

# Сегнетоэластические фазовые переходы в перовскитах, обусловленные орбитальным и ротационным упорядочением

© М.П. Ивлиев

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

E-mail: ireivlievoi@km.ru

На основе статистической модели в приближении среднего поля установлены фазы кубических кристаллов, возникающие при ориентационном упорядочении ферро- и антиферродисторсионного типа анионных полиэдров, искаженных вследствие эффекта Яна–Теллера. Для четырехподрешеточной трехминимумной модели это четыре типа упорядоченных фаз, одна из которых собственно сегнетоэластическая (ферродисторсионная); также определены условия появления упорядочений того или иного типа. Обсуждается влияние орбитального упорядочения на ротационные искажения структуры. Условия появления наиболее распространенных в перовскитах упорядоченных фаз ( $D_{4h}^5$  и  $D_{4h}^{18}$ ) получены посредством восьмиподрешеточной трехминимумной модели. Оказалось, что при соответствующих условиях эти фазы могут сосуществовать в одном и том же кристалле и трансформироваться друг в друга. Рассмотрены варианты их взаимных превращений.

PACS: 64.60.Cn, 64.70.K-

## 1. Введение

Во многих соединениях сегнетоэлектрические фазовые переходы (ФП) обусловлены ориентационным упорядочением анионных октаэдров, искаженных вследствие эффекта Яна–Теллера (ЯТ) [1–3]. Во фторидах —  $MnF_3$ ,  $AMF_3$  ( $A = K, Rb$ ;  $M = Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  — ЯТ-ионы) — и оксидах —  $LaMnO_3$ ,  $PrMnO_3$  — снятие орбитального вырождения приводит к растяжению октаэдров  $MF_6$  и  $MnO_6$  вдоль одной из трех осей  $C_4$  [2,4,5]. При понижении температуры равновероятность ориентаций деформированных октаэдров, имеющая место в кубической фазе [1,2,6], в результате ФП нарушается. Тип появившегося упорядочения во многом определяет упругие, магнитоэлектрические, оптические и другие свойства кристалла [1,7,8], в силу чего выяснение характера орбитального упорядочения и условий его появления становится одной из приоритетных задач.

В кристаллах со структурой кубического перовскита, содержащих ЯТ-ионы, чаще всего наблюдаются упорядоченные фазовые состояния с симметрией  $D_{4h}^5$  ( $Z = 2$ ) либо  $D_{4h}^{18}$  ( $Z = 4$ ), которые могут быть описаны трехкомпонентным параметром порядка (ПП) с  $k = (1/2, 1/2, 0)$  и двухкомпонентным ПП с  $k = (1/2, 1/2, 1/2)$  [5,9,10]. Известны случаи [10], когда обе эти фазы наблюдались в одном и том же кристалле  $KCuF_3$ . Далее основное внимание уделено исследованию ФП, характеризующихся этими ПП.

## 2. Описание восьмиподрешеточной модели

Как уже отмечалось, снятие вырождения электронной подсистемы ЯТ-иона приводит к растяжению анионных октаэдров вдоль оси  $C_4$ , что позволяет для анализа

статистических свойств системы представить ЯТ-ионы в виде частиц в форме вытянутого цилиндра. Эти частицы, расположенные в узлах кристаллической решетки с симметрией  $O_h^1$  ( $Z = 1$ ), с одинаковой вероятностью могут быть ориентированы вдоль одного из трех направлений типа [001]. Введем функции  $n_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), характеризующие вероятности ориентации частиц вдоль направления  $i$ . ФП связывается с изменением соотношения между этими вероятностями при изменении термодинамических параметров. Подобная модель использовалась ранее при исследовании ФП в шпинелях [11], а также ФП, описываемых трехминимумной моделью Поттса [12], и ФП, описываемых шестиминимумной моделью [13].

