

10,11

Фазовые переходы в кристаллах с конкурирующими ян–теллеровскими подсистемами

© М.П. Ивлиев¹, А.А. Муковнин², В.П. Сахненко¹, В.М. Таланов²

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

E-mail: forever_young@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2014 г.)

Предложена статистико-термодинамическая модель фазовых превращений, обусловленных кооперативным эффектом Яна–Теллера в шпинелях, содержащих два сорта ЯТ-катионов. Показано, что особенности диаграмм фазовых состояний соединений, подобных $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, такие, как наличие ромбической и двух антизоструктурных тетрагональных фаз, обусловлены конкуренцией упорядочений подсистем тетраэдров, деформированных вследствие эффекта Яна–Теллера. Определены степень и характер упорядочения каждой из подсистем твердого раствора. Исследованы основные факторы, определяющие термодинамические свойства и вид диаграмм фазовых состояний, в частности условия расщепления изолированной критической точки на две тройные.

1. Введение

Характерной чертой кристаллов, содержащих катионы с орбитально-вырожденным основным состоянием — ян–теллеровские (ЯТ) катионы, — является наличие большого числа структурных фазовых переходов (ФП), сопровождаемых аномалиями в температурных зависимостях упругих и других физических свойств, появлением нетривиальных магнитных структур, значительной магнитной анизотропии и магнитострикции (в некоторых случаях — гигантской) [1–3]. Во многих случаях эти особенности обусловлены неустойчивостью кристалла относительно коллективного упорядочения катионных полиэдров, искаженных вследствие эффекта Яна–Теллера. Такого типа упорядочения, называемые кооперативным эффектом Яна–Теллера, исследовались экспериментально и теоретически на протяжении многих лет на примерах различных классов веществ (перовскиты, шпинели, гранаты и др.) [1–5].

В настоящее время активно исследуются особенности структурных и магнитных свойств шпинелей CuCr_2O_4 и NiCr_2O_4 [6–8], а также твердых растворов на их основе [9]. В кристаллах CuCr_2O_4 и NiCr_2O_4 наблюдаются ФП из кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) в тетрагональные (пр. гр. $I4_1/amd$) фазы, характеризующиеся $c/a < 1$ (CuCr_2O_4) и $c/a > 1$ (NiCr_2O_4). Деформации в тетрагональных фазах этих кристаллов довольно велики: $c/a \sim 0.91$ [1] и $c/a \sim 1.045$ [8]. Считаем, что оба фазовых перехода, а также степень деформации тетрагональных фаз обусловлены наличием ЯТ-катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в тетраэдрических узлах решетки. Косвенным подтверждением этого является то, что их замещение обычными ионами с такими же кристаллохимическими характеристиками приводит к понижению температуры перехода, уменьшению деформации при переходе, а

затем к исчезновению ФП [10,11]. Согласно [12,13] вследствие эффекта Яна–Теллера тетраэдры CuO_4 должны быть сжаты, а тетраэдры NiO_4 — вытянуты вдоль оси S_4 . При этом в NiO_4 неспаренные электроны ЯТ катиона находятся на орбиталях d_{xz} и d_{yz} , а в CuO_4 — на орбитали d_{xy} . В обоих случаях деформации тетраэдров могут быть значительны.

В [9] было установлено, что в тетрагональных фазах упомянутых кристаллов тетраэдры действительно сильно искажены. В тетраэдре CuO_4 четыре угла — 104.5° , а два угла — 122° , в NiO_4 четыре угла — 111° , а два угла — 106.5° , тогда как в правильном тетраэдре все углы — 109.4° . Соответственно их упорядочение должно сопровождаться значительными деформациями кристаллов, что вполне согласуется с результатами структурных исследований. Кроме того, по данным оптической спектроскопии соединений, близких по своим кристаллохимическим параметрам CuCr_2O_4 , тетраэдры CuO_4 остаются искаженными вследствие эффекта Яна–Теллера и в кубической фазе [14].

Все вышесказанное дает основания предполагать, что в кристаллах CuCr_2O_4 , NiCr_2O_4 и твердых растворах на их основе в кубической фазе тетраэдры CuO_4 и NiO_4 деформированы вследствие ЯТ-эффекта и имеют три равноправных направления ориентации вдоль осей S_4 куба, а наблюдаемые ФП относятся к переходам типа „порядок-беспорядок“ и происходят вследствие ориентационного упорядочения деформированных тетраэдров и соответственно орбитального упорядочения.

Особенности структурных свойств шпинелей CuCr_2O_4 и NiCr_2O_4 делают твердый раствор $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ очень привлекательным объектом для исследования. В таком веществе могут, во-первых, реализоваться в совокупности свойства, присущие каждой из компонент твердого раствора, во-вторых, — появиться совершенно

новые, необычные свойства, обусловленные конкуренцией упорядочений подсистем, деформированных противоположным образом. При этом и упругие, и магнитные свойства соединения будут существенно зависеть от типа орбитального упорядочения каждой из компонент раствора. Из всего вышесказанного следует, что выяснение условий появления орбитального упорядочения и его характера становится одной из приоритетных задач и для понимания механизма формирования тех или иных свойств, и для прогнозирования свойств создаваемых материалов.

