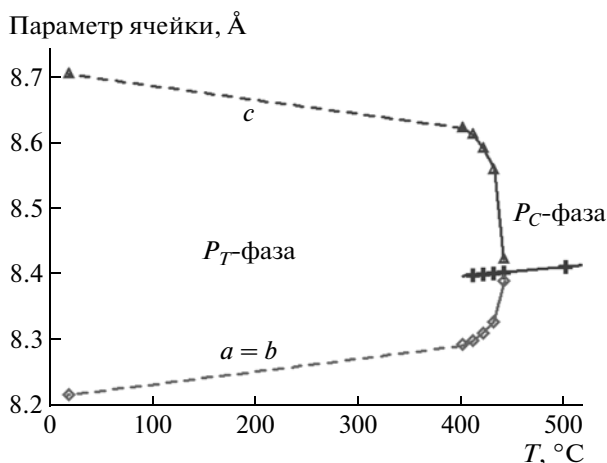
тельствует о наличии сравнительно небольших микронапряжений и отсутствии эффекта размера когерентно рассеивающих блоков в ширинах пиков (линейная зависимость  $W^2$  от  $d^2$ ). При понижении температуры и возникновении двухфазного состояния появление широких пиков  $P_T$ -фазы сопровождается уширением 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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  в интервале температур  $400\text{--}440^\circ\text{C}$  (тетрагональная + кубическая + магнитная фазы) по методу Ритвельда

$T, ^\circ\text{C}$	400	410	420	430	440
$\chi^2$	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)
$\gamma$	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.



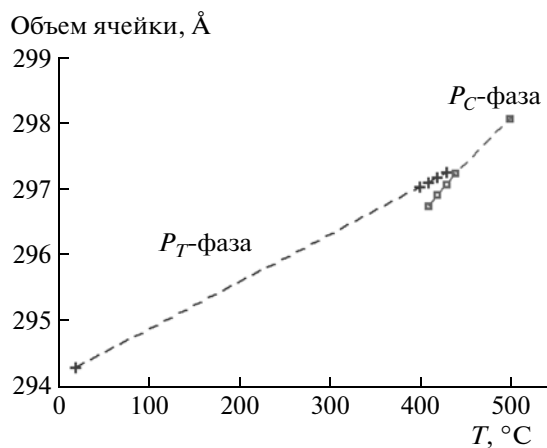
**Рис. 4.** Зависимость параметров элементарных ячеек кубической (кресты) и тетрагональной фаз от температуры в диапазоне 20–500°C. При температурах 410–440°C обе фазы сосуществуют. Линии проведены для удобства восприятия. Ошибки меньше размера символов.

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.

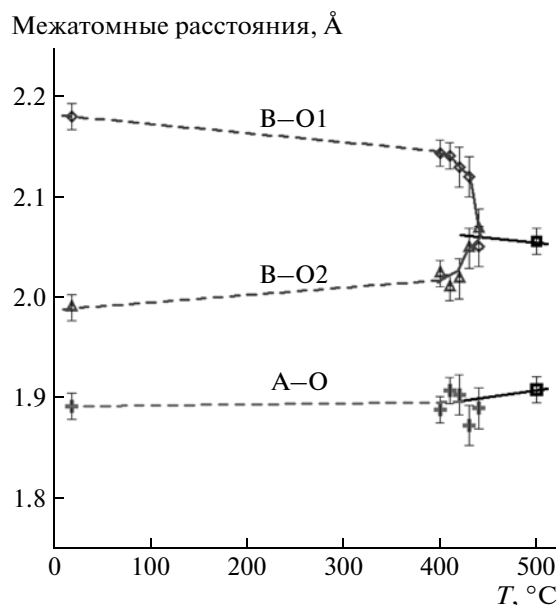
#### МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Начиная с нейтронографической работы [5]  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{AO}_4$  и октаэдры  $\text{BO}_6$  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.

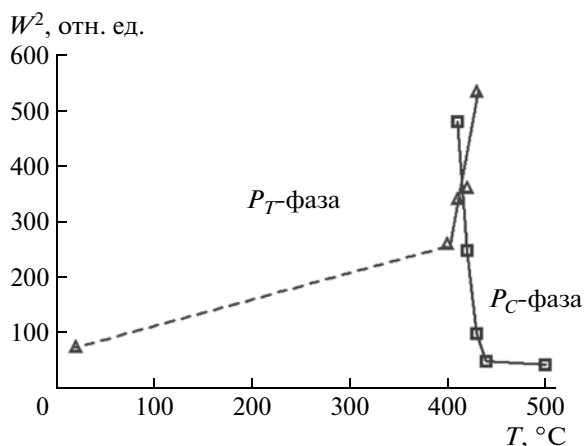


Рис. 7. Зависимости средней ширины дифракционных пиков от температуры в  $P_C$  и  $P_T$  в  $P_C$  и  $P_T$  фазах, определенные при обработке методом Ритвельда.