Для исследования упорядочений в фазовые состояния  $D_{4h}^5$  ( $Z = 2$ ) и  $D_{4h}^{18}$  ( $Z = 4$ ) необходимо рассмотреть трехминимумную модель с восьмью подрешетками и ввести 24 функции  $n_{iL}$ , где  $i = 1, \dots, 3$  — номера кристаллографически эквивалентных позиций (КЭП),  $L = I, \dots, VIII$  — номера подрешеток. Нумерация подрешеток приведена на рис. 1;

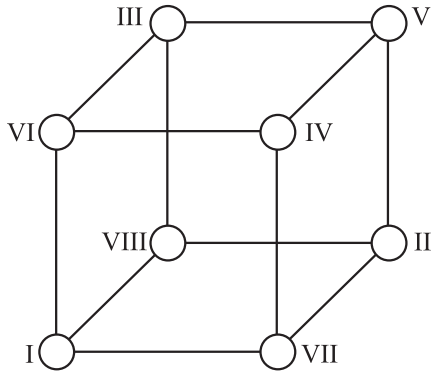
$$n_{1L} = \frac{1}{3} \left( 1 + \frac{2}{\sqrt{6}} \gamma_{1L} \right),$$

$$n_{2,3L} = \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{6}} \gamma_{1L} \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma_{2L} \right),$$

$\gamma_{j,L}$  — ПП, описывающие упорядочение в подрешетке  $L$  ( $j = 1, 2$ ). Неравновесный термодинамический потенциал (ТП) восьмиподрешеточной трехминимумной модели в приближении Горского–Брэгга–Вильямса [14,15] имеет вид

$$F_8 = F_{4(1)} + F_{4(2)} + H_{\text{int}},$$

где  $F_{4(1),(2)}$  — ТП подсистем (1) и (2), состоящих из четырех подрешеток: соответственно I–IV



**Рис. 1.** Нумерация подрешеток восьмиподрешеточной (узлы I–VIII) и четырехподрешеточной (узлы I–IV) моделей.

и V–VIII (рис. 1),

$$F_{4(1)} = E_{4(1)} - TS_{4(1)},$$

$$E_{4(1)} = \sum_{K,L=1(K \geq L)}^{IV} \sum_{i,j=1(i \geq j)}^3 V_{iKjLn_iKn_jL},$$

$$S_{4(1)} = \sum_{L=1}^{IV} \sum_{i=1}^3 n_{iL} \ln n_{iL},$$

$E_{4(1)}$  — средняя энергия,  $S_{4(1)}$  — энтропия подсистемы (1). Аналогичный вид имеют  $E_{4(2)}$  и  $S_{4(2)}$ . Отличие состоит только в том, что суммирование осуществляется по подрешеткам V–VIII вместо I–IV.  $H_{\text{int}}$  характеризует взаимодействие подсистем между собой, т. е. подрешеток I–IV с подрешетками V–VIII,

$$H_{\text{int}} = \sum_{K=1}^{IV} \sum_{L=V}^{VIII} \sum_{ij=1}^3 W_{iKjLn_iKn_jL}.$$

Переходя от локальных ПП  $\gamma$  к ПП, характеризующим упорядочения в подсистемах подрешеток I–IV и V–VIII, получаем

$$\eta_{1(1)} = 0.5(\gamma_{1I} + \gamma_{1II} + \gamma_{1III} + \gamma_{1IV}),$$

$$\eta_{2(1)} = 0.5(\gamma_{2I} + \gamma_{2II} + \gamma_{2III} + \gamma_{2IV}),$$

$$\theta_{1(1)} = 0.5(\gamma_{1I} + \gamma_{1II} - \gamma_{1III} - \gamma_{1IV}),$$

$$\theta_{2(1)} = 0.25[\gamma_{1I} - \gamma_{1II} - \gamma_{1III} + \gamma_{1IV} + \sqrt{3}(\gamma_{2I} - \gamma_{2II} - \gamma_{2III} + \gamma_{2IV})],$$

$$\theta_{3(1)} = 0.25[-\gamma_{1I} + \gamma_{1II} - \gamma_{1III} + \gamma_{1IV} + \sqrt{3}(\gamma_{2I} - \gamma_{2II} + \gamma_{2III} - \gamma_{2IV})],$$

$$\varepsilon_{1(1)} = 0.5(\gamma_{2I} + \gamma_{2II} - \gamma_{2III} - \gamma_{2IV}),$$

$$\varepsilon_{2(1)} = 0.25[\sqrt{3}(-\gamma_{1I} + \gamma_{1II} + \gamma_{1III} - \gamma_{1IV}) + (\gamma_{2I} - \gamma_{2II} - \gamma_{2III} + \gamma_{2IV})],$$

$$\varepsilon_{3(1)} = 0.25[\sqrt{3}(-\gamma_{1I} + \gamma_{1II} - \gamma_{1III} + \gamma_{1IV}) - (\gamma_{2I} + \gamma_{2II} - \gamma_{2III} + \gamma_{2IV})].$$