В кристаллах со структурой шпинели ФП, обусловленные кооперативным эффектом Яна–Теллера, являются одним из наиболее распространенных типов структурных превращений. При этом подавляющее большинство структурных переходов (известны несколько сотен кристаллов, включая твердые растворы) индуцированы двумерным неприводимым представлением $\mathbf{k}_{11}(\tau_5)(E_g)$ (нумерация волновых векторов и неприводимых представлений τ дана в соответствии со справочником Ковалева [15]) [16]. Эти превращения являются собственно сегнетоэластическими, деформационными ФП, поскольку по представлению $\mathbf{k}_{11}(\tau_5)$ также преобразуются компоненты двумерного тензора однородных, одноосных деформаций [17]. Это обстоятельство обуславливает своеобразные физические свойства шпинелей в окрестности структурных фазовых переходов (ФП) второго рода и „близких“ к ним ФП первого рода, в частности, значительные аномалии упругих модулей $c_{11}-c_{12}$ [18].

Одной из теоретических проблем, сохранивших свою актуальность, несмотря на многочисленные исследования [19–24], является необходимость построения последовательной статистико-термодинамической теории сегнетоэластических фазовых переходов, обусловленных кооперативным эффектом Яна–Теллера, в кристаллах со структурой шпинели. В работах, посвященных описанию деформационных фазовых переходов в шпинелях, на основе статистических моделей обычно используется приближение среднего поля. В большинстве случаев рассматриваются конкретные системы и исследуются лишь отдельные типы упорядочений искаженных полиэдров, характеризующиеся одной компонентой двухкомпонентного параметра порядка, преобразующегося по неприводимому представлению $\mathbf{k}_{11}(\tau_5)$ [20]. Исключением является работа [23], посвященная описанию деформационных фазовых переходов в твердых растворах шпинелей с двумя различными ЯТ-катионами. В ней появление низкосимметричной ромбической фазы, характеризующейся двумя компонентами параметра порядка, трактуется как следствие совместных вкладов в эффективное поле деформаций от подсистем полиэдров, искаженных противоположным образом. Использование такого упрощения, хотя и позволило авторам описать диаграмму фазовых состояний твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, но фактически лишило их возможности рассмотреть другие сценарии термодинамического поведения шпинелей, при которых вид диаграмм фазовых состояний существенно

меняется. Так, согласно результатам феноменологической теории [25,26], в окрестности особой мультикритической N -фазной точки могут быть реализованы, по крайней мере, четыре типа диаграмм фазовых состояний (ФС), а на основе подхода, использованного в [23], можно получить только один из них.

Необходимо иметь в виду, что полученные экспериментально диаграммы ФС твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [9–11] в непосредственной близости от N -фазной точки нуждаются в существенном уточнении. Это связано с тем, что из таких диаграмм невозможно определить, имеет ли ромбическая фаза границу с кубической, либо она „оторвана“ от нее, и какова эта граница, если она существует. Кроме того, имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в некоторых шпинельных твердых растворах могут реализовываться совершенно другие типы диаграмм фазовых состояний [27–29], отличные от той, которая была получена в [23]. Таким образом, в [23] был получен лишь один из возможных вариантов диаграммы ФС этой системы. При этом нельзя исключить возможность реализации в окрестности N -фазной точки других вариантов диаграммы ФС.

Целью настоящей работы является построение статистико-термодинамической модели фазовых превращений, обусловленных кооперативным эффектом Яна–Теллера в шпинелях, содержащих два сорта ЯТ-катионов, учитывающей степень и характер орбитального упорядочения каждой из подсистем твердого раствора, а также исследование на базе этой модели различных сценариев термодинамического поведения системы в фазовой плоскости „концентрация (x)–температура (T)“. В качестве модельного объекта взят твердый раствор $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$.

2. Описание модели

Кристалл со структурой шпинели описывается пространственной группой $Fd\bar{3}m (O_h^7)$. Примитивная ромбоэдрическая ячейка кристалла состава AB_2X_4 содержит два тетраэдрических и четыре октаэдрических узла. Эта структура образована плотнейшей упаковкой анионов. Катионами заняты 1/8 всех тетраэдрических и 1/2 октаэдрических пустот.

Будем рассматривать шпинели, у которых в тетраэдрических узлах решетки (узлах A) могут находиться два сорта d -катионов в вырожденных орбитальных состояниях. Катионы распределены по узлам статистически. Примером такой системы является твердый раствор $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, в котором в тетраэдрических узлах структуры находятся ЯТ катионы $\text{Cu}^{2+} (3d^9)$ и $\text{Ni}^{2+} (3d^8)$. Тетраэдрические узлы образуют две гранцентрированные кубические решетки с ребром a , смещенные друг относительно друга на $(\sqrt{3}/4)a$ вдоль пространственной диагонали куба. Соседние тетраэдры

не имеют общих вершин, вследствие чего они являются кинематически независимыми.

Снятие орбитального вырождения у ЯТ-катионов приводит к деформации тетраэдров, при этом кислородный тетраэдр с центральным катионом Cu^{2+} сжимается вдоль одной из осей S_4 , а кислородный тетраэдр вокруг катиона Ni^{2+} аналогичным образом вытягивается. Конфигурации внешних электронов в $\text{Cu}^{2+} - (d_{xy}^1, d_{xz}^2, d_{yz}^2)$, при $E(d_{xy}) > E(d_{xz}) = E(d_{yz})$, в $\text{Ni}^{2+} - (d_{xy}^2, d_{xz}^1, d_{yz}^1)$, при $E(d_{xy}) < E(d_{xz}) = E(d_{yz})$, где $E(d_{ij})$ — энергия орбитали d_{ij} [7,12]. Таким образом, в сжатых тетраэдрах у катиона Cu^{2+} имеется только одна частично заполненная орбиталь типа t_{2g} , ортогональная оси S_4 , а в вытянутых тетраэдрах у катиона Ni^{2+} имеются две частично заполненные орбитали типа t_{2g} , расположенные вдоль оси S_4 .