зок к нулю. Из рисунка видно, что упорядоченное магнитное состояние появляется в кубической фазе при температуре около  $480^\circ\text{C}$ , 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

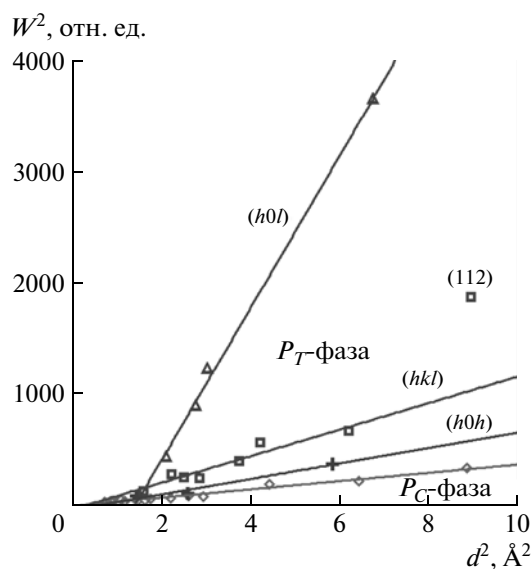


Рис. 8. Зависимости ширин дифракционных пиков от межплоскостного расстояния. Ширины пиков кубической фазы (ромбы) укладываются на стандартную линейную зависимость  $W^2 = C_1 + C_2 \cdot d^2$ , тогда как ширины пиков тетрагональной фазы сильно анизотропны.

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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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  $\gamma$  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  $\text{BO}_6$ -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].

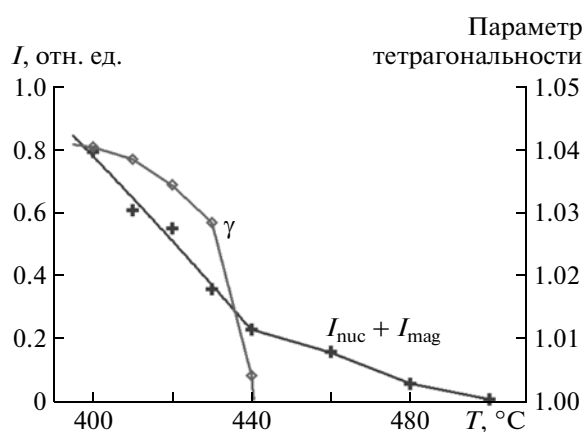
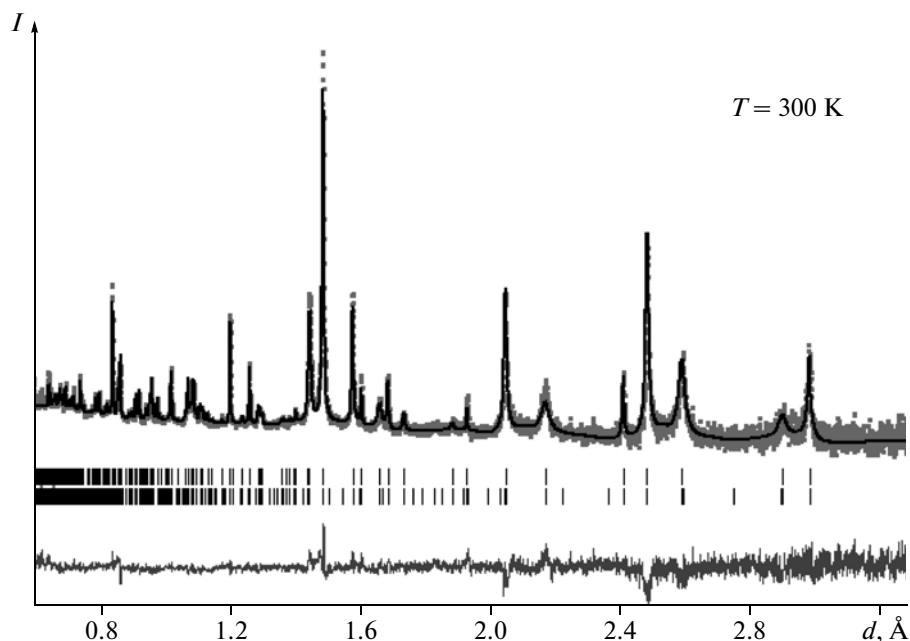


Рис. 9. Зависимости параметра тетрагональности  $\gamma$  (ромбы, правая шкала) и интенсивности магнитного пика (кресты, левая шкала) от температуры в области перехода из кубической фазы в тетрагональную. Ниже  $440^\circ\text{C}$  к магнитной интенсивности добавляется интенсивность ядерного рассеяния.



**Рис. 10.** Дифракционный спектр  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , 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.