Аналогичный вид имеют  $\eta_{i(2)}$ ,  $\theta_{j(2)}$  и  $\varepsilon_{k(2)}$ , при этом меняются номера подрешеток: I → V, II → VI, III → VII, IV → VIII.

Ту часть средней энергии, которая зависит от ПП, можно представить в виде

$$3E_{4(1),(2)} = A \left( \sum_{i=1}^3 \varepsilon_{i(1),(2)}^2 \right) + D \left( \sum_{i=1}^3 \theta_{i(1),(2)}^2 \right) + B \left( \sum_{j=1}^2 \eta_{j(1),(2)}^2 \right),$$

а взаимодействие подсистем подрешеток  $H_{\text{int}}$  — в виде

$$3H_{\text{int}} = 2b \sum_{i=1}^2 \eta_{i(1)} \eta_{i(2)} + 2d \sum_{j=1}^3 \theta_{j(1)} \theta_{j(2)} + 2a \sum_{j=1}^3 \varepsilon_j(1) \varepsilon_j(2).$$

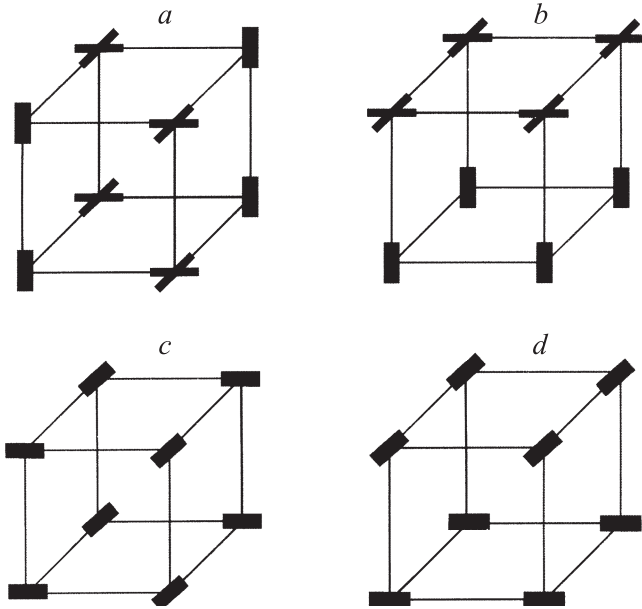
Константы  $A$ ,  $B$ ,  $D$  и  $a$ ,  $b$ ,  $d$  характеризуют соответственно взаимодействие ПП, описывающих соответствующую подсистему подрешеток, и взаимодействие подсистем между собой. Они выступают в качестве феноменологических параметров теории.

### 3. Упорядочения, описываемые четырехподрешеточной и восьмиподрешеточной трехминимумными моделями

Равновесные значения ПП определяются системой уравнений

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_i} = \frac{\partial F}{\partial \theta_j} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_k} = 0.$$

Проанализируем возможные упорядочения, описываемые  $F_{4(1)}$ , т. е. фактически исследуем упорядочения, возникающие в кубическом кристалле, в котором ЯТ-катионы расположены только в половине октаэдров (симметрия  $O_h^5$ ) (рис. 1). Примером таких соединений могут служить упорядоченные двойные перовскиты  $A_2CuMO_6$  ( $A = \text{Sr, Ba}$ ;  $M = \text{Te, W}$ ) [10].



**Рис. 2.** Базисные упорядочения в восьмиподрешеточной модели, описываемые трехкомпонентными параметрами порядка. *a* —  $\theta_{1(1)} + \theta_{1(2)}$ ,  $k = (1/2, 1/2, 0)$ ; *b* —  $\theta_{1(1)} - \theta_{1(2)}$ ,  $k = (0, 0, 1/2)$ ; *c* —  $\varepsilon_{1(1)} + \varepsilon_{1(2)}$ ,  $D_{4h}^5 (Z = 2)$ ,  $k = (1/2, 1/2, 0)$ ; *d* —  $\varepsilon_{1(1)} - \varepsilon_{1(2)}$ ,  $k = (0, 0, 1/2)$ .

