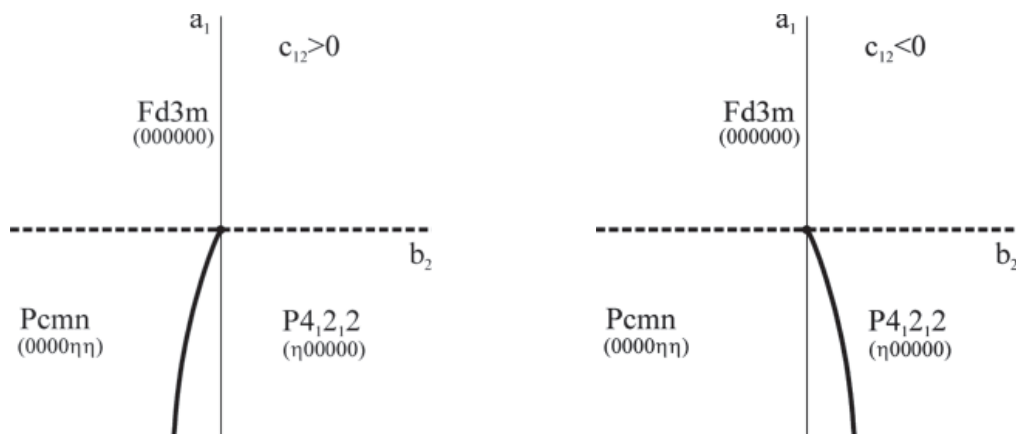


Эти инварианты составляют целый рациональный базис инвариантов до шестой степени включительно. Полный базис содержит 23 полинома, не превосходящих одиннадцатую степень.

Фазовая диаграмма для потенциала (1) в плоскости (a_1, b_2) приведена на рисунке

Все коэффициенты потенциала (1), не представленные на рисунке, положительны. Высоко-



Фазовые диаграммы, описываемые потенциалом (1). Пунктирная линия – линия переходов второго рода, сплошная – первого. На рисунке показан случай $c_{12} > 0$

симметричная фаза на рисунке граничит с двумя низосимметричными фазами по линиям переходов второго рода, которые обозначены пунктирной линией. Между собой низкосимметричные фазы граничат по линии переходов первого рода (сплошная кривая на рисунке).

Список литературы

1. Прохоров А.М., Гуфан Ю.М., Ларин Е.С., Рудашевский Е.Г., Широков В.Б. // Доклады АН СССР. – 1984. – Т. 227. – С. 1369.
2. Кутьин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В. // Успехи физических наук. – 1991. – Т. 161, №6. – С. 109.
3. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. – М.: Мир. 1980. – 608 с.
4. Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М. Особенности дифференцируемых отображений. – М.: Наука. 1982. – Т. 1.
5. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов I // Журнал теоретической и экспериментальной физики. – 1937. – Т.7. – С.19.
6. Schmidt M., Ratcliff W., Radaelli P.G., Refson K., Harrison N.M., Cheong S.W. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92, №5. – P. 056402.

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА FD3M → P4,2,2 В ТИТАНИТЕ МАГНИЯ

¹Таланов В.М., ²Широков В.Б.,
¹Иванов В.В., ³М.В. Таланов

¹Южно-Российский государственный
технический университет
(Новочеркасский политехнический
институт);

²Южный научный центр Российской
академии наук;

³Южный федеральный университет,
e-mail: valtalanov@mail.ru

К настоящему времени проведено детальное экспериментальное исследование структурных, электрических, магнитных, оптических свойств титанита магния [1-6] и предложен ряд микроскопических моделей, объясняющих особенности его атомного и орбитального строения [1, 7-9]. В данной работе, опираясь на теоретико-групповые и термодинамические методы теории

фазовых переходов Ландау, исследовано атомное и орбитальное упорядочения в титаните магния, изучены структурные особенности атомного и орбитального строения тетрагональной фазы.

