

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

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ  
ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ  
ФАЗЫ  $MgTi_2O_4$**

<sup>1</sup>Таланов В.М., <sup>2</sup>Широков В.Б.,  
<sup>1</sup>Иванов В.В., <sup>3</sup>М.В. Таланов

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный  
технический университет  
(Новочеркасский политехнический  
институт);

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской  
академии наук;

<sup>3</sup>Южный 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.

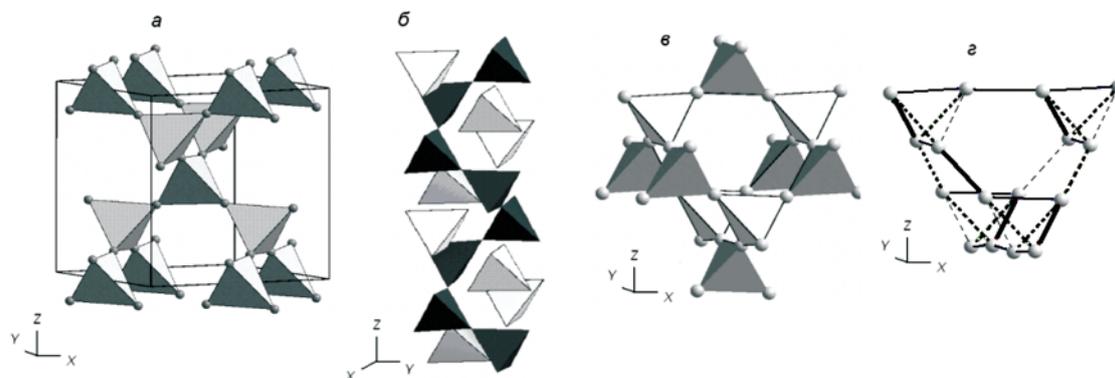
В тетрагонально искаженной структуре шпинели система двойных спиралей из искаженных  $Ti_4$ -тетраэдронов и изолированных моноклинно искаженных  $MgO_4$ -тетраэдров сохраняется (рисунок, а–в). Однако, осевая симметрия двух видов спиралей –  $4_1$  и  $2_1$ , соответственно. Пространственная «ячейка» – 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]

тетрагональной ячейки закон чередования связей ...-к-п<sub>1</sub>-д-п<sub>1</sub>-... Отметим, что спиралеподобные наноструктуры в направлении [001] тетрагональной ячейки образуются также и из двух видов димеров Ti<sub>2</sub>. Осевая симметрия этих спиралей – 2<sub>1</sub>. Закон чередования связей

в спирали ...-к-д-к-д-... Существование таких двух разновидностей спиралей при образовании низкосимметричных модификаций кристаллов из высокосимметричных является подтверждением компенсационного принципа, предложенного в работах [3, 4].



Тетраэдры Ti<sub>4</sub> в ячейке тетрагональной P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2-фазы титанида магния MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:

а – характер связанности тетраэдров друг с другом, б – двойные спирали из связанных между собой вершинами тетраэдров (черные) и изолированных MgO<sub>4</sub>-тетраэдров, в – лавесовский тетраэдр из шести ребер и четырех граней десяти тетраэдров, г – супертетраэдр из тетраэдров с указанием кратчайшей (сплошные жирные), двух промежуточных (штриховые и сплошные средние) и самой длинной связей Ti–Ti (штриховые тонкие линии)

#### Список литературы

1. Isobe M., Ueda Y.Y. // Phys. Soc. – Jap. 2002. – Vol. 71. – P.1848.
2. Schmidt M., Rattcliff W., Radaelli P.G., Refson K., Harrison N.M., Cheong S.W. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92, №5. – P. 056402.
3. Таланов В.М. // Кристаллография. – 1996. – Т. 44, №6. – С. 979.
4. Таланов В.М. // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 6. – С. 852.

### ОРБИТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

<sup>1</sup>Таланов В.М., <sup>2</sup>Широков В.Б.,  
<sup>1</sup>Иванов В.В., <sup>3</sup>М.В. Таланов

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный  
технический университет  
(Новочеркасский политехнический  
институт);

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской  
академии наук;

<sup>3</sup>Южный федеральный университет,  
e-mail:valtalanov@mail.ru

Предложено несколько подходов к описанию фазового перехода в MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и пониманию

происхождения спиновой димеризации и превращению металл-изолятор в этом веществе [1-6]. Все они исходят из того, что в кубической фазе ионы Ti<sup>3+</sup> находятся в центрах октаэдров кубической шпинели. 3d-уровни титана в октаэдрическом поле расщепляются на низкоэнергетический трижды вырожденный уровень t<sub>2g</sub>, который занимают орбитали d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub> и высокоэнергетический дважды вырожденный уровень e<sub>g</sub>, которому соответствуют орбитали d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> и d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>. Так как ион Ti<sup>3+</sup> имеет один d-электрон, то на t<sub>2g</sub> – уровне в высокосимметричной фазе равномерно заполнены все три орбитали d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>. Низкосимметричная структура содержит только одну позицию для Ti, что исключает возможность диспропорционирования заряда.

В тетрагональной фазе центр симметрии в позиции титана потерян, Ti сместился из центра TiO<sub>6</sub>-октаэдра, и шесть ближайших расстояний Ti–Ti стали неэквивалентными. По аналогии с VO<sub>2</sub> и фазами Магнели предполагается [1], что короткая связь в MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> связана со спиновыми димерами. Это предположение в дальнейшем было подтверждено вычислениями зонной структуры в [1]. Эти вычисления подтвердили, что только xz и yz орбитали упорядочиваются в тетрагональной структуре, в то время как 3d<sub>xy</sub>-состояния соответствуют более высокой энергии. Эти результаты вытекают из особенностей кристаллической структуры (короткие