Разлагая  $F_4$  в ряд по степеням ПП, получаем

$$\begin{aligned}
 3 \frac{F_4}{T} = & \left( \frac{A}{T} + 1 \right) \left( \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^2 \right) + \left( \frac{D}{T} + 1 \right) \left( \sum_{i=1}^3 \theta_i^2 \right) \\
 & + \left( \frac{B}{T} + 0.5 \right) \left( \sum_{i=1}^2 \eta_i^2 \right) - \frac{1}{12\sqrt{6}} (\eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2) \\
 & + \frac{1}{8\sqrt{2}} (\eta_1 U_1 - \eta_2 U_2) + \frac{1}{2\sqrt{6}} \theta_1 \theta_2 \theta_3 \\
 & - \frac{1}{2\sqrt{6}} (\theta_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \theta_2 \varepsilon_1 \varepsilon_3 + \theta_3 \varepsilon_1 \varepsilon_2) \\
 & + \frac{1}{136} \left( \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^2 \right)^2 + \frac{1}{96} \left( \sum_{i,j=1 \rightarrow 3} \varepsilon_i^2 \varepsilon_j^2 \right) + \dots, \\
 U_1 = & \frac{1}{\sqrt{3}} (2\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2 - \varepsilon_3^2), \quad U_2 = \varepsilon_2^2 - \varepsilon_3^2.
 \end{aligned}$$

Отсюда видно, что при  $B < 0$ ,  $2B \ll D$ ,  $2B \ll A$  критическим является ПП  $\eta$ . Эти условия, в частности, реализуются, когда притяжение между частицами, занимающими одинаковые (по номеру) КЭП, преобладает над всеми остальными взаимодействиями. Параметр порядка  $\eta$  описывает сегнетоэластическое (ферродисторсионное) упорядочение, характеризуемое вектором обратной решетки  $k = 0$ . В этом случае деформации ЯТ-ионов (т.е. оси цилиндров), расположенных в узлах I–IV (рис. 1), ориентированы одинаково вдоль одного

из направлений типа [001]. Параметр порядка  $\eta$  появляется вследствие ФП первого рода из кубической в тетрагональную фазу ( $\eta_1, \eta_2 = 0$ ). Упорядочение такого типа наблюдается в перовскитах  $A_2\text{CuMO}_6$  ( $A = \text{Sr, Ba}$ ;  $M = \text{Te, W}$ ) [10], а также надперекисях  $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$ , содержащих молекулярный ион  $\text{O}_2^-$ , имеющий форму гантели [16].

В случае  $D < 0$ ,  $D \ll 2B$ ,  $D \ll A$  критическим является ПП  $\theta$ . Эти условия могут реализоваться при наличии сильного притяжения между частицами, занимающими разные (по номеру) КЭП. Параметр порядка  $\theta$  возникает при ФП первого рода из кубической в фазу  $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 < 0$ .

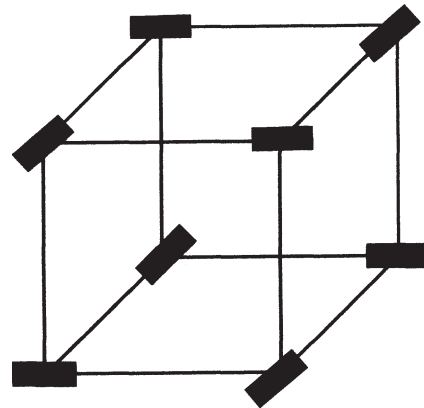
Случай, когда критическим является ПП  $\varepsilon$ , реализуется при  $A < 0$ ,  $A \ll D$ ,  $A \ll 2B$ . Из анализа  $F_4$  следует, что при соответствующих условиях фазы  $\varepsilon_1, \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0$  и  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$  граничат с кубической (симметричной) по линии ФП второго рода  $A/T = -1$ . Параметры порядка  $\theta$  и  $\varepsilon$  описывают упорядочения антиферродисторсионного типа, однако они практически не встречаются.

