

11
Особенности ян-теллеровского перехода в твердых растворах
 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

© А.С. Михайкин^{1,2}, Д.Ю. Чернышов², А.А. Буш³, А.С. Прохоров^{4,5},
Ю.И. Юзюк¹, В.П. Дмитриев²

¹ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

² Swiss-Norwegian Beam Lines, European Synchrotron Radiation Facility,
Grenoble, France

³ Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики,
Москва, Россия

⁴ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

⁵ Московский физико-технический институт (Государственный университет),
Долгопрудный, Россия

E-mail: aleksey.mikheykin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 3 октября 2013 г.)

Методами синхротронной порошковой рентгеновской дифракции исследована структура твердых растворов $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ в температурном интервале 90 – 350 К для составов с $x = 0; 0.005; 0.01; 0.015; 0.02; 0.1; 0.5; 0.8$ и проведено уточнение их структур с помощью полнопрофильного анализа Ритвельда. На основе полученных данных построена T - x -фазовая диаграмма для твердых растворов в исследованном диапазоне температур и концентраций. Обнаруженные структурные фазовые переходы объяснены с точки зрения теории кристаллического поля и кооперативного эффекта Яна–Теллера. Оценена величина искажений полиэдров, являющихся причиной структурного фазового перехода. Обсуждается применимость феноменологической теории Ландау и возможность использования в качестве параметра порядка величины спонтанных деформаций.

Работа проведена в рамках реализации госконтракта Министерства образования и науки № 14.А18.21.0740, и грантов РФФИ № 12-02-00151-а, 13-02-12416-офи_м2.

1. Введение

Материалы, в которых сосуществует несколько типов упорядочения, представляют огромный интерес, как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения их практического применения [1]. Взаимодействие спиновой, орбитальной и фононной подсистем в оксидных соединениях переходных металлов приводит к проявлению таких кооперативных эффектов, как искажение Яна–Теллера [2].

Оксидные системы, относящиеся к структурному типу нормальной шпинели ACr_2O_4 , представляют собой пример материалов, в которых присутствуют искажения кристаллической структуры, вызванные кооперативным эффектом Яна–Теллера. Этот эффект предполагает наличие вырождения электронных d -орбиталей иона в тетраэдрической позиции А. Локальное понижение симметрии, вызванное искажением координационного полиэдра, снимает указанное вырождение. Поскольку в оксидных шпинелях ионы кислорода создают слабое кристаллическое поле, следует рассматривать только низкоспиновые конфигурации d -орбиталей, и искажения следует ожидать, когда тетраэдрическую позицию А занимает d^5 , d^6 , d^8 или d^9 катион переходного металла. Известные примеры подобного поведения — хромиты

никеля [3–6] и меди [5–6]. В результате снятия вырождения энергетических уровней электронов у Ni^{2+} (d^8) в тетраэдрическом поле, происходит удлинение полиэдра, приводящее к искажению кристаллической структуры хромита в целом. Для иона Cu^{2+} (d^9) ситуация выглядит иначе: снятие вырождения способствует сжатию тетраэдра. В твердом растворе $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ конкуренция между этими двумя типами искажений приводит к появлению орторомбической фазы в составе с концентрацией $x = 0.15$ при комнатной температуре [7].

Хромит кобальта — ферромагнитное соединение со структурой нормальной шпинели, обладающее двумя взаимодействующими друг с другом магнитными подсистемами и рядом магнитных фазовых превращений при температурах ниже 100 К [8–10]. При этом для иона Co^{2+} (d^7) в тетраэдрическом окружении ионов кислорода эффект Яна–Теллера не ожидается и структура CoCr_2O_4 остается кубической вплоть до 5 К. Таким образом, информация о фазовых превращениях твердых растворов $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, в которых реализуется иной тип конкуренции, представляет практический интерес с точки зрения понимания роли кооперативного эффекта Яна–Теллера в сложном взаимодействии между спиновой, орбитальной и фононной подсистемами в структурах типа шпинели.

2. Методика эксперимента

Керамические образцы твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ получены в результате стандартной твердофазной реакции. Гомогенизированная смесь оксидов, $x \cdot CoO + (1-x) \cdot NiO + Cr_2O_3$, отжигалась при температуре 1670 К три часа, после чего прессовалась в таблетки и подверглась повторному отжигу при температуре 1820 К в течение двух часов. В результате получены поликристаллические образцы с параметром $x = 0; 0.005; 0.01; 0.015; 0.02; 0.1; 0.5; 0.8$.