В результате фазового превращения $Fd\bar{3}m \rightarrow R4_22$ происходит расслоение правильных систем точек (ПСТ), которые занимают атомы магния, титана и кислорода в исходной фазе со структурой шпинели. Для того, чтобы выяснить механизм формирования низкосимметричной фазы необходимо, прежде всего, проанализировать вхождение критического неприводимого представления (НП) в механическое представление шпинели (для установления, какие атомы в структуре исходной фазы смещаются), перестановочное представление (для выяснения, какие атомы упорядочиваются), в орбитальное представление (для исследования упорядочения орбиталей). Состав механического и перестановочного представлений на правильных системах точек структуры шпинели приведен в работе [10].

Механическое представление кристаллов со структурой шпинели имеет вид:

$$\text{позиция 8(a): } \tau_m = \tau_{11-7} + \tau_{11-10} + \tau_{10-3} + \tau_{10-4} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4} + \tau_{9-5} + \tau_{9-6}; \quad (1)$$

$$\text{позиция 16(d): } \tau_m = \tau_{11-4} + \tau_{11-6} + \tau_{11-8} + \tau_{11-10} + \tau_{10-3} + \tau_{10-4} + \tau_{9-1} + \tau_{9-2} + \tau_{9-4} + \tau_{9-5} + \tau_{9-6}; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{позиция 32(e): } \tau_m = & \tau_{11-1} + \tau_{11-4} + \tau_{11-5} + \tau_{11-6} + 2\tau_{11-7} + \tau_{11-8} + \tau_{11-9} + 2\tau_{11-10} + 3\tau_{10-3} + \\ & + 3\tau_{10-4} + 3\tau_{9-1} + \tau_{9-2} + \tau_{9-3} + 3\tau_{9-4} + 4\tau_{9-5} + 4\tau_{9-6}. \end{aligned} \quad (3)$$

В перестановочное представление кристаллов со структурой шпинели входят НП:

$$\text{позиция 8 (a): } \tau_n = \tau_{11-1} + \tau_{11-4} + \tau_{10-1} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4}; \quad (4)$$

$$\text{позиция 16 (d): } \tau_n = \tau_{11-1} + \tau_{11-7} + \tau_{10-1} + \tau_{10-3} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4} + \tau_{9-5}; \quad (5)$$

$$\text{позиция 32 (e): } \tau_n = \tau_{11-1} + \tau_{11-4} + \tau_{11-7} + \tau_{11-10} + 2\tau_{10-1} + \tau_{10-3} + \tau_{10-4} + 2\tau_{9-1} + 2\tau_{9-4} + \tau_{9-5} + \tau_{9-6}. \quad (6)$$

Орбитальное представление строится подобно механическому, только вместо матриц смещений атомов используются матрицы преобразований d -орбиталей. В случае сферически симметричного водородоподобного атома волновые функции d -орбиталей преобразуются по пятимерному неприводимому представлению группы $O(3)^+$ и соответствует симметричному квадрату векторного представления, исключая единичное. При понижении симметрии до кубической

пятимерное представление d -орбиталей разбивается на два неприводимых представления: трехмерное F_{2g} , по которому преобразуются орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , и двумерное E_g , построенное на линейных комбинациях орбиталей d_{xx} , d_{yy} , d_{zz} , после исключения полносимметричного представления

Состав орбитального представления, полученного на упорядочении d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} – орбиталей, имеет вид:

$$\text{позиция 8 (a): } \tau_{\text{орб.}} = \tau_{11-7} + \tau_{11-10} + \tau_{10-1} + \tau_{10-3} + \tau_{10-4} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4} + \tau_{9-5} + \tau_{9-6}; \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{позиция 16 (d): } \tau_{\text{орб.}} = & \tau_{11-1} + \tau_{11-5} + 2\tau_{11-7} + \tau_{11-9} + 2\tau_{10-1} + \tau_{10-2} + 2\tau_{10-3} + \tau_{10-4} + 2\tau_{9-1} + \\ & + \tau_{9-3} + \tau_{9-4} + 3\tau_{9-5} + \tau_{9-6}. \end{aligned} \quad (8)$$

