

04,11

Статистическая теория орбитальных упорядочений в перовскитах на основе трехминимумной двухподрешеточной модели

© М.П. Ивлиев, В.П. Сахненко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ivlievmp@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2016 г.)

Установленное для ряда перовскитов (LaMnO_3 , KCrF_3 и др.), содержащих ян-теллеровские катионы, существование в высокотемпературной кубической фазе тетрагонально искаженных октаэдров и проведенные нами оценки позволяют рассмотреть наблюдаемые орбитальные упорядочения как фазовые переходы порядок-беспорядок. На основе трехминимумной двухподрешеточной модели определены условия возникновения ферро- и антиферродисторсионных фазовых состояний, описываемых параметрами порядка, относящимися к векторам $\mathbf{k} = 0$ и $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$ обратной решетки. Показано, что модель применима для описания фазовых переходов в некоторых ионно-молекулярных кристаллах.

Работа выполнена при поддержке гранта ЮФУ № 213.01-2014/011-ВГ.

1. Введение

Кристаллы, содержащие катионы с орбитально вырожденным основным состоянием, обладают рядом уникальных физических свойств [1–3]. Важную роль в формировании таких свойств играет возникновение коллективного орбитального упорядочения в подсистеме анионных полиэдров (октаэдров, тетраэдров), искаженных вследствие эффекта Яна–Теллера. Тип орбитального упорядочения во многом определяет структурный мотив, магнитную структуру, упругие свойства [4–6], электропроводность [7].

В перовскитах RbCuF_3 , KCuF_3 , KCrF_3 , MnF_3 , LaMnO_3 , BiMnO_3 катионы Cu^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{3+} расположены в центре анионных октаэдров. Их электронные конфигурации — d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+} — $t_{2g}^3 e_g^1$) и d^9 (Cu^{2+} — $t_{2g}^6 e_g^3$), при этом уровень e_g вырожден. Снятие вырождения осуществляется посредством деформации октаэдра (эффект Яна–Теллера). При растяжении октаэдра вдоль одной из осей C_4 , например вдоль оси z , энергия орбитали d_{z^2} ($d_{2z^2-x^2-y^2}$) уменьшается, а энергия орбитали $d_{x^2-y^2}$ увеличивается. Это приводит к стабилизации орбитали d_{z^2} (при сжатии будет стабилизироваться орбиталь $d_{x^2-y^2}$). Для упомянутых ян-теллеровских (ЯТ) катионов деформации оказываются довольно значительными [8]. В перовскитах с такими „сильно деформируемыми“ ЯТ-катионами в большинстве случаев возникают упорядочения антиферродисторсионного типа. При этом основной структурный мотив формируется именно орбитальным упорядочением, несмотря на наличие или появление в ряде случаев упорядочений другого типа: ротационных, магнитных и т. п.

Так, в кристаллах RbCuF_3 , KCrF_3 наблюдается фазовый переход (ФП) из кубической (пространственная группа O_h^1 ($Pm\bar{3}m$), $Z = 1$) в тетрагональную антиферродисторсионно упорядоченную фазу (пр. гр. D_{4h}^{18} ($I4/mcm$), $Z = 4$) [9,10]. В кристалле KCuF_3 сосуще-

ствуют две структурные модификации. Это антиферродисторсионно упорядоченные тетрагональные фазы с симметрией D_{4h}^{18} и (реже) D_{4h}^5 ($P4/mbm$, $Z = 2$) [11].

В кристалле MnF_3 орбитальное упорядочение типа D_{4h}^{18} возникает из кубической фазы (пр. гр. O_h^1) совместно с ротационным (смятие, tilt), при этом формируется моноклинная фаза (пр. гр. C_{2h}^6 ($C2/c$), $Z = 4$) [12,13]. В перовскитах LaMnO_3 и BiMnO_3 параметры порядка, характеризующие орбитальные упорядочения типа D_{4h}^5 и D_{4h}^{18} , возникают как „несобственные“ в ротационно искаженных фазах (пр. гр. D_{2h}^{16} ($Pmna$), $Z = 4$ для LaMnO_3 [14] и C_{2h}^6 ($C2/c$), $Z = 4$ для BiMnO_3 [15]). При изосимметричном ФП основной структурный мотив этих соединений переформируется. После перехода он формируется орбитальным упорядочением, а не ротационным.

Экспериментальные исследования перовскитов свидетельствуют о том, что устойчивые искажения октаэдров с ЯТ-катионами существуют при значительно более высоких температурах, чем температуры возникновения дальнего порядка [16–18]. Это позволяет рассмотреть соответствующие ФП как упорядочение в системе тетрагонально искаженных октаэдров, которые в симметричной фазе имеют три равноправные ориентации вдоль направлений [001] кубической решетки. При этом упорядочение трактуется как перераспределение вероятности ориентаций по трем кристаллографически эквивалентным позициям (КЭП) [5,19].