Порошковые рентгенограммы были получены на Швейцарско-Норвежской линии Европейского центра синхротронного излучения (BM01A-SNBL, ESRF, Гренобль, Франция). Тщательно измельченный образец в стеклянном капилляре диаметром 0.2 мм помещался в монохроматизированный пучок синхротронного излучения с длиной волны $\lambda = 0.682396 \text{ \AA}$, ограниченный щелями в поперечном сечении до размеров $300 \times 300 \mu\text{m}^2$. Двумерная дифрактограмма регистрировалась плоским пиксельным детектором Pilatus2M (Dectris). Температура образца менялась от 350 до 90 К с помощью открытой системы Oxford Cryostream700+ со скоростью 360 градусов в час. Регистрация двумерных порошковых дифракционных картин происходила в непрерывном режиме в интервале $2\theta = 1-56^\circ$. Время экспозиции составляло 10 секунд, вращение капилляра за время экспозиции — 10 градусов. Типичный температурный шаг ΔT между экспозициями составил 1.4 К в диапазоне 120–350 К. В диапазоне 90–120 К охлаждение образца постепенно замедлялось, в связи с чем параметр ΔT уменьшался. Расстояние между образцом и детектором, наклон плоскости детектора и длина волны монохроматизированного излучения уточнялись с помощью эталонного порошкового образца LaB_6 (NIST). Полученные двумерные дифрактограммы интегрировались и переводились в одномерный вид с помощью программы FIT2D [11], стандартные отклонения измеренной интенсивности учтены с помощью программы SNBL Tool Box package [12]. Структура порошковых образцов уточнялась полнопрофильным анализом Ритвельда с помощью программного пакета FullProf [13]. Аппроксимация дифракционного профиля осуществлялась с помощью аналитической функции псевдо-Войта, представляющей собой комбинацию функции Лоренца $L(2\theta)$ и Гаусса $G(2\theta)$

$$pV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta), \quad (1)$$

где η — „коэффициент смешения“. Часть геометрических расчетов выполнена с помощью программы VESTA [14].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Рентгеноструктурные исследования твердых растворов. На основе данных порошковой

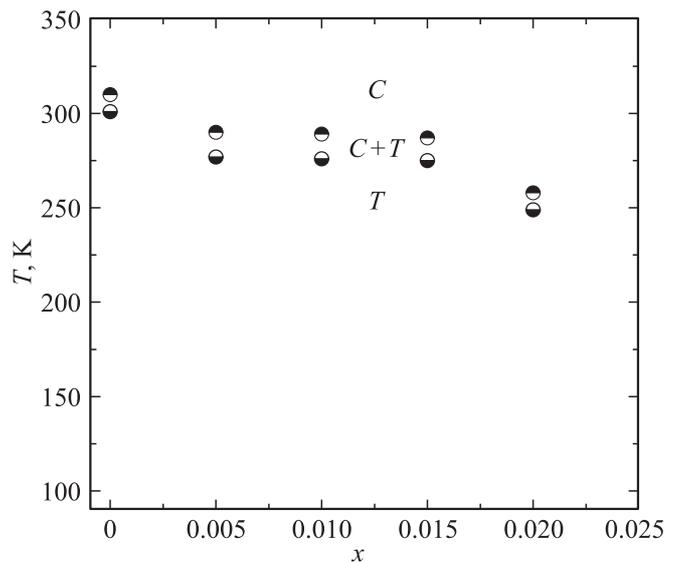


Рис. 1. $T-x$ -фазовая диаграмма для твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ в интервале температур 90–350 К. C — кубическая фаза $Fd\bar{3}m$, T — тетрагональная $I4_1/amd$. Область концентраций $x = 0.1-0.8$ не показана, т.к. во всем исследованном температурном диапазоне эти составы имеют кубическую структуру и не испытывают структурных фазовых превращений.

рентгеновской дифракции установлено, что все образцы принадлежат к структурному типу нормальной шпинели AB_2O_4 . Образец $Ni_{0.98}Co_{0.02}Cr_2O_4$ содержит порядка 1.3% примеси NiO. Образец $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cr_2O_4$ содержит около 0.6% примеси Cr_2O_3 .