Мы рассматриваем следующую статистическую модель: в кубическом кристалле имеются две подсистемы частиц — ЯТ-катионов (например, Cu^{2+} и Ni^{2+}), которые статистически распределены по тетраэдрическим узлам решетки шпинели. В симметричной фазе оси S_4 каждого искаженного тетраэдра могут быть ориентированы вдоль одной из трех осей типа [001], т.е. искаженный полиэдр может находиться в одной из трех кристаллографически эквивалентных позиций (КЭП). Необходимо определить, какие упорядочения искаженных тетраэдров могут возникнуть в кристалле при той или иной концентрации частиц, и какие факторы определяют появление упорядочений различного типа. Ограничимся исследованием ориентационных упорядочений, без изменения объема примитивной ячейки. Это означает, что возможные упорядочения относятся к волновому вектору $\mathbf{k} = 0$, где \mathbf{k} — вектор обратной решетки. В этом случае все полиэдры одного сорта в среднем будут иметь одну и ту же ориентацию.

Введем функции n_i, p_j ($i, j = 1, 2, 3$), характеризующие вероятности ориентации вдоль направлений i и j двух сортов искаженных полиэдров с концентрациями $1 - x$ и x соответственно

$$n_1 = \frac{1-x}{3}(1+2f_1), \quad n_{2,3} = \frac{1-x}{3}(1-f_1 \pm f_2),$$

$$p_1 = \frac{x}{3}(1+2g_1), \quad p_{2,3} = \frac{x}{3}(1-g_1 \pm g_2). \quad (1)$$

Функции f_i и g_j выступают в качестве компонент параметров порядка (ПП) и преобразуются по неприводимому представлению $\mathbf{k}_{11}(\tau_5)$ по [15]. Они описывают упорядочение в подсистемах, состоящих из искаженных полиэдров одного и другого сорта соответственно. Отметим, что оба параметра порядка обладают такими же трансформационными свойствами, как и комбинации U_1 и U_2 , составленные из компонент тензора однородных деформаций

$$U_1 \sim 2u_{zz} - u_{yy} - u_{xx}, \quad U_2 \sim u_{yy} - u_{xx},$$

где u_{ij} — компоненты тензора однородных деформаций, U_i ($i = 1, 2$) — компоненты тензора однородных одноосных деформаций.

Неравновесный термодинамический потенциал (ТП) трехминимумной модели для кристалла, содержащего полиэдры двух сортов, в приближении Горского–Брэгга–Вильямса [30,31] имеет вид

$$F = E - TS,$$

$$S = \sum_{u=1}^3 n_u \ln n_u + \sum_{i=1}^3 p_i \ln p_i,$$

$$E = W_1 \sum_{i=1}^3 n_i^2 + W_2 \sum_{i,j=1(i>j)}^3 n_i n_j + V_1 \sum_{i=1}^3 p_i^2$$

$$+ V_2 \sum_{i,j=1(i>j)}^3 p_i p_j + Q_1 \sum_{i=1}^3 n_i p_i + Q_2 \sum_{i,j=1(i \neq j)}^3 n_i p_j,$$

где S — энтропия системы, E — средняя энергия, T — температура. S и E взяты в расчете на один полиэдр. Константы W_i характеризуют взаимодействия между полиэдрами первой подсистемы, а константы V_j — между полиэдрами второй подсистемы (другого сорта), W_1 и V_1 — между полиэдрами, расположенными в КЭП одного типа, W_2 и V_2 — в КЭП разных типов. Константы Q_i характеризуют взаимодействие между полиэдрами разных подсистем, Q_1 — расположенными в КЭП одного типа, Q_2 — разных типов. Подставив вместо n_i, p_j их выражения из (1) и оставив только те члены, которые зависят от параметров порядка, получим

$$\frac{F}{T} = \left(\frac{1-x}{3}\right)^2 \frac{A_1}{T} (3f_1^2 + f_2^2) + \left(\frac{x}{3}\right)^2 \frac{A_2}{T} (3g_1^2 + g_2^2)$$

$$+ \frac{x}{3} \left(\frac{1-x}{3}\right) \frac{B}{T} (3f_1 g_1 + f_2 g_2)$$

$$+ \frac{1-x}{3} \left[(1+2f_1) \ln(1+2f_1) + (1-f_1+f_2) \right.$$

$$\times \ln(1-f_1+f_2) + (1-f_1-f_2) \ln(1-f_1-f_2) \left. \right]$$

$$+ \frac{x}{3} \left[(1+2g_1) \ln(1+2g_1) + (1-g_1+g_2) \right.$$

$$\times \ln(1-g_1+g_2) + (1-g_1-g_2) \ln(1-g_1-g_2) \left. \right], \quad (2)$$

где $A_1 = 2(W_1 - W_2)$, $A_2 = 2(V_1 - V_2)$, $B = 2(Q_1 - Q_2)$. Несколько упрощая, можно сказать, что в случае $A < 0$ энергия взаимодействия полиэдров, находящихся в КЭП одного типа, понижается, а при $A > 0$ — увеличивается. Аналогично, условию $B > 0$ отвечает увеличение энергии взаимодействия между полиэдрами разного сорта, находящимися в КЭП одного типа, а условию $B < 0$ — понижение энергии. Силовые константы учитывают парные взаимодействия между полиэдрами, в общем случае, как прямые, так и косвенные взаимодействия через анионы. Ввиду того что оценить эти константы практически невозможно, в дальнейшем они будут выступать в качестве феноменологических параметров теории.