Орбитально упорядоченные фазы с симметрией D_{4h}^1 ($P4/mmm$, $Z = 1$), D_{4h}^{18} ($I4/mcm$, $Z = 4$) и D_{4h}^5 ($P4/mbm$, $Z = 2$) индуцированы параметрами порядка (ПП), преобразующимися по неприводимым представлениям $\Gamma_3^+(\mathbf{k} = 0)$, $R_3^+(\mathbf{k} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3))$ и $M_2^+(\mathbf{k} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2))$ (\mathbf{b}_i — базисные векторы обратной решетки) пространственной группы O_h^1 ($Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) [20] соответственно. Наиболее распространенными являются упорядочения ферродисторсионного типа

($\mathbf{k} = 0$) и упорядочения антиферродисторсионного типа с $\mathbf{k} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$. Всю совокупность упорядочений с $\mathbf{k} = 0$ и $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$ можно рассмотреть в рамках единого подхода на основе трехминимумной двухподрешеточной модели. В настоящей работе ограничимся статистико-термодинамическим исследованием этой модели. Условия совместного появления фаз с симметрией D_{4h}^5 и D_{4h}^{18} анализировались на основе трехминимумной восьмиподрешеточной модели в [21].

Обычно статистико-термодинамические свойства многоминимумных моделей исследуются на основе приближения среднего поля. В частности, такой подход использовался при исследовании на базе трехминимумной модели ФП в шпинелях [4,22], перовскитах [19,23] и других соединениях [24]. В [25] исследовались некоторые ФП описываемые трехминимумной двухподрешеточной моделью Поттса. В большинстве случаев основное внимание уделялось анализу ФП в конкретных соединениях и подбору параметров модели, позволяющих получить наблюдаемые температуры ФП.

Трехминимумная двухподрешеточная модель „реализуется“ во многих соединениях, существенно различающихся и по составу, и по типу упорядочивающихся частиц. Поэтому для описания на ее основе столь разнородных систем необходимо знать статистико-термодинамические свойства модели в широких интервалах термодинамических и модельных параметров, что и является основной целью настоящей работы.

2. Описание модели

В качестве модельной системы рассматривается кристалл, имеющий простую кубическую решетку с симметрией O_h^1 , в узлах которой расположены ЯТ-катионы. Позиции узлов фиксированы. В симметричной фазе орбитали типа d_{z^2} ЯТ-катиона равновероятно ориентированы вдоль одного из трех направлений типа [001].

Введем функции n_i ($i = 1, 2, 3$), характеризующие вероятности ориентации орбитали катиона вдоль направления i (другими словами, вероятности заполнения i -й КЭП). Фазовый переход связывается с изменением соотношения между этими вероятностями при изменении термодинамических параметров. Ограничиваясь исследованием ориентационных упорядочений ферро- и антиферродисторсионного типа, относящихся к векторам $\mathbf{k} = 0$ и $\mathbf{k} = 1/2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, кристалл можно представить в виде двух одинаковых, взаимопроникающих, по-разному упорядоченных подрешеток, узлы которых чередуются по трем направлениям типа [001].

Функции n_i можно представить в виде

$$\begin{aligned} n_{1(I,II)} &= \frac{1}{3} \left(1 + \frac{2\eta_1}{\sqrt{6}} \pm \frac{2\tau_1}{\sqrt{6}} \right), \\ n_{2(I,II)} &= \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\eta_1}{\sqrt{6}} + \frac{\eta_2}{\sqrt{2}} \pm \left(-\frac{\tau_1}{\sqrt{6}} + \frac{\tau_2}{\sqrt{2}} \right) \right), \\ n_{3(I,II)} &= \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\eta_1}{\sqrt{6}} + \frac{\eta_2}{\sqrt{2}} \pm \left(-\frac{\tau_1}{\sqrt{6}} - \frac{\tau_2}{\sqrt{2}} \right) \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где I, II — номер подрешетки, $i = 1, 2, 3$ — номер КЭП.

В столбце \pm знак „плюс“ соответствует первой подрешетке, а знак „минус“ — второй. Функции η и τ выполняют роль параметров порядка, η преобразуется по представлению Γ_3^+ ($\mathbf{k} = 0$), а τ — по R_3^+ ($\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$). По трансформационным свойствам ПП η совпадает с двухкомпонентным тензором однородных одноосных деформаций: $\eta_1 \sim 2u_{zz} - u_{yy} - u_{xx}$, $\eta_2 \sim u_{yy} - u_{xx}$. Из (1) видно, что ПП τ характеризует разницу, а ПП η — однородную составляющую в упорядочении подрешеток.