Выше 310 К структура $NiCr_2O_4$ описывается пространственной группой симметрии $Fd\bar{3}m$. В результате фазового перехода при понижении температуры кубическая элементарная ячейка превращается в тетрагональную, и структура описывается centrosymmetric пространственной группой симметрии $I4_1/amd$.

Анализ полученных дифрактограмм позволил построить фазовую диаграмму для твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ в области температур 90–350 К, представленную на рис. 1. Так, состав $NiCr_2O_4$ при температуре около 310 К испытывает фазовый переход из кубической сингонии в тетрагональную, вызванный кооперативным ян-теллеровским искажением кислородных тетраэдров. Температура $T_C = 310 \text{ К}$ структурного фазового перехода для $NiCr_2O_4$ согласуется с данными, приведенными в [3–7]. По мере замещения активного с точки зрения эффекта Яна–Теллера иона Ni^{+2} в тетраэдрических позициях (A) на ЯТ-неактивный ион Co^{+2} температура фазового перехода понижается. При $x > 0.02$ линия фазового перехода на диаграмме резко смещается в область низких температур, и для состава $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cr_2O_4$ в области исследованных температур фазового перехода не наблюдается.

Результат полнопрофильного анализа Ритвельда для состава $NiCr_2O_4$ при температурах 350 и 90 К представ-

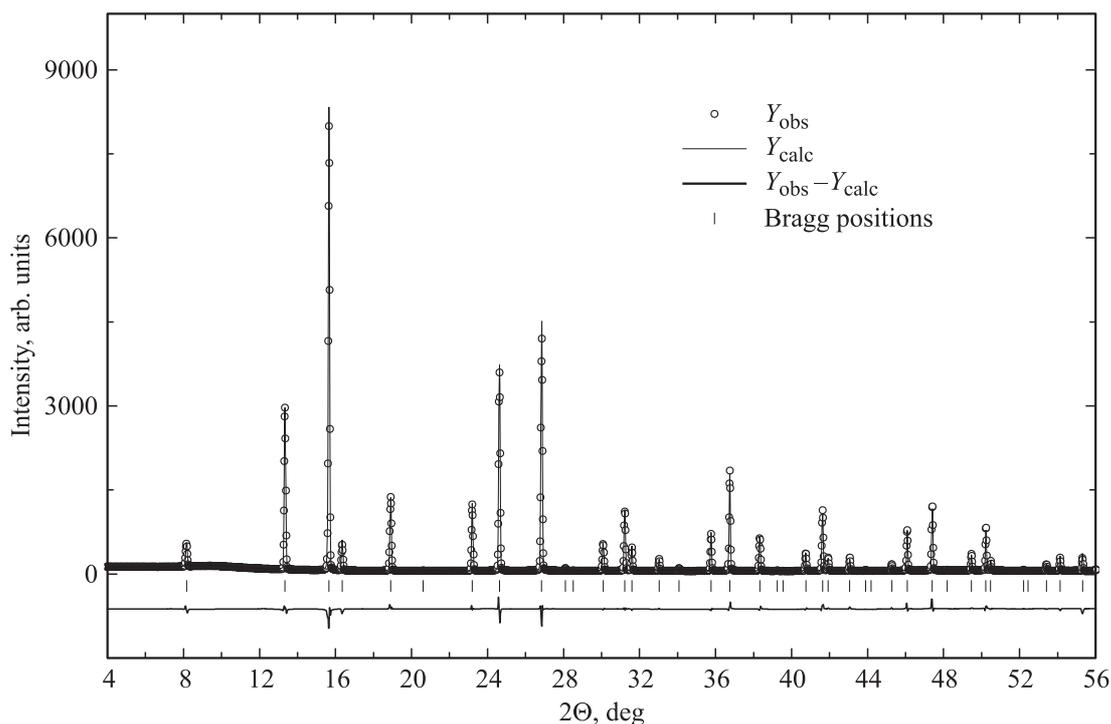


Рис. 2. Полнопрофильный анализ дифракционной картины для состава NiCr_2O_4 , полученной при температуре 350 К (точки — эксперимент, сплошная линия — симуляция). Показаны также расчетные положения брэгговских рефлексов и разностная кривая.