Упорядочения, описываемые ТП  $F_8$ , характеризуются шестью ПП следующего вида:

$$\varepsilon_{j(1)} \pm \varepsilon_{j(2)}, \quad \theta_{s(1)} \pm \theta_{s(2)},$$

$$\eta_{i(1)} \pm \eta_{i(2)} \quad (i, j, = 1, \dots, 3; l = 1, 2),$$

$\eta_{i(1)} + \eta_{i(2)}$  характеризуется вектором обратной решетки  $k = 0$ ;  $\eta_{i(1)} - \eta_{i(2)} = T_{i-} = (1/2, 1/2, 1/2)$ ;  $\theta_{s(1)} + \theta_{s(2)} = (1/2, 1/2, 0)$  (рис. 2, *a*);  $\theta_{s(1)} - \theta_{s(2)} = (0, 0, 1/2)$  (рис. 2, *b*);  $\varepsilon_{j(1)} + \varepsilon_{j(2)} = E_{j+} = (1/2, 1/2, 0)$  (рис. 2, *c*);  $\varepsilon_{j(1)} - \varepsilon_{j(2)} = (0, 0, 1/2)$  (рис. 2, *d*). Константы, задающие взаимодействие ПП, также „расщепляются“:  $B \pm b$ ,  $D \pm d$ ,  $A \pm a$ . Как уже отмечалось, чаще всего наблюдаются упорядочения в фазы  $D_{4h}^5 (Z = 2)$  и  $D_{4h}^{18} (Z = 4)$  (рис. 3), которые описываются ПП  $E_{1+}, E_{2+} = E_{3+} = 0$  и  $T_{1-} = 0, T_{2-}$  соответственно. В случае  $a < 0$ ,  $A + a < 0$ ,  $|A + a| > (|B \pm b|, |D \pm d|)$  критическим является ПП  $E_+$ , а в случае  $b < 0$ ,  $B - b < 0$ ,  $|B - b| > (|A \pm a|, |D \pm d|)$  — ПП  $T_-$ . Сравнивая характер упорядочения в этих фазах (рис. 2, *c*; 3), видим, что



**Рис. 3.** Упорядочение с симметрией  $D_{4h}^{18} (Z = 4)$ , описываемое двухкомпонентным параметром порядка  $\eta_{2(1)} - \eta_{2(2)}$ ,  $k = (1/2, 1/2, 1/2)$ .

в плоскостях, ортогональных оси  $C_4$ , в обоих случаях частицы упорядочены одинаково и это упорядочение антиферродисторсионного типа. Отличие состоит лишь в том, что в случае  $D_{4h}^5$  частицы соседних плоскостей ориентированы параллельно, а в случае  $D_{4h}^{18}$  — ортогонально друг другу. Очевидно, что это связано с различием характера взаимодействия частиц соседних плоскостей. Кроме того, эти упорядочения отличаются от всех остальных тем, что в них совершенно отсутствуют конфигурации типа „голова к голове“, при которых ближайшие соседние частицы ориентированы вдоль вектора, соединяющего их центры. Это означает, что при такой конфигурации существует сильное отталкивание, стремящееся переориентировать частицы. Если предположить, что основной вклад в энергию вносит взаимодействие с ближайшими соседями антиферродисторсионного типа при наличии сильного отталкивания в конфигурации „голова к голове“, то должно появиться фазовое состояние, соответствующее либо рис. 2, *c*, либо рис. 3. При этом вклад в энергию от взаимодействия частиц внутри плоскости будет больше, чем вклад от взаимодействия между плоскостями. Соответственно фазовые состояния  $D_{4h}^5$  и  $D_{4h}^{18}$  окажутся более предпочтительными по сравнению с фазовыми состояниями, в которых имеется конфигурация „голова к голове“, а их энергии будут близки. Далее рассмотрен именно этот случай. Взаимодействие ближайших соседей характеризуется в основном константами  $a$ ,  $b$ ,  $d$ , причем в рассматриваемом случае должно выполняться  $|a| \sim b$ ,  $(|a|, b) > |d|$ . Условие  $|a| \sim b$  означает, что эти фазы могут и сосуществовать, и переходить друг в друга. Варианты взаимных трансформаций между этими фазами исследуем в рамках феноменологической теории [17]. Учитывая, что возможны два варианта суперпозиции упорядоченных фаз  $D_{4h}^5$  и  $D_{4h}^{18}$ , при которых оси четвертого порядка либо параллельны, либо ортогональны, модельный ТП, в котором оставлены члены, существенные для последующего анализа, можно представить в виде