В этом случае неравновесный термодинамический потенциал (ТП) в расчете на одну частицу каждой из подрешеток трехминимумной двухподрешеточной модели в приближении Горского–Брэгга–Вильямса [26,27] имеет вид

$$F = \frac{A}{3} \sum_{i=1,2} \tau_i^2 + \frac{B}{3} \sum_{j=1,2} \eta_j^2 + T \sum_{L=I,II} \sum_{i=1}^3 n_{i,L} \ln n_{i,L}. \quad (2)$$

Константы A и B при таком рассмотрении характеризуют взаимодействие между частицами (как прямое, так и косвенное) через подсистему анионов, позиции которых не фиксированы. Эти константы выступают в качестве феноменологических параметров теории.

3. Фазовые состояния трехминимумной двухподрешеточной модели

Равновесные значения ПП η и τ можно найти, решив систему уравнений состояния

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_i} = 0 \quad (i = 1, 2), \quad (3)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \tau_j} = 0 \quad (j = 1, 2) \quad (4)$$

и выбрав то решение, которому соответствует абсолютный минимум F при заданных значениях A , B и T .

Из соображений симметрии система уравнений состояния может иметь помимо симметричного $|\eta| = |\tau| = 0$ (пр. гр. $O_h^1(Pm3m)$, $Z = 1$) два набора решений. Первый возникает вследствие конденсации ПП η и характеризуется вектором обратной решетки $\mathbf{k} = 0$, второй — ПП τ с $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$. В первый набор входят два решения типа $\eta_1, \eta_2 = 0$ (пр. гр. $D_{4h}^1(P4/mmm)$, $Z = 1$) и η_1, η_2 (пр. гр. $D_{2h}^1(Pmmm)$, $Z = 1$), описывающие сегнетоэластические фазы с упорядочением ферродисторсионного типа. Во второй набор входят три решения типа $\eta_1, \eta_2 = 0, \tau_1 = 0, \tau_2$ (пр. гр. $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$, $Z = 4$), $\eta_1, \eta_2 = 0, \tau_1, \tau_2 = 0$ (пр. гр. $D_{4h}^{17}(I4/mmm)$, $Z = 4$) и $\eta_1, \eta_2, \tau_1, \tau_2$ (пр. гр. $D_{4h}^{23}(Fmmm)$, $Z = 4$), описывающие несобственно сегнетоэластические фазы с упорядочением антиферродисторсионного типа.

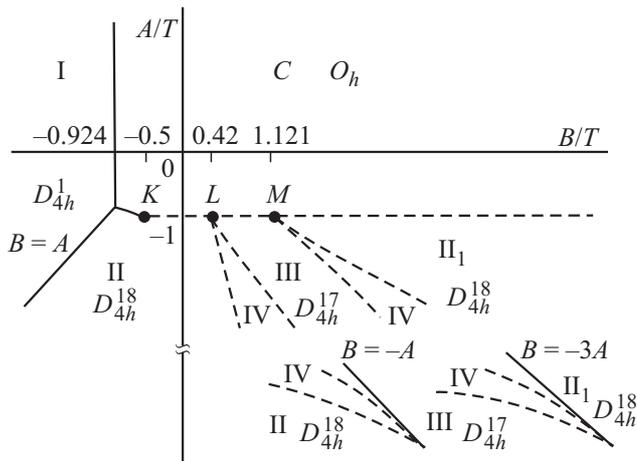


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний, описываемая ТП (2). Сплошными линиями обозначены линии фазовых переходов первого рода, штриховыми — второго рода. Линии $B = -A$ и $B = -3A$ — асимптоты, к которым сходятся межфазные границы при $T \rightarrow 0$.

Диаграмма фазовых состояний (ФС), описываемая ТП (2), изображена на рис. 1. Симметричная фаза (фаза C) устойчива в области $A/T \geq -1$, $B/T \geq -1$. Фаза I — $\eta_1 > 0$, $\eta_2 = |\tau| = 0$ ($n_{1,I} = n_{1,II}$, $n_{2,I} = n_{2,II} = n_{3,I} = n_{3,II}$) — является ферродисторсионно упорядоченной (сегнетоэластической) фазой (пр. гр. D_{4h}^1). Она граничит с симметричной по линии ФП первого рода. На этой границе ПП η_1 испытывает „скачок“ от нуля до $\sqrt{6}/2$. Род перехода и знак ПП однозначно определяются наличием в разложении ТП (2) в ряд по степеням ПП η ($|\tau| = 0$) кубического инварианта $\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2$ с отрицательным численным коэффициентом.

При $|\tau| = 0$ система уравнений (3), (4) может иметь только два решения: устойчивое ($\eta_1 > 0$) и неустойчивое ($\eta_1 < 0$). Решение $(\eta_1, 0, 0, \tau_2)$ ответвляется от неустойчивого решения $(\eta_1 < 0, 0, 0, 0)$, поэтому появившаяся фаза II ($n_{1,I} = n_{1,II}$, $n_{2,I} = n_{3,II}$, $n_{3,I} = n_{2,II}$), описываемая решением $(\eta_1 < 0, 0, 0, \tau_2)$, также неустойчива, ее ТП больше ТП фазы I. Эти фазы различаются взаимной ориентацией подрешеток. В фазе I частицы обеих подрешеток ориентированы параллельно, а в фазе II — ортогонально друг другу. Термодинамические потенциалы фаз I и II сравниваются на линии $B = A$, $A < 0$.