Состав орбитального представления, полученного на упорядочении d_{xx} , d_{yy} , d_{zz} – орби-

талей (без единичного на $d_{xx} + d_{yy} + d_{zz}$) имеет вид:

$$\text{позиция 8 (a): } \tau_{\text{орб.}} = \tau_{11-1} + \tau_{11-4} + \tau_{11-5} + \tau_{11-6} + 2\tau_{10-1} + \tau_{10-2} + \tau_{9-1} + \tau_{9-4} + \tau_{9-5} + \tau_{9-6}; \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{позиция 16 (d): } \tau_{\text{орб.}} = & \tau_{11-1} + \tau_{11-5} + 2\tau_{11-7} + \tau_{11-9} + 2\tau_{10-1} + \tau_{10-2} + 2\tau_{10-3} + \tau_{10-4} + 2\tau_{9-1} + \\ & + \tau_{9-3} + \tau_{9-4} + 3\tau_{9-5} + \tau_{9-6}. \end{aligned} \quad (10)$$

Анализ выражений (1-10) показывает, что структура тетрагональной модификации $MgTi_2O_4$ формируется в результате смещений атомов магния, титана и кислорода, упорядочения атомов кислорода. Так как ионы переходного металла Ti^{3+} находятся в позиции 16(d)

исходной кубической шпинельной структуры, то образование низкосимметричной фазы сопровождается и упорядочением d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} – орбиталей. Используя базисные функции НП τ_{10-4} , может быть рассчитана атомная и орбитальная структура титанита магния.

В кубической $Fd\bar{3}m$ -фазе нормальной шпинели $MgTi_2O_4$ атомы занимают узлы двух неэквивалентных и одного моновариантного решеточных комплексов со следующими характеристиками:

Mg: позиции $8a$ (симметрия $\bar{4}3m$), решеточный комплекс D , координаты $(0,0,0)$;

Ti: позиции $16d$ ($3m$), решеточный комплекс T , координаты $(1/8, 1/8, 1/8)$;

O: позиции $32e$ ($3m$), решеточный комплекс $D4_{xxx}$, координаты (x_c, x_c, x_c) , где $x_c = 3/8 + \delta = 0,3842$, $\delta = \delta_x = \delta_y = \delta_z = 0,0092$ при 275 K [1] (δ – смещение атомов кислорода в направлении $[111]$ кубической ячейки).

Структурная формула кубической шпинели – $Mg^{8a}Ti^{16d}_2O^{32e}_4$.

Координаты атомов в тетрагональной ячейке (x', y', z') могут быть рассчитаны с учетом

$$\begin{pmatrix} D \\ T \\ D4_{xxx} \end{pmatrix}_{Fd\bar{3}m} \rightarrow 2 \begin{pmatrix} I_c^v D1xx \\ I_c^v D1xx2yz \\ I_c^v D1xx2yz + I_c^v D1xx2yz \end{pmatrix}_{P4_12_1}$$

Таким образом, в тетрагональной $P4_12_1$ -фазе шпинели $MgTi_2O_4$ атомы занимают узлы одного моновариантного и трех тривариантных решеточных комплексов со следующими характеристиками:

Mg: позиции $4a$ (2), $I_c^v D1xx$, координаты $(x, x, 0)$, где $x = 1/4 + a$;

Ti: позиции $8b$ (1), $I_c^v D1xx2yz$, координаты (x_1, y_1, z_1) , где $x_1 = -1/4 + (b - c)$, $y_1 = 1/2 + (b + c)$, $z_1 = 1/8 + d$;

O(1): позиции $8b'$ (1), $I_c^v D1xx2yz$, координаты (x_2, y_2, z_2) , где $x_2 = 1/2 + (e - f)$, $y_2 = 3/4 + (e + f)$, $z_2 = 1/8 + g$;

O(2): позиции $8b''$ (1), $I_c^v D1xx2yz$, координаты (x_3, y_3, z_3) , где $x_3 = (i - k)$, $y_3 = 3/4 + (i + k)$, $z_3 = 1/8 + m$.