Равновесные значения компонент параметров порядка f и g можно найти, решив систему уравнений состояния

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

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

Из соображений симметрии система уравнений состояния может иметь помимо симметричного $|f| = |g| = 0$ (пр. гр. $Fd3m$ (O_h^7)), описывающего кубическую фазу шпинели, два разных решения типа $f_1, g_1, f_2 = g_2 = 0$ (пр. гр. $I41/amd$ (D_{4h}^{19})) и решение f_1, f_2, g_1, g_2 (пр. гр. $Fddd$ (D_{2h}^{24})), которые описывают сегнетоэластические фазы с упорядочением ферродисторсионного типа. Фаза будет устойчива, если соответствующее решение удовлетворяет совокупности неравенств: $\text{Det}|\partial^2 F / \partial \mu_i \partial \mu_j| \geq 0$ при $i = j = 1$, при $i, j = 1, 2$, при $i, j = 1, 2, 3$, а также при $i, j = 1, 2, 3, 4$. Здесь μ_i — i -компонента 4-х компонентного вектора μ — (f_1, f_2, g_1, g_2) .

3. Фазовые состояния двухкомпонентных твердых растворов шпинелей, описываемых трехминимумной моделью

В рассматриваемом случае в каждой из подсистем „в отдельности“, т.е. при $x = 0$ либо $x = 1$, ЯТ ФП имеют место, поэтому и A_1 , и A_2 должны быть отрицательны, а их величины можно оценить по температурам этих ФП. Будем предполагать, что основной вклад во взаимодействие между искаженными тетраэдрами вносит деформационное взаимодействие. Тогда, поскольку искаженные тетраэдры имеют различную форму (одни вытянуты вдоль S_4 , а другие сжаты), поле деформаций, созданное подсистемой упорядоченных вытянутых тетраэдров, стремится повернуть сжатые так, чтобы их поперечная (экваториальная), более длинная часть была бы параллельна вытянутым частицам. Аналогично сжатые частицы стремятся повернуть вытянутые так, чтобы их укороченная поперечная часть стала бы параллельна сжатым частицам. Поэтому можно предположить, что взаимодействие между частицами разных подсистем должно быть положительным, т.е. $B > 0$.

Диаграмма фазовых состояний, описываемая термодинамическим потенциалом (2), при соотношениях между силовыми константами модели $A_2 = 0.35A_1$, $B = -0.9A_1$, показана на рис. 1. В данном случае соотношения между силовыми константами модели выбирались таким образом, чтобы полученная диаграмма была подобна (x, T) -фазовой диаграмме твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [14]. Фаза 1 — симметричная кубическая фаза; 2 — тетрагональная фаза, характеризуемая ПП $f_1 > 0, g_1 < 0, f_2 = g_2 = 0$; 3 — тетрагональная фаза

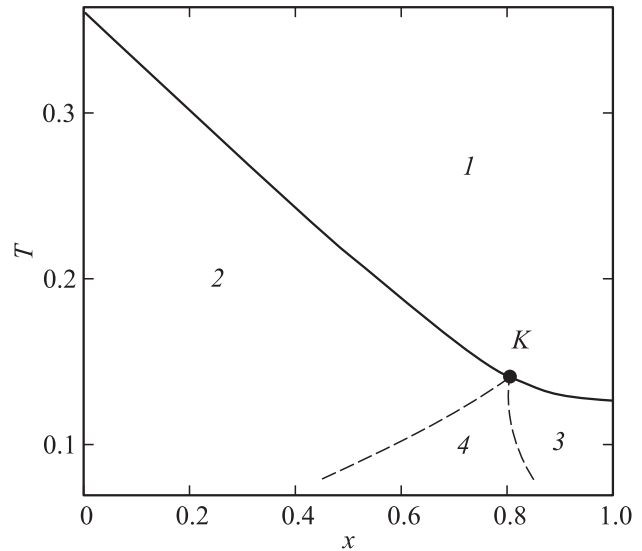


Рис. 1. Диаграмма ФС, описываемая термодинамическим потенциалом (2) при $A_2 = 0.35A_1, B = -0.9A_1$. Здесь и далее сплошной обозначены линии ФП первого рода, штриховой — второго рода. Температура дана в единицах $(-A_1)$.

$f_1 < 0, g_1 > 0, f_2 = g_2 = 0$; 4 — ромбическая фаза f_1, f_2, g_1, g_2 .

В области $T = 0$ при любых x , кроме $x = 0$ и $x = 1$, устойчива ромбическая фаза. Этот результат — следствие того, что в данной модели учитывался вклад только от ориентационных степеней свободы. Учет вклада от остальных степеней свободы, например решеточных колебаний, может привести к тому, что область существования ромбической фазы при $T \sim 0$ окажется гораздо уже. Выражение „ $T \sim 0$ “ подразумевает области, в которых ПП практически не зависят от температуры. В этих областях параметры, характеризующие кристалл, например постоянные решетки, оказываются в состоянии насыщения. Обычно это области ~ 100 К.