В области $A < 0$, $A < B$ критическим является ПП τ . Конденсация τ приведет к мультипликации ячейки и появлению двух по-разному упорядоченных подрешеток. В этой области термодинамический потенциал фазы II будет меньше, чем термодинамический потенциал фазы I.

Вблизи границы с симметричной фазой, в области, где фазовый переход по ПП τ является переходом второго рода, ТП (2) можно разложить в ряд по η и τ [28]. Поскольку $\Gamma_3^+ \in (R_3^+)^2$, ПП η будет появляться как вторичный при появлении ПП τ . Из уравнения (3)

получаем

$$f_1 = \frac{1}{6b}(3t_1^2 - t_2^2) + \dots, \quad f_2 = -\frac{1}{b}t_1t_2 + \dots, \quad (5)$$

где

$$b = \frac{B}{T} + 1, \quad f_1 = \frac{\eta_1}{\sqrt{6}}, \quad f_2 = \frac{\eta_2}{\sqrt{2}},$$

$$t_1 = \frac{\tau_1}{\sqrt{6}}, \quad t_2 = \frac{\tau_2}{\sqrt{2}}. \quad (5a)$$

Подставив в ТП (2), который представлен в виде ряда по степеням ПП η и τ , параметры f и t из (5a), а вместо f выражения из (5), переходим к эффективному ТП, зависящему только от t :

$$\frac{3F_{\text{eff}}}{T} = 2\alpha_1(3t_1^2 + t_2^2) + \alpha_2(3t_1^2 + t_2^2)^2$$

$$+ \beta_1(t_1^3 - t_1t_2^2)^2 + \alpha_3(3t_1^2 + t_2^2)^3 + \dots$$

$$+ \delta_{12}(3t_1^2 + t_2^2)(t_1^3 - t_1t_2^2)^2 + \beta_2(t_1^3 - t_1t_2^2)^4 + \dots, \quad (6)$$

где

$$\alpha_1 = \frac{A}{T} + 1, \quad \alpha_2 = \frac{1}{3}\left(1 - \frac{1}{2b}\right), \quad \beta_1 = \frac{4}{5} - \frac{3}{b} + \frac{3}{b^2} - \frac{1}{2b^3},$$

$$\alpha_3 = \frac{2}{15} - \frac{1}{6b} + \frac{1}{18b^2}, \quad \delta_{12} = \frac{8}{7} - \frac{6}{b} + \frac{10}{b^2} - \frac{6}{b^3} + \frac{1}{b^4},$$

$$\beta_2 = \frac{8}{11} - \frac{39}{5b} + \frac{33}{b^2} - \frac{285}{4b^3} + \frac{339}{4b^4} - \frac{225}{4b^5}$$

$$+ \frac{104}{5b^6} - \frac{9}{19b^7} + \frac{9}{16b^8} - \frac{1}{32b^9}.$$

Действительно, в области $\alpha_2 \geq 0$ ($b \geq 0.5$, $B/T \geq -0.5$) на линии $\alpha_1 = 0$ ($A/T_c = -1$) имеет место ФП второго рода, обусловленный конденсацией ПП τ . $T_c = -A$ — температура потери устойчивости симметричной фазы относительно появления ПП τ , аналог температуры Кюри–Вейсса в сегнетоэлектриках. В области $\alpha_2 \leq 0$ ($b \leq 0.5$, $B/T \leq -0.5$) вблизи линии $\alpha_1 = 0$ имеет место ФП первого рода из симметричной фазы C в фазу II. При $b = 0.5$ коэффициенты α_3 и β_1 — положительны, поэтому точка K с координатами $B/T = -0.5$, $A/T = -1$ — трикритическая точка, в которой линия ФП первого рода из фазы C превращается в линию ФП второго рода. Экстремумы (6) по τ типа $(\tau_1, 0)$ и $(0, \tau_2)$ описывают два типа тетрагональных фаз с симметрией D_{4h}^{17} ($I4/mmm$, $Z = 4$) и D_{4h}^{18} соответственно. Вторичные ПП η_i определяются соотношениями (5). Фаза II — $\tau_2 \neq 0$, $\eta_1 < 0$, $\tau_1 = \eta_2 = 0$ (пр. гр. D_{4h}^{18}) — появляется при $\beta_1 > 0$, фаза III — $\tau_1 \neq 0$, $\eta_1 > 0$, $\eta_2 = \tau_2 = 0$ — имеет место при $\beta_1 < 0$. Фаза III (пр. гр. D_{4h}^{17}) характеризуется следующим набором функций $n_{i,L}$: $n_{1,I}$, $n_{2,I} = n_{3,I}$, $n_{1,II}$, $n_{2,II} = n_{3,II}$. Анализ зависимости β_1 от b показывает, что на линии ФП второго рода — $\alpha_1 = 0$ ($\alpha_2 \geq 0$) — коэффициент β_1 может 2 раза менять знак: при $B/T = 0.422$ ($b = 1.422$)