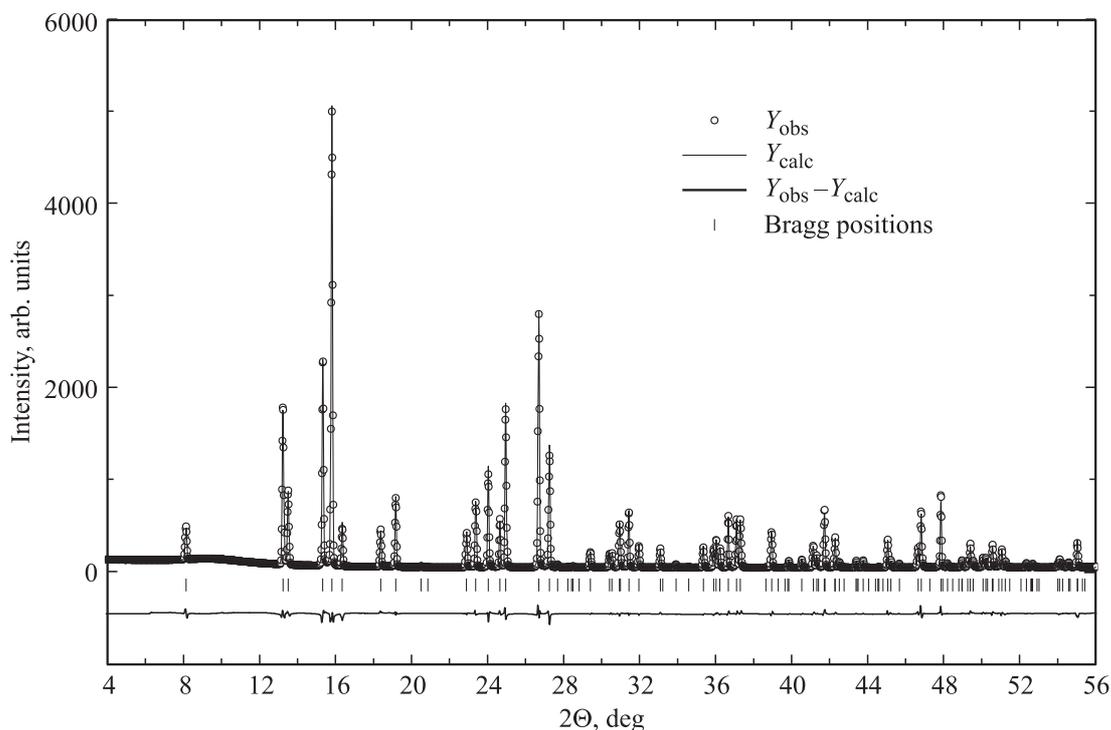


Рис. 3. Полнопрофильный анализ дифракционной картины для состава NiCr_2O_4 , полученной при температуре 90 К (точки — эксперимент, сплошная линия — симуляция). Показаны также расчетные положения брэгговских рефлексов и разностная кривая.

лен на рис. 2 и 3 соответственно. Полученные в результате уточнения структурные параметры содержатся в табл. 1 и 2. Следует отметить, что в обоих приве-

денных случаях R -фактор оказывается довольно велик. На рис. 2 и 3 можно увидеть специфические отклонения разностной кривой в области брэгговских отражений,

Таблица 1. Координаты атомов, заселенность позиций и изотропный фактор Дебая–Валлера для кубической структуры ($Fd\bar{3}m$) $NiCr_2O_4$ с параметром решетки $a = 8.324847 \text{ \AA}$ при температуре 350 К

Атом	x	y	z	Заселенность	B_{iso}
Ni	3/8	3/8	3/8	1	0.29385(17)
Cr	0	0	0	1	0.11166(16)
O	0.23935(25)	0.23935(25)	0.23935(25)	1	0.48650(46)

$$R_p = 4.42, R_{wp} = 4.51, R_{exp} = 0.34$$

Таблица 2. Координаты атомов, заселенность позиций и изотропный фактор Дебая–Валлера для кубической структуры ($I4_1/amd$) $NiCr_2O_4$ с параметрами решетки $a = 5.789646 \text{ \AA}$, $c = 8.551414 \text{ \AA}$ при температуре 90 К