Структурная формула тетрагональной шпинели – $Mg^{4a}Ti^{8b}_2O^{8b'}_2O^{8b''}_2$.

В экспериментальной работе [1] отмечается существование на нейтронограммах и рентгенограммах слабых сверхструктурных рефлексов. Их появление обусловлено, согласно нашим расчетам, упорядочением ионов кислорода ПСТ $32e$, в которой находятся атомы кислорода в исходной шпинели, в результате фазового перехода разбивается на две ПСТ с локальной симметрией $1(C_1)$ и одинаковыми кратностями. Это означает, что упорядочение кислорода происходит по типу 1:1. Упорядочение кислорода обуславливает образование двух типов октаэдров и двух типов тетраэдров, отличающихся различной геометри-

координат в кубической ячейке (x, y, z) по следующим уравнениям:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}_{P4_12_1} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{Fd\bar{3}m} + \begin{pmatrix} 1/4 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

В этом матричном уравнении учтено смещение системы координат вдоль оси x на $1/4$ (в долях параметра кубической элементарной ячейки шпинели) для того, чтобы согласовать теоретические координаты атомов в тетрагональной ячейке титанита магния с экспериментальными данными, полученными в работе [1]. При фазовом переходе $Fd\bar{3}m \rightarrow P4_12_1$ происходит преобразование решеточных комплексов $Fd\bar{3}m$ -фазы:

ей сорасположения двух типов атомов кислорода (при этом локальная симметрия ближайшего окружения титана и магния остается одной и той же – $2(C_2)$ и $1(C_1)$ соответственно).

Список литературы

- Schmidt M., Ratcliff W., Radaelli P.G., Refson K., Harrison N.M., Cheong S.W. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92, № 5. – P. 056402.
- Zhou H. D., Goodenough J. B. // Phys. Rev. – 2005. – Vol. 72. – P. 045118-1.
- Isobe M., Ueda Y. Y. // Phys. Soc. – Jap. 2002. – Vol. 71. – P.1848.
- Vasilieva A.N., Markina M.M., Isobe M., Ueda Y. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 300 – P. 375.
- Popovic' Z. V., Marzi G. De, Konstantinovic M. J., Cantarero A., Dohc'evic'-Mitrovic Z., Isobe M., Ueda Y. // Phys. Rev. – 2003. – Vol. 68. – P. 224302.
- Zhou J., Li G., Luo J.L., Ma Y. C., Wu Dan, Zhu B.P., Tang Z., Shi J., Wang N.L. // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 74. – P. 245102.
- Radaeli P.G. // New Journal of Physics. – 2005. – Vol. 7. – P.1.
- Khomskii D.I., Mizokawa T. // Condens. Mater. – 2004. – P. 1-4.
- Di Matteo S., Jackeli G., Lacroix C., Perkins N.B. // Phys. Rev. – 2004. – Vol. 93, №7. – P. 077208.

10. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62, Вып. 5. – С. 847.

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ
ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ
ФАЗЫ $MgTi_2O_4$**

¹Таланов В.М., ²Широков В.Б.,
¹Иванов В.В., ³М.В. Таланов

¹Южно-Российский государственный
технический университет
(Новочеркасский политехнический
институт);

²Южный научный центр Российской
академии наук;