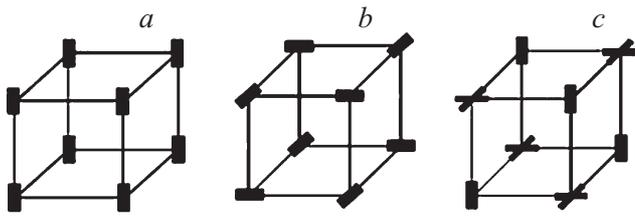


Рис. 2. Упорядочения, соответствующие фазам I (a), II (b), и III (c).

и $B/T = 1.121$ ($b = 2.121$). Это означает, что рассматриваемая модель допускает существование двух мультикритических N -фазных точек L и M с координатами $B/T = 0.422$ и 1.121 ($A/T = -1$). Следствием этого является наличие очень близких по структуре и свойствам фаз (фаз II и Π_1) при существенно различных термодинамических условиях, что, в частности, свидетельствует о возможности так называемого „возврата в фазу“.

Вид диаграммы фазовых состояний в окрестности мультикритических N -фазных точек L и M можно определить, используя результаты, полученные в феноменологической теории ФП [29]. Условием того, что в окрестности точки $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = 0$ между фазами II ($0, \tau_2$) и III ($\tau_1, 0$) появится устойчивая фаза IV (τ_1, τ_2), является $4\alpha_2\beta_2 - \delta_{12}^2 > 0$. В рассматриваемом случае это соотношение выполняется и в точке L , и в точке M . Поэтому точки M и L четырехфазные, в них соприкасаются четыре фазы: кубическая, две тетрагональные — фаза III ($\tau_1, 0$), D_{4h}^{17} и фаза II (или Π_1) ($0, \tau_2$), D_{4h}^{18} , а также ромбическая фаза IV (τ_1, τ_2), D_{2h}^{23} .

В области низких температур границы между фазами II–IV, IV–III и III–IV, IV– Π_1 асимптотически сходятся к двум разным линиям: $B = -A$ и $B = -3A$. Фаза IV граничит с фазами II, III и Π_1 по линиям ФП второго рода. На диаграмме расположение границ фаз II–IV, IV–III и IV–III, IV– Π_1 показано схематично. Согласно численным расчетам, область существования фазы IV очень узкая как между фазами II и III, так и между фазами III и Π_1 .

Упорядочения, соответствующие фазовым состояниям I, II и III, показаны на рис. 2. Локальная симметрия узла во всех трех случаях различна. В первом (рис. 2, a) — это тетрагональная симметрия, во втором (рис. 2, b) — ромбическая, в третьем (рис. 2, c) — в обеих подрешетках тетрагональная, но во второй — полученная посредством статистического усреднения. Структуры фаз Π_1 и II с симметрией D_{4h}^{18} аналогичны. Обе фазы возникают из симметричной при ФП второго рода. Основное отличие состоит в том, что при низких температурах (условно $T \rightarrow 0$) фаза II упорядочивается полностью: $n_{1,1} = n_{1,2} \rightarrow 0$, $n_{3,1} = n_{2,2} \rightarrow 0$, $n_{2,1} = n_{3,2} \rightarrow 1$ (рис. 2, b), а в фазе Π_1 ($n_{1,1} \rightarrow \nu > 0$, $n_{2,1} \rightarrow 1 - \nu < 1$, $n_{3,1} \rightarrow 0$, где $\nu \approx (A + B)/(A + 3B)$) в обеих подрешетках появляется небольшая z -компонента, которая сохраняется и при $T \rightarrow 0$.

В рассматриваемом случае область $T \sim 0$ — это область низких температур, в которой ПП достигает насыщения.

4. Обсуждение

Процесс формирования ФС можно представить следующим образом. В области $B < A$ ($B < 0$) взаимодействия внутри подрешеток и между ними ориентируют частицы обеих подрешеток в одном направлении (фаза I, рис. 2, a). Поэтому в деформируемых решетках в случае если октаэдр (или частица) вытянута, то фаза I также вытянута ($c/a > 1$), а если сжата, то и фаза I сжата ($c/a < 1$).