Особенностью диаграммы (рис. 1) является наличие мультикритической четырехфазовой точки K . В этой точке между ромбической и кубической фазами имеет место фазовый переход второго рода, также в ней оканчиваются линии фазового перехода первого рода, „близкого“ ко второму роду, между кубической и тетрагональными фазами. Необходимо отметить, что упорядочения, возникающие в рассматриваемой системе, обладают определенной спецификой. Так, в фазе 2, в которой $c/a < 1$, оси S_4 подсистемы сжатых тетраэдров, окружающих катион Cu^{2+} , ориентированы вдоль одной из осей C_4 куба, например C_4^z , тогда как оси S_4 вытянутых тетраэдров, окружающих катион Ni^{2+} , ориентированы статистически вдоль двух других осей C_4 куба, т.е. вдоль C_4^x и C_4^y . Напротив, в фазе 3, где $c/a > 1$, оси S_4 подсистемы вытянутых тетраэдров ориентированы вдоль одной из осей C_4 куба, а оси S_4 сжатых тетраэдров ориентированы статистически вдоль двух других осей C_4 куба.

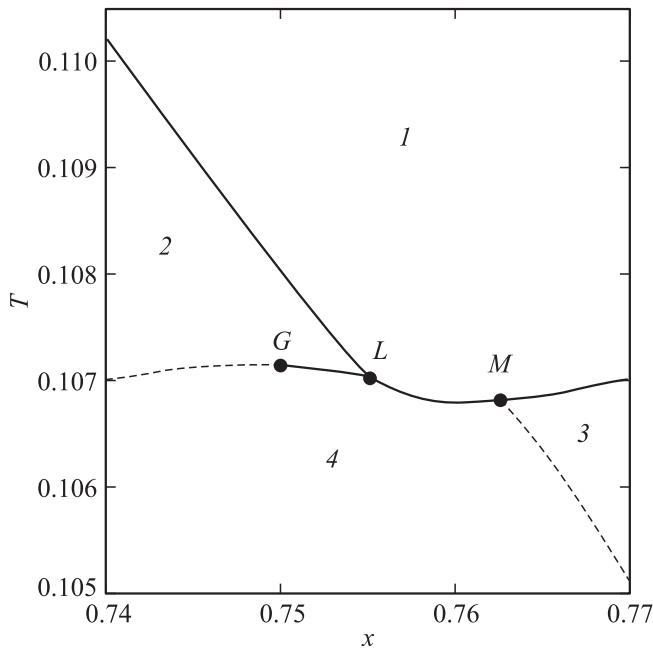


Рис. 2. Диаграмма ФС, описываемая ТП (2), при $A_2 = 0.35A_1$, $B = -0.3A_1$.

При других соотношениях между параметрами модели картина ФС в окрестности критической точки существенно меняется. Так, при $A_2 = 0.35A_1$, $B = -0.3A_1$ диаграмма ФС имеет вид, изображенный на рис. 2. В этом случае мультикритическая точка K расщепляется на три критические точки различного типа. На участке GL ромбическая фаза 4 граничит с тетрагональной фазой 2 по линии ФП первого рода, в точке G фазовый переход становится ФП второго рода. На участке LM фаза 4 граничит с кубической фазой 1 по линии ФП первого рода. В точке M и ниже фаза 4 непрерывным образом переходит в тетрагональную фазу 3. Точки L и M — трехфазные.

В связи с тем, что вид диаграммы фазовых состояний в окрестности критической точки в зависимости от соотношения между силовыми константами модели может столь существенно меняться, возникает необходимость выяснить, какие вообще картины фазовых состояний в этой области могут существовать, а также определить условия их реализации. Это также актуально для твердого раствора $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$, поскольку, как уже отмечалось ранее, в настоящее время вид ее диаграммы ФС вблизи N -фазной точки не определен, что делает необходимым рассмотрение всех возможных вариантов.

4. Возможные типы диаграмм фазовых состояний

В области, где переходы из симметричной фазы являются фазовыми переходами второго рода, либо переходами первого рода, „близкими“ ко второму, т.е. сопровождаемыми малыми (в пределе бесконечно малыми)

скачками параметра порядка, вид диаграмм фазовых состояний можно определить, используя методы феноменологической теории. Необходимо отметить, что в этих областях непосредственное использование численных методов представляется менее эффективным, поскольку расчет требует очень высокой степени точности, в связи с тем что различия в термодинамических потенциалах фаз в этой области асимптотически малы.

Простейший термодинамический потенциал, позволяющий получить набор типичных диаграмм фазовых состояний в этой области, имеет вид

$$\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \alpha_3 I_1^3 + \beta_1 I_2 + \beta_2 I_2^2 + \delta I_1 I_2, \quad (4)$$

где $I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$, $I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2$. Параметры порядка η связаны с ПП f и g следующим образом: $\eta_1 \sim \sqrt{3}f_1$, $\eta_2 \sim f_2$, $\eta_1 \sim \sqrt{3}g_1$, $\eta_2 \sim g_2$.