³Южный федеральный университет,
e-mail:valtalanov@mail.ru

Оксиды со структурой шпинели $A[B_2]O_4$, содержащие атомы переходных элементов в октаэдрических узлах (В-атомы), характеризуются большим разнообразием физических свойств, среди которых сверхпроводимость, зарядовое упорядочение, экзотические типы упорядочения орбиталей, тяжелое фермионное поведение, необычные магнитные свойства в сильных магнитных полях. Во многих случаях эти уникальные физические свойства связаны со структурной особенностью шпинелей – трехмерной сетью тетраэдронов (так называемой пироклорной решеткой), образованных октаэдрическими В-катионами. Одно из соединений, в котором можно ожидать проявление необычных физических свойств, является титанит магния $MgTi_2O_4$. В этом веществе при температуре приблизительно 260 К происходит фазовый переход, сопровождающийся изменением типа проводимости, значительным уменьшением магнитной восприимчивости, перестройкой структуры: кубическая шпинель ($Fd\bar{3}m$) превращается в тетрагональную модификацию ($P4_12_12$ или $P4_32_12$) [1, 2]. Детальное структурное исследование показало, что в низкотемпературной фазе имеются чередующиеся короткие и длинные Ti–Ti связи, образующие спираль вдоль тетрагональной оси, при этом локализация и димеризация спинов происходит на коротких Ti–Ti связях [2].

В кубической шпинели соединенные своими вершинами Ti_4 -тетраэдры и изолированные MgO_4 -тетраэдры образуют в направлениях X, Y и Z два вида двойных спиралей с симметрией осей четвертого порядка 4_1 и 4_3 . Система спиралей, которые имеют общие структурные эле-

менты и за счет этого находятся в «зацеплении» друг с другом, формирует трехмерную связную сетку из Ti_4 -тетраэдронов. Пространственными «ячейками» этой сетки можно считать тетраэдр {333} и усеченный тетраэдр {366}, называемый лавесовским тетраэдром. Четыре грани лавесовского тетраэдра представляют собой конформационно искаженные гексагоны из тетраэдронов, стороны которого одинаковы и равны 3,008 Å.

В тетрагонально искаженной структуре шпинели система двойных спиралей из искаженных Ti_4 -тетраэдронов и изолированных моноклинно искаженных MgO_4 -тетраэдров сохраняется (рисунок, а–в). Однако, осевая симметрия двух видов спиралей – 4_1 и 2_1 , соответственно. Пространственная «ячейка» – искаженный лавесовский тетраэдр с идентичными «гексагональными» гранями. В лавесовском тетраэдре 18 ребер являются шестью ребрами шести тетраэдронов, геометрические центры которых образуют октаэдр, и двенадцатью ребрами четырех тетраэдронов, достраивающих его до супертетраэдра (рисунок 1, в). Стороны гексагонов неодинаковы и отличаются от соответствующего значения для кубической шпинели. Наряду с почти такими же связями Ti–Ti (3,007 Å и 3,014 Å) имеются существенно более длинные (3,157 Å) и более короткие связи (2,853 Å) (рисунок 1, г).

Самые короткие (к) и самые длинные (д) связи между атомами титана формируют два вида металлических пикоструктур – изолированных димеров Ti_2 , которые с помощью остальных двух типов промежуточных связей Ti–Ti (p_1 и p_2) связываются между собой и образуют в объеме тетрагональной ячейки трехмерную сетку.

Необходимо отметить, что конфигурации двух типов промежуточных связей существенно отличаются. Более короткие промежуточные связи (их длина 3,007 Å) образуют в направлении [001] тетрагональной ячейки систему одномерных металлических нитей – спиральные конфигурации, изолированные относительно друг друга и относительно димеров титан-титан (закон чередования связей в спирали ... $p_1 - p_1 - p_1 - p_1$...). Более длинные промежуточные связи Ti–Ti (их длина 3,014 Å) образуют две системы изолированных нитей, ориентированных попеременно во взаимно перпендикулярных направлениях [100] и [010] тетрагональной ячейки. Обе системы сеток из промежуточных связей (спиралевидная и линейная) имеют друг с другом и с изолированными димерами Ti_2 (2,853 Å) общие узлы и представляют собой трехмерную связанную сетку. Они как бы сшивают всю структуру в единое целое. Вдоль направлений типа [112]