В области $A \lesssim B < 0$ взаимодействие внутри подрешеток ориентирует частицы параллельно друг другу, а взаимодействие между подрешетками ориентирует их частицы ортогонально (рис. 2, b). На линии $B = A$ ($A < 0$) энергии взаимодействия при параллельной и ортогональной ориентации частиц подрешеток оказываются одинаковыми (т.е. взаимодействие между подрешетками становится равным нулю). На этом сечении ориентация подрешеток меняется, и происходит ФП первого рода между фазами I и II. Несмотря на то что группа D_{4h}^{18} является подгруппой D_{4h}^{17} , переход на линии $A = B$, $A < 0$ может быть только переходом первого рода, так как фаза II возникает не из фазы I, а из другого (метастабильного) ФС, т.е. фазы I и II различаются своей „генеалогией“. В деформируемой решетке при переходе „растянутая“ ($c/a > 1$) фаза I трансформируется в „сжатую“ ($c/a < 1$) фазу II и, наоборот, „сжатая“ фаза I трансформируется в „растянутую“ фазу II.

В области $A < B \leq -A$ ($A < 0$) упорядочения подрешеток ориентированы ортогонально друг другу (рис. 2, b). На линии $B = -A$ ($A < 0$) фаза II через промежуточную фазу IV трансформируется в фазу III. Это превращение обусловлено изменением ориентации частиц внутри одной из подрешеток. В области $-A < B < -3A$ ($A < 0$) частицы первой подрешетки остаются ориентированными одинаково, а частицы второй подрешетки ориентируются с равной вероятностью вдоль двух направлений, ортогональных ориентации первой подрешетки (рис. 2, c). В области $B > -3A$ ($A < 0$) реализуется фаза Π_1 . В этой фазе при низких температурах в плоскостях, параллельных оси C_4 (рис. 2, b), имеется некоторый остаточный двумерный беспорядок в упорядочении орбиталей, что может несколько изменить магнитные и электрические свойства этой фазы по сравнению со свойствами фазы II.

Подобная модель в приближении взаимодействия ближайших соседей, т.е. на сечении $B = -A$ ($A < 0$), анализировалась численными методами в работе [25]. Было показано, что на этом сечении имеет место ФП второго рода из кубической в тетрагональную фазу III. Учет взаимодействия с однородными деформациями позволил авторам несколько расширить исследуемую область

$B < -A$. Полученная в [25] фазовая диаграмма, содержащая трикритическую и одну из мультикритических N -фазных точек, а также сечение $B = -A$ ($A < 0$), совпадает с соответствующей частью диаграммы ФС (рис. 1).

Трехминимумная двухподрешеточная модель также может быть использована для исследования и описания ФП в ионно-молекулярных кристаллах. В кубической фазе кристаллов надперекисей AO_2 ($A = K, Rb, Cs$), азидов A_1N_3 ($A_1 = Tl, Rb, Cs$) и дигидрофторида цезия $CsHF_2$ анионы O_2^- , а также линейные трехатомные анионы N_3^- , HF_2^- имеют три направления ориентации типа $[001]$ [24,30,31]. При понижении температуры во всех этих соединениях наблюдаются ФП из кубической в тетрагональные фазы. В CsO_2 и KO_2 , RbO_2 это переходы $O_h^1(Pm3m) - D_{4h}^1(P4/mmm)$ и $O_h^5(Fm3m) - D_{4h}^{17}(I4/mmm)$ соответственно. В обоих случаях реализуется упорядочение ферродисторсионного типа (ФС I) (рис. 2, а), характеризуемое вектором обратной решетки $\mathbf{k} = 0$. Оно возникает при ФП первого рода из кубической фазы O_h . В азидах и дигидрофториде цезия имеет место переход из кубической $Pm3m$ ($Z = 1$) в антиферродисторсионно упорядоченную фазу симметрии $I4/mcm$ ($Z = 4$) (рис. 2, б). В кристаллах $CsHF_2$ и CsN_3 это ФП первого рода.

Описание орбитального упорядочения как ФП типа порядок–беспорядок опирается на предположение о том, что в симметричной фазе формируется ансамбль искаженных анионных октаэдров. Оценим, насколько такие представления могут быть общими для всей совокупности перовскитов, содержащих ЯТ-катионы. Запишем энергию одиночного тетрагонально искаженного вследствие снятия электронного вырождения октаэдра в кубической решетке перовскита

$$U = \delta(x_0 - z_0) + 4k_B \left(\frac{a}{2} - x_0 \right)^2 + 2k_B \left(\frac{a}{2} - z_0 \right)^2. \quad (7)$$

Первый член представляет понижение электронной энергии при расщеплении e_g -уровня катиона B , второй и третий описывают упругую энергию искаженного октаэдра. В этом выражении z_0 и x_0 — расстояния между центральным катионом B и анионом соответственно вдоль тетрагональной оси и в плоскости, ортогональной этой оси, a — параметр неискаженной кубической ячейки, k_B — „константа упругости“ катион-анионной связи. Минимизируя U по z_0 и x_0 , получаем

$$x_0 = \frac{a}{2} - \frac{\delta}{8k_B}, \quad z_0 = \frac{a}{2} + \frac{\delta}{4k_B}.$$