$$\begin{aligned}
 F_{\text{mod}} &= F_E + F_T + F_{TE}, \\
 F_E &= A_{1E} (E_{1+}^2 + E_{2+}^2) + A_{2E} (E_{1+}^2 + E_{2+}^2)^2 \\
 &\quad + \beta_E E_{1+}^2 E_{2+}^2 + \dots, \\
 F_T &= A_{1T} (T_{1-}^2 + T_{2-}^2) + A_{2T} (T_{1-}^2 + T_{2-}^2)^2 \\
 &\quad + \beta_T (T_{1-}^3 - 3T_{1-} T_{2-}^2) + \dots, \\
 F_{TE} &= \gamma (E_{1+}^2 + E_{2+}^2) (T_{1-}^2 + T_{2-}^2) + \delta E_{2+}^2 T_{2-}^2 \\
 &\quad + \lambda T_{1-} T_{2-} E_{2+}^2 + \dots
 \end{aligned}$$

Коэффициенты  $A_{1E} \rightarrow 0$  и  $A_{1T} \rightarrow 0$ ,  $|A_{1E}| \sim |A_{1T}|$ , так как основной вклад в  $A_{1E}$  вносит  $a$ , а в  $A_{1T}$  —  $b$ . Условия  $\beta_E > 0$  и  $\beta_T > 0$  означают, что  $F_E$  описывает упорядочение в фазу  $(E, 0)$  или, что эквивалентно, в фазу  $(0, E)$ ,

пр.гр.  $D_{4h}^5$  ( $Z = 2$ ), а  $F_T$  — в фазу  $(0, T_{2-})$ , пр.гр.  $D_{4h}^{18}$  ( $Z = 4$ ). Типичные диаграммы фазовых состояний, описываемые  $F_{\text{mod}}$ , хорошо известны [18]. В частности, в случае  $\delta > 0$ ,  $4A_{2E}A_{2T} - \gamma^2 > 0$  может появиться фаза  $(E_{1+}, 0, 0, T_{2-})$ , пр.гр.  $D_{4h}^5$  ( $Z = 4$ ), а в случае  $\delta < 0$  при  $4A_{2E}A_{2T} - (\gamma + \delta)^2 > 0$  появится ромбическая фаза  $(0, E_{2+}, T_{1-}, T_{2-})$ , пр.гр.  $D_{2h}^{23}$  ( $Z = 4$ ). Это суперпозиция упорядоченной  $(E, 0)$  и  $(0, T_{2-})$ , при которой оси четвертого порядка в первом случае параллельны, а во втором — ортогональны. Параметр порядка  $T_{1-}$  появляется как несобственный, вследствие взаимодействия с  $T_{2-}$  и  $E_{2+}$ .

## 4. Заключение

В кристаллах, описываемых трехминимумной четырехподрешеточной моделью, могут возникнуть по крайней мере четыре типа упорядоченных фаз. Одна из которых —  $(\eta_1, 0)$  — является собственно сегнетоэластической с упорядочением ферродисторсионного типа, а остальные три, характеризуемые ПП  $\theta$  и  $\varepsilon$ , — несобственно сегнетоэластические фазы антиферродисторсионного типа. ФП кубическая–тетрагональная фаза, обусловленные конденсацией ПП  $\eta$ , встречаются часто, в то время как ФП, обусловленные конденсацией ПП  $\theta$  и  $\varepsilon$ , практически не наблюдаются. Это обстоятельство связано с тем, что в упорядоченных перовскитах (симметрия  $O_h^5$ ) в отличие от обычных (симметрия  $O_h^1$ ) вытягивающиеся октаэдры не имеют общих вершин и удлинение одного косвенным образом стимулирует удлинение другого. В надперекисях (структура типа NaCl) катионные октаэдры, окружающие анион  $O_2^-$ , имеют общее ребро, поэтому растяжение одного способствует вытягиванию другого. Таким образом, в обоих случаях формируются упорядочения ферродисторсионного типа [2].