Атом	x	y	z	Заселенность	B_{iso}
Ni	0	1/4	3/8	1	0.17247(15)
Cr	0	0	0	1	0.07562(14)
O	0.00000	0.51552(48)	0.23284(30)	1	0.22645(36)

$$R_p = 4.32, R_{wp} = 5.70, R_{exp} = 0.33$$

вызванные асимметрией рефлексов. Вообще, причинами асимметрии могут быть как аппаратные особенности дифрактометра, так и наличие дефектов в структуре образцов. Однако, поскольку эталонный образец LaB_6 имеет симметричные пики во всем исследованном диапазоне углов 2θ , следует отнести наблюдаемую асимметрию на счет мезоскопической структуры образцов. Анализ особенностей микроструктуры и дефектов структуры, приводящих к несимметричной форме пиков, не входил в наши задачи и не проводился.

На рис. 4, $a-d$ приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек для нескольких составов ($x = 0; 0.005; 0.02$ и 0.1) исследованных твердых растворов. Как было сказано ранее, переход из кубической фазы в тетрагональную в шпинелях типа ACr_2O_4 обусловлен искажением тетраэдров AO_4 , при условии, что позицию A занимает ион, для которого ожидается эффект Яна–Теллера. Для Ni^{2+} , имеющего конфигурацию орбиталей $t_{2g}^4 e_g^4$ для d -электронов в тетраэдрическом поле, энергетическая стабилизация происходит за счет понижения симметрии кристаллического поля путем удлинения полиэдра. Ион Co^{2+} не является активным с точки зрения эффекта Яна–Теллера.

Для оценки степени удлинения были рассчитаны коэффициенты искажения для AO_4 полиэдров с помощью методов, предложенных в [15–16]

$$D(OTO) = \left(\sum_{i=1}^6 |OTO_i - OTO_m| \right) / (6 \cdot OTO_m), \quad (2)$$

где D — показатель искажения, OTO_i — i -й тетраэдрический угол (O–Ni–O в нашем случае), OTO_m — угол

правильного тетраэдра, равный 109.47° ;

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{l_i}{l_0} \right)^2, \quad (3)$$

а $\langle \lambda \rangle$ — показатель квадратичного удлинения, n — число граней полиэдра, l_i — расстояние от центрального иона, до i -го координирующего иона l_0 — расстояние от центра до вершины правильного тетраэдра того же объема. Результаты расчетов для $NiCr_2O_4$ и $Ni_{0.98}Co_{0.02}Cr_2O_4$ представлены в табл. 3.

Как видно из полученных данных, полиэдры AO_4 в кубической фазе являются правильными, в то время как в тетрагональной фазе они искажены, и с уменьшением температуры степень искажения растет. При замещении

Таблица 3. Температурная зависимость степени искажения тетраэдров для составов $NiCr_2O_4$ и $Ni_{0.98}Co_{0.02}Cr_2O_4$

Состав	T, K	D	$\langle \lambda \rangle$
$NiCr_2O_4$	350	0	1
	310*	0	1
	300**	0.02208	1.0020
	90	0.03797	1.0057
$Ni_{0.98}Co_{0.02}Cr_2O_4$	350	0	1
	259*	0	1
	249**	0.02128	1.0018
	90	0.03225	1.0041

* Наименьшая температура, при которой наблюдается только кубическая фаза $Fd\bar{3}m$.