Согласно основным положениям феноменологической теории термодинамический потенциал (4) — это наиболее существенная часть разложения термодинамического потенциала в ряд по малому параметру порядка [32]. Компоненты параметра порядка в экстремальных точках этого потенциала также должны быть малы. Обычно для абсолютной устойчивости малого решения предполагается, что коэффициенты при высоких степенях, в данном случае шестой (т.е. α_3, β_2), положительны и по величине больше всех остальных. Не уменьшая общности рассмотрения, полагаем $\beta > 0$.

Типичные диаграммы фазовых состояний в окрестности особой точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$, описываемые термодинамическим потенциалом (4), приведены на рис. 3.

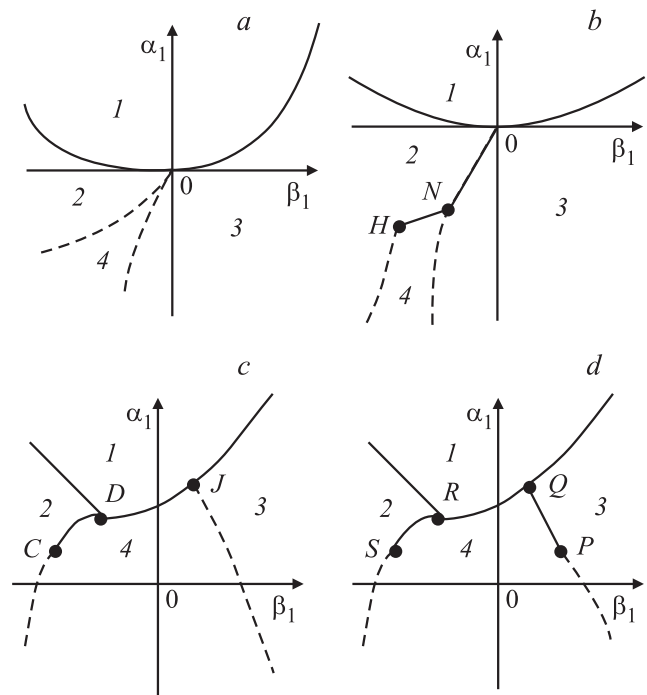


Рис. 3. Вид диаграмм ФС в окрестности особой точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$, описываемых ТП (4) при: а) $\alpha_2 > 0$, $\gamma = 4\alpha_2\beta_2 - \delta^2 > 0$; б) $\alpha_2 \gtrsim 0$, $\gamma \lesssim 0$; в) $\alpha_2 \lesssim 0$, $\delta \lesssim \beta_2$; д) $\alpha_2 \lesssim 0$, $\delta \ll \beta_2$.

Диаграмма, изображенная на рис. 3, *a*, хорошо известна. Она была получена и детально исследована в [18]. Фазовые диаграммы, показанные на рис. 3, *b-d*, получены и подробно исследованы в [25,26].

Переход от термодинамического потенциала (2) к потенциалу (4) осуществляется следующим образом. Полагая оба параметра порядка малыми, разлагаем потенциал (2) в ряд по степеням параметров порядка. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{F}{T} = & \frac{1-x}{3} a_1(3f_1^2 + f_2^2) + \frac{x}{3} a_2(3g_1^2 + g_2^2) \\ & + \frac{x}{9} b(3f_1g_1 + f_2g_2) - \frac{x}{3} (g_1^3 - g_1g_2^2) - \frac{1-x}{3} (f_1^3 - f_1f_2^2) \\ & + \frac{1-x}{18} (3f_1^2 + f_2^2)^2 + \frac{x}{18} (3g_1^2 + g_2^2) + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$a_1 = \frac{1-x}{3} \frac{A_1}{T} + 1, \quad a_2 = \frac{x}{3} \frac{A_2}{T} + 1, \quad b = (1-x) \frac{B}{T}.$$

Затем, решая уравнения состояния (3), получаем

$$\begin{aligned} g_1 = & -\frac{b}{6a_2} f_1 + \frac{b^2}{2 \cdot 6^3 a_2^3} f_1^2 + \frac{b^3(2a_2 - 1)}{2 \cdot 6^3 a_2^5} f_1^3 \\ & - \frac{b^2}{6^3 a_2^3} f_2^2 + \frac{b^3(2a_2 - 1)}{6 \cdot 6^3 a_2^5} f_2^2 f_1 + \dots \\ g_2 = & -\frac{b}{6a_2} f_2 + \frac{b^3(2a_2 - 1)}{6^4 a_2^5} f_2^3 - \frac{b^2}{6^2 a_2^3} f_1 f_2 \\ & + \frac{b^3(2a_2 - 3)}{6^4 a_2^5} f_1^2 f_2 + \dots \end{aligned}$$

Найденные выражения подставляем вместо параметров порядка g_i в термодинамический потенциал (5) и получаем в виде ряда эффективный термодинамический потенциал (4), зависящий только одного параметра порядка f . В этом потенциале коэффициенты при степенях параметра порядка сложным образом зависят и от концентрации x , и от силовых констант. В частности,

$$\begin{aligned} \alpha_1 = & \left(\frac{1-x}{9} \right) \left\{ \left[(1-x) \frac{A_1}{T} + 3 \right] - \frac{1}{4} x \left(\frac{B}{T} \right)^2 \frac{(1-x)}{\left(x \frac{A_2}{T} + 3 \right)} \right\}, \\ \alpha_2 = & \left(\frac{1-x}{18} \right) \left\{ 1 + \frac{1}{32} x(1-x)^3 \left(\frac{B}{T} \right)^4 \frac{(3 + 2x \frac{A_2}{T})}{\left(x \frac{A_2}{T} + 3 \right)^5} \right\}, \\ \beta_1 = & - \left(\frac{1-x}{3} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{8} x \left(\frac{B}{T} \right)^3 \frac{(1-x)^2}{\left(x \frac{A_2}{T} + 3 \right)^3} \right\}. \end{aligned}$$

Аналогичным образом были получены коэффициенты α_3, β_2 и δ . Они здесь не приведены вследствие громоздкости выражений.

