

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.

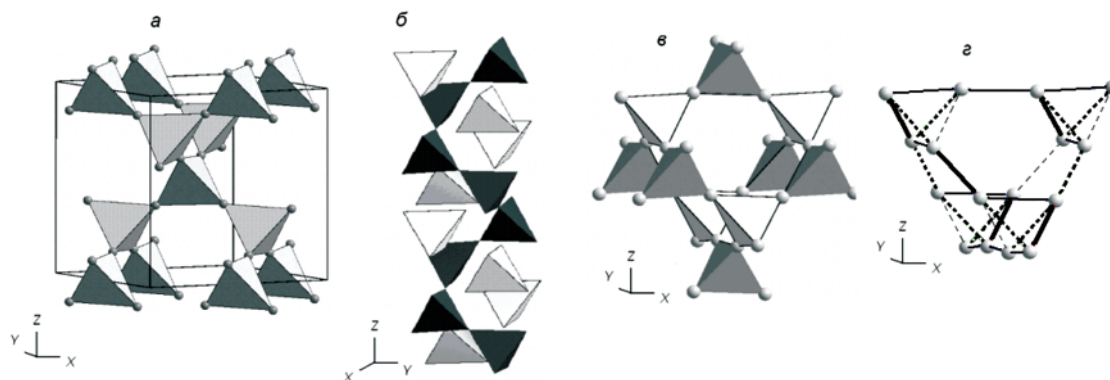
В тетрагонально искаженной структуре шпинели система двойных спиралей из искаженных Ti_4 -тетраэдронов и изолированных моноклинно искаженных MgO_4 -тетраэдров сохраняется (рисунок, а–в). Однако, осевая симметрия двух видов спиралей – 4_1 и 2_1 , соответственно. Пространственная «ячейка» – искаженный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

тетрагональной ячейки закон чередования связей ...-к-п₁-д-п₁-... Отметим, что спиралеподобные наноструктуры в направлении [001] тетрагональной ячейки образуются также и из двух видов димеров Ti₂. Осевая симметрия этих спиралей – 2₁. 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 Ti₄ в ячейке тетрагональной P4₁2₁2-фазы титанида магния MgTi₂O₄:

а – характер связанности тетраэдров друг с другом, б – двойные спирали из связанных между собой вершинами тетраэдров (черные) и изолированных MgO₄-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., Rattliff 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 MgTi₂O₄

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

Предложено несколько подходов к описанию фазового перехода в MgTi₂O₄ и пониманию

происхождения спиновой димеризации и превращению металл-изолятор в этом веществе [1-6]. Все они исходят из того, что в кубической фазе ионы Ti³⁺ находятся в центрах октаэдров кубической шпинели. 3d-уровни титана в октаэдрическом поле расщепляются на низкоэнергетический трижды вырожденный уровень t_{2g}, который занимают орбитали d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} и высокоэнергетический дважды вырожденный уровень e_g, которому соответствуют орбитали d_{3z²-r²} и d_{x²-y²}. Так как ион Ti³⁺ имеет один d-электрон, то на t_{2g} – уровне в высокосимметричной фазе равномерно заполнены все три орбитали d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}. 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 TiO₆-октаэдра, и шесть ближайших расстояний Ti–Ti стали неэквивалентными. По аналогии с VO₂ и фазами Магнели предполагается [1], что короткая связь в MgTi₂O₄ 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_{xy}-состояния соответствуют более высокой энергии. Эти результаты вытекают из особенностей кристаллической структуры (короткие