Мы имеем возможность оценить константу δ по отношению $z_0 - x_0 = 3\delta/8k_B$, воспользовавшись экспериментальными данными для z_0 и x_0 : в $LaMnO_3$ $z_0 = 2.13 \text{ \AA}$, $x_0 = 1.92 \text{ \AA}$ [17], в $KCrF_3$ $z_0 = 2.28 \text{ \AA}$, $x_0 = 1.98 \text{ \AA}$ [18]. Для k_B в работах [32,33], посвященных вычислению параметров решетки, было принято $k_B \approx \gamma n_B$, где n_B — валентность катиона B . Используя данные по объемной сжимаемости оксидов семейства

перовскитов, собранные в [34], получаем усредненное значение $\gamma \approx 70 \text{ N/m}$ и значения $\delta \approx 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ для $LaMnO_3$ и $\delta \approx 1.1 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ для $KCrF_3$. Это позволяет определить с помощью (7) изменение энергии U_1 , отнесенное к одной частице октаэдра, обусловленное деформацией октаэдра. Для $LaMnO_3$ $U_1 \approx -0.2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, для $KCrF_3$ $U_1 \approx -0.23 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Отсюда следует, что при температурах ниже $1.45 \cdot 10^3 \text{ K}$ ($LaMnO_3$) и $1.67 \cdot 10^3 \text{ K}$ ($KCrF_3$) можно ожидать стабильного существования деформированных октаэдров и в других перовскитах с ЯТ-катионами и применимости рассмотренной статистической модели для описания орбитального упорядочения.

Для описания всей совокупности антиферродисторсионных ФС, возможных по симметрии, необходимы лишь две силовые константы: A и B (2). Эти константы характеризуют взаимодействия как внутри подрешеток, так и между ними. Приближению, в котором учитывается взаимодействие ближайших соседей, соответствует термодинамический путь вдоль луча $A = -B$ ($A < 0$). В этом случае будет иметь место ФП второго рода из кубической в тетрагональную фазу III. Однако в рассматриваемых кристаллах наблюдается ФП первого рода между фазами C и II. Из рис. 1 следует, что для этого необходимо выполнение соотношения $A < B < 0.5A$, $A < 0$.

Учет взаимодействия ПП с однородными одноосными деформациями приводит к перенормировке в сторону уменьшения константы B , что дало возможность в рамках приближения взаимодействия ближайших соседей описать и ФП из кубической в тетрагональную фазу II [25]. Специфика рассматриваемых соединений в том, что октаэдры заметно деформированы даже в кубической фазе. Поэтому важную роль при формировании упорядоченных фазовых состояний играют значительные по величине локальные деформации. Именно они во многом определяют и величину однородных деформаций.

Учет локальных деформаций приводит к перенормировке константы A и косвенным образом (через однородные деформации) к перенормировке константы B . Согласно приближенным оценкам, величины перенормировки (в сторону уменьшения) констант B и A пропорциональны друг другу, но вторая приблизительно на 20% больше первой. Это означает, что для систем, в которых основным является упругое взаимодействие деформированных октаэдров с ближайшими соседями, будет иметь место соотношение $A \lesssim B < 0$, $|B| > 0.5|A|$. Поэтому, согласно данным рис. 1, при понижении температуры будет происходить ФП первого рода из фазы C в фазу II. Для таких систем наиболее предпочтительным является упорядочение антиферродисторсионного (антиферроорбитального) типа, возникающее при ФП первого рода. Это также объясняет отсутствие во всех упомянутых соединениях фаз III и IV. То же самое имеет место и в обсуждаемых ионно-молекулярных кристаллах, поскольку в них локальные деформации

также велики и имеет место сильное взаимодействие с ближайшими соседями.

Таким образом, по-видимому, одной из основных причин того, что в рассматриваемых соединениях часто наблюдается именно антиферродисторсионное упорядочение типа ФС II [5,24,35], является наличие локально деформированных октаэдров, а также сильного упругого (через деформации связей) взаимодействия с ближайшими соседями в подсистеме ЯТ-катионов.

5. Заключение

В рассматриваемых соединениях тетрагонально искаженные вследствие эффекта Яна–Теллера анионные октаэдры могут появиться в симметричной кубической фазе при температурах, значительно превышающих температуры возникновения дальнего порядка. Поэтому появление упорядочений в подсистеме орбитально деформированных октаэдров действительно можно трактовать как переходы типа порядок–беспорядок, обусловленные их ориентационным упорядочением вдоль трех направлений. Анализ и описание таких ФП, характеризуемых $\mathbf{k} = 0$ и $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$, выполнены на основе трехминимумной двухподрешеточной модели.

Диаграмма фазовых состояний этой модели построена на всей фазовой плоскости, т.е. известны фазовые состояния при любых соотношениях между параметрами модели и термодинамическими параметрами. Это дает возможность получить представление о ФС и статистико-термодинамических свойствах соединений, которые существенно отличаются друг от друга, а также проследить, как меняются характеристики системы при движении вдоль различных термодинамических путей. Учет локальных деформаций и деформируемости решетки (в первом приближении) приводит к перенормировке модельных констант A и B , при этом общий вид диаграммы не меняется.