** Температура, ниже которой наблюдается только тетрагональная фаза $I4_1/amd$.

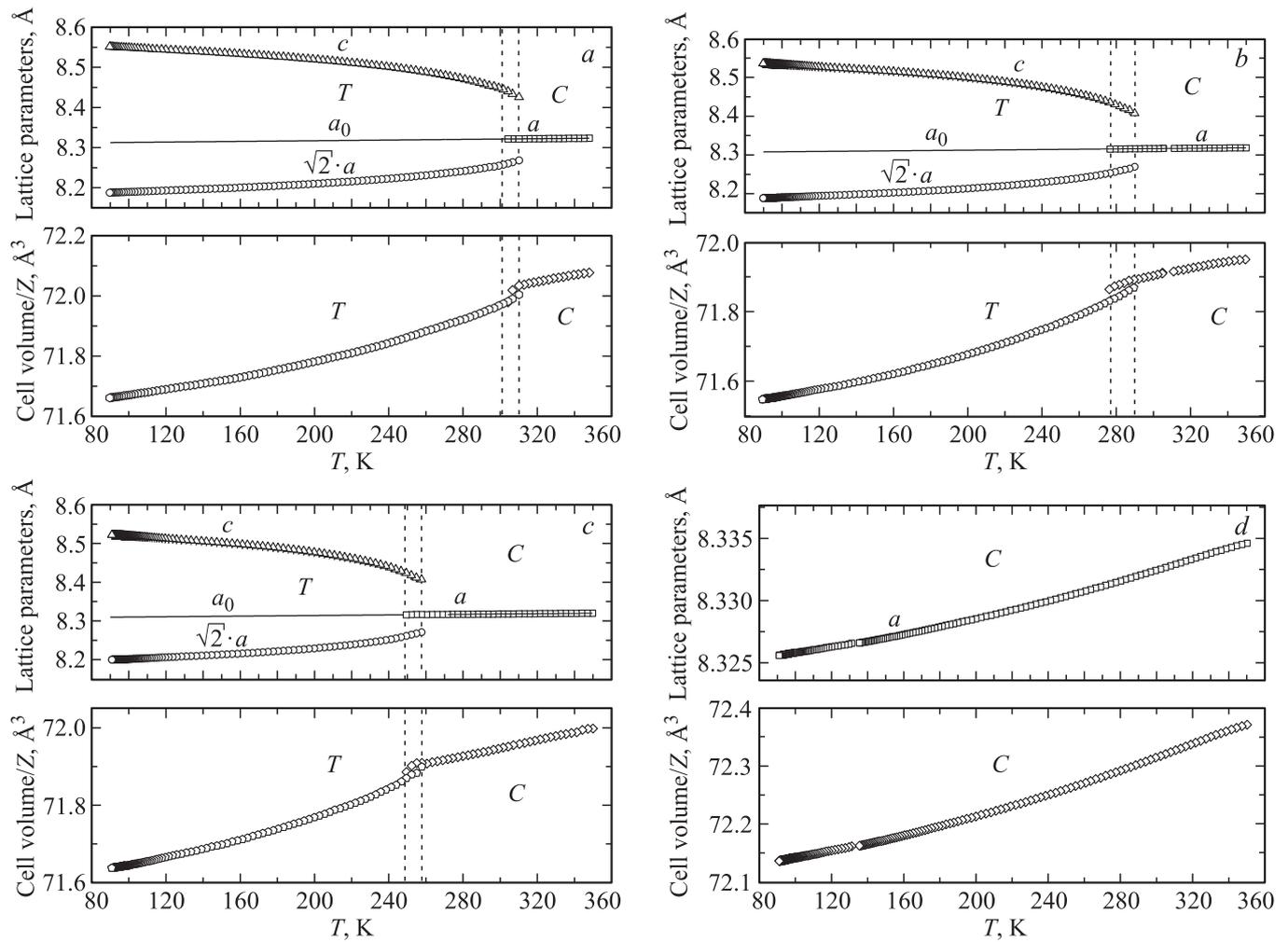


Рис. 4. Температурные зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки для а) NiCr_2O_4 , б) $\text{Ni}_{0.995}\text{Co}_{0.005}\text{Cr}_2\text{O}_4$, в) $\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Cr}_2\text{O}_4$, д) $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$ в интервале 90–350 К. С — кубическая фаза $Fd\bar{3}m$, Т — тетрагональная $I4_1/amd$. Параметр a для тетрагональной ячейки умножен на коэффициент $\sqrt{2}$. Объем элементарных ячеек нормирован на число формульных единиц Z , приходящихся на одну ячейку Бравэ: $Z = 8$ для кубической ячейки и $Z = 4$ для тетрагональной. Для лучшего восприятия показана лишь каждая третья точка зависимостей. Погрешность определения параметров меньше размеров точек.

ионов никеля на ионы кобальта степень искажения уменьшается.