Также необходимо отметить, что при орбитальном упорядочении из  $O_h^5$  в тетрагональную фазу расстояние между катионами  $A$  вдоль оси четвертого порядка увеличивается, а это создает благоприятные условия для смещения анионов, которое можно трактовать как поворот октаэдров вокруг этой оси. Поэтому, если орбитальное упорядочение сопровождается ротационным, то наиболее вероятно, что поворот октаэдров произойдет вокруг оси четвертого порядка. Именно такая картина наблюдается в кристаллах  $A_2CuMO_6$  ( $A = \text{Sr, Br; } M = \text{Te, W}$ ) [10].

Из анализа структуры упорядоченных фаз  $D_{4h}^5$  ( $Z = 2$ ) и  $D_{4h}^{18}$  ( $Z = 4$ ) следует, что основными структурными мотивами для них являются наличие антиферродисторсионного упорядочения в плоскостях, ортогональных оси четвертого порядка, и отсутствие конфигураций „голова к голове“. Упорядочение такого типа более предпочтительно для перовскитов с ЯТ-ионами, расположенными в октаэдрических позициях, поскольку октаэдры имеют общую вершину и удлинение одного сопровождается

сжатием другого [2]. Фактически оно является следствием того, что имеется сильное косвенное (через анион) взаимодействие антиферродисторсионного типа с ближайшими соседями в подсистеме ЯТ-катионов. В этом случае упомянутые выше упорядочения близки по энергии и гораздо более предпочтительны по сравнению с остальными. Это является одной из основных причин того, что они наблюдаются чаще всего. В то же время близость по энергии означает, что при соответствующих условиях фазы могут переходить друг в друга. Как упоминалось во Введении, нечто подобное наблюдается в  $\text{KCuF}_3$  [10]. Возможные варианты их взаимных превращений рассмотрены в рамках феноменологической теории. Показано, что вариант трансформации определяется знаком коэффициента  $\delta$ . По-видимому, если все основные параметры упорядоченных фаз  $D_{4h}^5$  и  $D_{4h}^{18}$ , в частности степень их деформации, близки, то фаза, характеризующаяся ПП  $E_+$  и  $T_-$ , будет  $D_{4h}^5$  ( $Z = 4$ ). Если же параметры упорядоченных фаз сильно отличаются, то, скорее всего, появится ромбическая фаза.

## Список литературы

- [1] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 325 с.
- [2] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **136**, 621 (1982).
- [3] J.V. Goodenough. Ann. Rev. Mater. Sci. **28**, 1 (1998).
- [4] J. Kanamori. J. Appl. Phys. **31**, 14S (1960).
- [5] M.A. Hepworth, K.H. Jack. Acta Cryst. **10**, 245 (1957).
- [6] E. Dagotto, T. Hotta, A. Morea. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [7] Ю.А. Изюмов, Я.Н. Скрябин. УФН **171**, 121 (2001).
- [8] B. Salamon. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [9] Y. Murakami, J.P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanala, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- [10] M.W. Lufaso, P.M. Woodward. Acta Cryst. B **60**, 10 (2004).
- [11] M. Kataoka, J. Kanamori. J. Phys. Soc. Jpn. **32**, 113 (1972).
- [12] K.H. Nock, G. Schroder, H. Thomas. Z. Phys. B **30**, 403 (1978).
- [13] М.П. Ивлиев, В.П. Сахненко. ФТТ **28**, 632 (1986).
- [14] V. Gorsky. Z. Phys. **50**, 64 (1928).
- [15] W.L. Bragg, E.J. Williams. Proc. Roy. Soc. A **145**, 699 (1934).
- [16] M. Rosenfeld, M. Ziegler, W. Konzig. Helv. Phys. Acta **51**, 298 (1978).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1978). Ч. 1. 584 с.
- [18] Ю.М. Гуфан, Е.С. Ларин. ФТТ **22**, 463 (1980).