В случае $A_2 = 0.35A_1, B = -0.9A_1$ координаты особой точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ следующие: $x = 0.803, T = 0.141(-A_1)$. Из рис. 1 видно, что координаты точек K и $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ совпадают, поэтому в непосредственной близости от точки K диаграмма фазовых состо-

яний будет иметь вид, подобный тому, что изображен на рис. 3, *a*. Также в окрестности этой точки будут наблюдаться специфические особенности физических свойств, в частности может появиться область, в которой модуль $c_{11} - c_{12}$ будет близок к нулю [6].

В случае $A_2 = 0.35A_1, B = -0.9A_1$ координаты точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ следующие: $x = 0.766, T = 0.112(-A_1)$. В ней $\alpha_2 > 0, \beta_2 > 0$, но $\gamma < 0$ и $\delta > 0$. Поэтому в непосредственной близости от особой точки диаграмма фазовых состояний модельного термодинамического потенциала (2) будет подобна той, что изображена на рис. 3, *b*. В этом случае ромбическая фаза оказывается „оторванной“ от кубической.

При $A_2 = 0.35A_1, B = -0, 3A_1$ координаты особой точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ следующие: $x = 0.759, T = 0.106(-A_1)$. В этой точке коэффициенты α_3 и β_2 отрицательны, поэтому использовать термодинамический потенциал (4) для анализа расположения фазовых состояний вблизи особой точки нельзя. Действительно, из рис. 2 видно, что границы между упорядоченными и симметричной фазами заметно удалены от особой точки. Поэтому, несмотря на то что диаграмма на рис. 2 подобна диаграмме рис. 3, *c*, описать ее с помощью ТП (4) невозможно, необходимо использовать для анализа термодинамический потенциал (2).

При $A_2 = 0.7A_1, B = -0.5A_1$ координаты особой точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ следующие: $x = 0.598, T = 0.178(-A_1)$. В этой точке коэффициент α_2 очень мал по величине и отрицателен, так как $\alpha_2 \leq 0$ при $x \geq 0.594$. Поэтому в окрестности особой точки диаграмма ФС ТП (2) будет подобна изображенной на рис. 3, *c*.

5. Учет деформируемости решетки

Полученные выше результаты относятся к недеформируемой, „зажатой“ решетке. Однако фазовые переходы, наблюдаемые в этих кристаллах, относятся к „собственно сегнетоэластическим“ фазовым переходам, они сопровождаются появлением значительных одноосных деформаций. Это связано с тем, что трансформационные свойства параметров порядка и тензора одноосных деформаций совпадают. Поэтому деформации линейно зависят от компонент параметра порядка. Для того чтобы оценить величину возникающих деформаций и их влияние на термодинамические свойства системы, необходимо учесть в термодинамическом потенциале взаимодействие параметра порядка с этими деформациями и вклад от упругой энергии. Далее ограничимся учетом только линейной стрижки. Тогда неравновесный модифицированный термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\begin{aligned} F_1 = & F - \frac{1-x}{3} \kappa(3U_1f_1 + U_2f_2) - \frac{x}{3} \lambda(3U_1g_1 + U_2g_2) \\ & + \frac{C_1}{2} (3U_1^2 + U_2^2) + \frac{C_2}{2} \xi^2, \end{aligned}$$

где F — термодинамический потенциал (2), $C_{1,2}$ — коэффициенты, смысл которых станет понятен из даль-

нейшего, κ и λ — коэффициенты линейной стрикции,

$$U_1 = (1/3)(2u_{zz} - u_{yy} - u_{xx}), \quad U_2 = u_{yy} - u_{xx},$$

$$\xi = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}.$$

Из условий $\frac{\partial F_1}{\partial U_i} = 0$ ($i = 1, 2$) следует

$$U_1(x) = \frac{1}{C_1(x)} \left(\frac{1-x}{3} \kappa f_1(x) + \frac{x}{3} \lambda g_1(x) \right),$$

$$U_2(x) = \frac{1}{C_1(x)} \left(\frac{1-x}{3} \kappa f_2(x) + \frac{x}{3} \lambda g_2(x) \right). \quad (6)$$

Подставив эти выражения вместо U_i в F_1 , получаем „эффективный“ термодинамический потенциал, зависящий только от параметров порядка. Этот новый потенциал имеет тот же вид, что и потенциал (2), но с другими силовыми константами — A_{10} , A_{20} , B_0

$$A_{10} = A_1 - \frac{\kappa^2}{2C_1}, \quad A_{20} = A_2 - \frac{\lambda^2}{2C_1}, \quad B_0 = B - \frac{\kappa\lambda}{C_1}. \quad (7)$$