Таким образом, конкуренция между ионами Ni^{2+} и Co^{2+} в позициях А шпинели типа ACr_2O_4 приводит к существенному уменьшению искажений кристаллической структуры, вызванных кооперативным эффектом Яна–Теллера. Уже для концентрации ионов кобальта $x = 0.1$ искажения тетраэдров при данных температурах отсутствуют.

3.2. Феноменологический подход. Независимо от микроскопического механизма, который в случае изучаемых шпинелей связан с ян-теллеровскими искажениями кристаллической структуры, наблюдаемый фазовый переход можно классифицировать как собственный сегнетоэластический, указывая на его свойства как ферроика. Во-первых, изменение структуры сопровождается возникновением спонтанной деформации, вызван-

ной различиями в кристаллической структуре между высокосимметричной и низкосимметричной фазами. Во-вторых, количество формульных единиц в примитивной ячейке при переходе не изменяется, то есть переход является ферродисторсионным. Таким образом, спонтанные деформации могут рассматриваться как параметр порядка (ПП) для данного собственного сегнетоэластического фазового перехода.

Спонтанные деформации u_{ij} , связанные с таким типом фазовых переходов, образуют тензор второго ранга, компоненты которого и их поведение могут быть получены из температурных зависимостей параметров кристаллической решетки. Из анализа зависимостей величины спонтанных деформаций от внешних условий, вызвавших переход, можно сделать вывод о количестве компонент ПП и необходимой высшей степени разложения термодинамического потенциала. Для случая

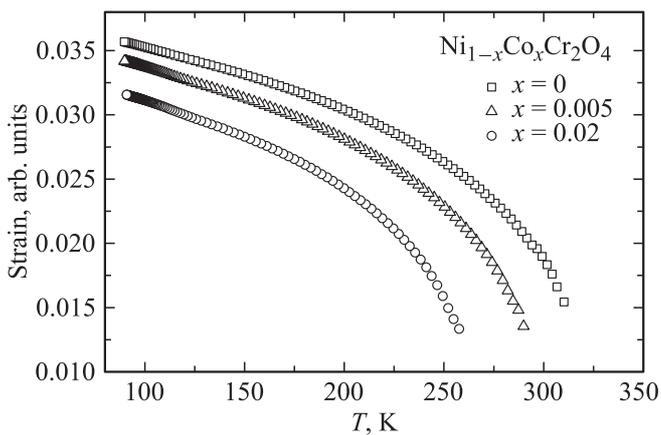


Рис. 5. Температурная зависимость величины спонтанных деформаций e_{11} для некоторых составов твердых растворов системы $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$. Показана лишь каждая третья точка зависимости.

перехода из кубической параэластической фазы в тетрагональную сегнетоэластическую ненулевыми становятся только диагональные элементы тензора спонтанных деформаций $u_1 = u_{11}$, $u_2 = u_{22}$, $u_3 = u_{33}$. Компоненты тензора спонтанных деформаций находятся из следующих соотношений:

$$u_1 = u_2 = \frac{\sqrt{2} \cdot a}{a_0} - 1, \quad u_3 = \frac{c}{a_0} - 1, \quad (4)$$

где a и c — параметры решетки тетрагональной фазы для данной температуры, a_0 — параметр решетки кубической фазы при той же температуре, полученный линейной экстраполяцией температурной зависимости в область температур существования сегнетоэластической фазы. Подобная экстраполяция позволяет однозначно разделить деформации, соответствующие обычному термическому расширению/сжатию и возникающие спонтанно в результате сегнетоэластического фазового перехода.

Симметризованные нормированные комбинации спонтанных деформаций

$$e_{11} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2u_3 - u_1 - u_2), \quad e_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 - u_2) \quad (5)$$

преобразуются по симметричному двумерному неприводимому представлению точечной группы симметрии параэластической фазы $m3m$ и являются параметром порядка для наблюдаемого фазового перехода. Переход в тетрагональную фазу $4/mmm$ требует отличия от нуля лишь одной из компонент ПП, конкретно в нашем случае, e_{11} . Соответствующие феноменологические модели, учитывающие разложение свободной энергии по компонентам ПП до высоких степеней, детально исследованы в работах [17–19].