Полученная диаграмма является базовой для любых соединений, которые могут описываться трехминимумной двухподрешеточной моделью. В таких соединениях могут возникнуть четыре типа упорядоченных фаз, одна из которых является собственно сегнетоэластической (упорядочение ферродисторсионного типа, характеризуемое $\mathbf{k} = 0$), а остальные три — фазы антиферродисторсионного типа, характеризуемые $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$. Из сопоставления полученных результатов с данными структурных исследований ФП, обусловленных орбитальными упорядочениями в перовскитах и линейных анионов в ионно-молекулярных кристаллах, следует, что на основе этой модели можно описать весь набор возникающих упорядочений.

Список литературы

- [1] Y. Tokura, N. Nagaosa. *Science* **288**, 462 (2000).
 [2] Ю.А. Изюмов, Я.Н. Скрябин. *УФН* **171**, 121 (2001).

- [3] J.B. Goodenough. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 1 (1998).
 [4] M. Kataoka, J. Kanamory. *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 113 (1972).
 [5] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. *УФН* **138**, 621 (1982).
 [6] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. *Металлургия*, М. (1968). 325 с.
 [7] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. *Phys. Rev. B* **60**, R15002 (1999).
 [8] J.D. Dunitz, L.E. Orgel. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 20 (1957).
 [9] S. Margadonna, G. Karotsis. *J. Amer. Chem. Soc.* **128**, 16436 (2006).
 [10] V. Kaiser, M. Otto, F. Binder, D. Babel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **585**, 93 (1990).
 [11] M. Hutchings, E.J. Samuelsen, G. Shirane, K. Hirakawa. *Phys. Rev.* **188**, 919 (1969).
 [12] M.A. Hepworth, K.H. Jack. *Acta Cryst.* **10**, 345 (1957).
 [13] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet. *Phase Trans.* **33**, 91 (1991).
 [14] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **57**, 5259 (1998).
 [15] A.A. Belik, S. Iikubo, T. Yokosawa, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Azuma, M. Takano, K. Kimoto, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 971 (2007).
 [16] A. Sartbaeva, S.A. Wells, M.E. Thorpe, E.S. Božin, S.J.L. Billinge. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155503 (2007).
 [17] J. Garsia, G. Subías, M.C. Sánchez, J. Blasco. *Phys. Scripta T* **115**, 594 (2005).
 [18] S. Margadonna, G. Karotsis. *J. Mater. Chem.* **17**, 2013 (2007).
 [19] B. Halperin, R. Englman. *Phys. Rev. B* **3**, 1698 (1971).
 [20] H.T. Stokes, D.M. Hatch. *Isotropy subgroup of 230 crystallographic space groups*. World Scientific, Singapore (1988). 573 p.
 [21] М.П. Ивлиев. *ФТТ* **51**, 1472 (2009).
 [22] P.J. Wojtowicz. *Phys. Rev.* **116**, 32 (1959).
 [23] М.П. Ивлиев, В.П. Сахненко. *ФТТ* **28**, 632 (1986).
 [24] Н. Парсонидж, Л. Стейвли. *Беспорядок в кристаллах*. Мир, М. (1982). Т. 1. 434 с.
 [25] K.H. Nock, G. Schroder, H. Thomas. *Z. Phys. B* **30**, 403 (1978).
 [26] W. Gorsky. *Z. Phys.* **50**, 64 (1928).
 [27] W.L. Bragg, E.J. Williams. *Proc. Roy. Soc. A* **145**, 699 (1934).
 [28] М.П. Ивлиев, В.П. Сахненко. Фазовые переходы типа порядок–беспорядок, описываемые двумя многокомпонентными параметрами порядка (приближение среднего поля). Деп. в ВИНТИ № 3418–89 от 19.05.89, Ростов. гос. ун-т, Ростов н/Д (1989). 35 с.
 [29] В.П. Сахненко, В.М. Таланов. *ФТТ* **21**, 2435 (1979).
 [30] M. Rosenfeld, M. Ziegler, W. Konzig. *Helv. Phys. Acta* **5**, 298 (1978).
 [31] A. Fuihth. *Phase Trans.* **62**, 1 (1997).
 [32] В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Г.А. Гегузина. *Кристаллография* **17**, 316 (1972).
 [33] В.П. Сахненко, Н.В. Дергунова, Л.А. Резниченко. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезо-керамических материалов. Изд-во Ростов. гос. пед. ун-та, Ростов н/Д (1999). 322 с.
 [34] M.W. Lufaso, S.J. Mugavero III, V.R. Gemmill, Y. Lee, T. Vogt, H.-C. zur Loge. *J. Alloys Comp.* **433**, 91 (2007).
 [35] M.W. Lufaso, P.M. Woodward. *Acta Cryst. B* **60**, 10 (2004).