На рис. 5 приведены температурные зависимости e_{11} для разных исследованных составов. Как видно из

рисунка, спонтанные деформации нелинейно зависят от температуры. В теоретических моделях (см., например, [17–19]) подобная ситуация возникает, прежде всего, если температурно-зависимыми в потенциале являются не только квадратичные члены, но учитывается и ангармонизм более высоких порядков. Это, в свою очередь, указывает на необходимость получения для системы твердых растворов $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$ полной экспериментальной фазовой диаграммы. Это обстоятельство однозначно указывает на необходимость расширения температурного диапазона исследований, что авторы и реализуют в настоящее время.

4. Заключение

Методами рентгеноструктурного анализа с применением синхротронного излучения исследованы твердые растворы $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_4$. Построена T - x -фазовая диаграмма в интервале температур 90–350 К. Установлено, что при замещении 2% ионов никеля происходит заметный сдвиг фазового перехода по температуре. Искажения тетраэдров, координирующих ионы в позиции А, при этом уменьшаются. Составы с $x \geq 0.1$ не испытывают структурного перехода в диапазоне температур $90 \leq T \leq 350$ К. Наблюдаемые изменения в поведении структуры твердых растворов связаны с отсутствием кооперативного эффекта Яна–Теллера в тетраэдрическом кристаллическом поле для замещающих ионов. Показаны особенности применения феноменологической теории к данной системе твердых растворов на основе анализа зависимости величины спонтанных деформаций от температуры.

Авторы признательны SNBL за предоставленную возможность проведения синхротронных исследований. А.С. Михайкин благодарит Минобрнауки РФ и Президента РФ за финансовую поддержку пребывания в ESRF (стипендия Президента РФ для обучения за рубежом студентов и аспирантов российских вузов, приказ Минобрнауки РФ № 539 от 17 июля 2012 г.).

Список литературы

- [1] C. Ederer, N.A. Spaldin. *Nature Mater.* **3**, 849 (2004).
- [2] J. Dunitz, L. Orgel. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 20 (1957).
- [3] T. Armbruster, G.A. Lager, J. Ihringer, F.J. Rotella, J.D. Jorgensen. *Z. Kristallogr.* **162**, 8 (1983).
- [4] M. Ptak, M. Maczka, A. Gagor, A. Pikul, L. Macalik, J. Hanuza. *J. Solid State Chem.* **201**, 270 (2013).
- [5] O. Crottaz, F. Kubel, H. Schmid. *J. Mater. Chem.* **7**, 143 (1997).
- [6] M.R. Suchomel, D.P. Shoemaker, L. Ribaud, M.C. Kemei, R. Seshadri. *Phys. Rev. B* **86**, 0544061 (2012).
- [7] M. Tovar, R. Torabi, C. Welker, F. Fleischer. *Physica B* **385**, 196 (2006).
- [8] В.И. Торгашев, А.С. Прохоров, Г.А. Командин, Е.С. Жукова, Б.П. Горшунов, В.Б. Анзин, В.М. Таланов, Л.М. Рабкин, А.А. Буш, М. Dressel. *ФТТ* **54**, 330 (2012).

- [9] D. Kamenskyi, H. Engelkamp, T. Fischer, M. Uhlarz, J. Wosnitza, B.P. Gorshunov, G.A. Komandin, A.S. Prokhorov, M. Dressel, A.A. Bush, V.I. Torgashev, A.V. Pronin. *Phys. Rev. B* **87**, 134423 (2013).
- [10] А.А. Буш, В.Я. Шкурагов, К.Е. Каменцев, В.М. Черепанов. *Неорган. материалы* **49**, 301 (2013).
- [11] A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, D. Hausermann. *High Press. Res.* **14**, 235 (1996).
- [12] V.A. Dyadkin. SNBL Tool Box Swiss Norwegian Beam Lines at ESRF. Grenoble, France, Release 2012-1
- [13] J. Rodriguez-Carvajal. *IUCr News.* **26**, 12 (2001).
- [14] K. Momma, F. Izumi. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653 (2008).
- [15] W.H. Baur. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **30**, 1195 (1974).
- [16] K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe. *Science* **172**, 567 (1971).
- [17] Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин. *ДАН СССР* **242**, 1311 (1978).
- [18] В.П. Сахненко, В.М. Таланов. *ФТТ* **21**, 2435 (1979).
- [19] A.A. Mukovnin, V.M. Talanov. *Solid State Commun.* **152**, 2013 (2012).