Модули упругости для кубической и тетрагональной фаз при $x \neq 0, 1$ определяются выражениями

$$c_{11}-c_{12} = 2 \left\{ C_1 - \frac{1}{9G_2} \left[(1-x)^2 \kappa^2 \frac{\partial^2 F}{\partial g_2^2} - 2x(1-x)\kappa\lambda \frac{\partial^2 F}{\partial f_2 \partial g_2} + x^2 \lambda^2 \frac{\partial^2 F}{\partial g_2^2} \right] \right\},$$

$$c_{33}-c_{23} = 2 \left\{ C_1 - \frac{1}{3G_1} \left[(1-x)^2 \kappa^2 \frac{\partial^2 F}{\partial g_1^2} - 2x(1-x)\kappa\lambda \frac{\partial^2 F}{\partial f_1 \partial g_1} + x^2 \lambda^2 \frac{\partial^2 F}{\partial g_1^2} \right] \right\},$$

где

$$G_1 = \frac{\partial^2 F}{\partial f_i^2} \frac{\partial^2 F}{\partial g_i^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial f_i \partial g_i} \right)^2 \quad (i = 1, 2),$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial f_1^2} = 6 \left(\frac{1-x}{3} \right)^2 A_1 + 2 \frac{1-x}{3} T \left(\frac{2}{1+2f_1} + \frac{1}{1-f_1} \right),$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial f_2^2} = 2 \left(\frac{1-x}{3} \right)^2 A_1 + 2 \frac{1-x}{3} T \left(\frac{1}{1-f_1} \right),$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial g_1^2} = 6 \left(\frac{x}{3} \right)^2 A_2 + 2 \frac{x}{3} T \left(\frac{2}{1+2g_1} + \frac{1}{1-g_1} \right),$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial g_2^2} = 2 \left(\frac{x}{3} \right)^2 A_2 + 2 \frac{x}{3} T \left(\frac{1}{1-g_1} \right),$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial f_1 \partial g_1} = \frac{x(1-x)}{3} B = 3 \frac{\partial^2 F}{\partial f_2 \partial g_2}.$$

В кубической фазе $c_{11} = c_{22} = c_{33}$, $c_{12} = c_{13} = c_{23}$,

$$c_{11}-c_{12} = 2 \left\{ C_1 - \frac{2x(1-x)}{9G_1} \left[(1-x)\kappa^2(xA_2 + 3T) - x(1-x)\kappa\lambda B + x\lambda^2((1-x)A_1 + 3T) \right] \right\},$$

$$G_1 = \frac{x(1-x)}{9} \left\{ 4[(1-x)A_1 + 3T](xA_2 + 3T) - x(1-x)B^2 \right\}.$$

В частности, при $x = 0$

$$c_{11}-c_{12} = 2 \left[C_1(x=0) - \frac{\kappa^2}{3} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial f_1^2} \right)^{-1} \right]$$

$$= 2 \left[C_1(x=0) - \frac{\kappa^2}{2(A_1 + 3T)} \right],$$

аналогично при $x = 1$

$$c_{11}-c_{12} = 2 \left[C_1(x=0) - \frac{\lambda^2}{2(A_2 + 3T)} \right].$$

При $x = 0$ по мере приближения к точке ФП в тетрагональную фазу модуль $c_{11}-c_{12}$ уменьшается. Если вклад от деформаций велик, т.е. $\kappa^2/2C > |A_1|$, либо $\kappa^2/2C \lesssim |A_1|$, то зависимость C_0 от температуры будет описываться соотношением $a(T - T_c)$, где a — const, T_c — температура потери устойчивости кубической фазы, а упругая податливость — законом Кюри–Вейсса. В этом случае параметром порядка является тензор одноосных деформаций U и ФП можно характеризовать как собственно деформационный.

Если $\kappa^2/2C \ll |A_1|$, то $A_1 \gtrsim A_{10}$, поэтому при приближении к точке перехода коэффициент a будет существенно зависеть от температуры и закон Кюри–Вейсса для упругой податливости выполняться не будет, а переход становится псевдособственным деформационным ФП. В этом случае при ФП первого рода аномалии модуля C_0 — такие, как величина „скачка“ и степень размягчения — будут выражены гораздо слабее.

В тетрагональной фазе модули при $x = 0$ ($f_1 \neq 0$) равны

$$c_{11}-c_{12} = 2 \left[C_1 - \frac{\kappa^2}{9} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial f_2^2} \right)^{-1} \right],$$

$$c_{33}-c_{23} = 2 \left[C_1 - \frac{\kappa^2}{3} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial f_1^2} \right)^{-1} \right].$$

Так как в точке ФП первого рода

$$3 \frac{\partial^2 F}{\partial f_2^2} (f_1 \neq 0) > \frac{\partial^2 F}{\partial f_1^2} (f_1 \neq 0) > \frac{\partial^2 F}{\partial f_1^2} (f_1 = 0),$$

то при переходе модуль $c_{11}-c_{12}$ кубической фазы расщепляется. Оба модуля тетрагональной фазы увеличиваются „скачком“, при этом $c_{33}-c_{23}$ становится больше

$c_{11}-c_{12}$. Дальнейшее понижение температуры приводит к росту величин $\frac{\partial^2 F}{\partial f_1^2}$ ($f_1 \neq 0$) и $\frac{\partial^2 F}{\partial f_2^2}$ ($f_1 \neq 0$). При $T \rightarrow 0$ они неограниченно возрастают, поскольку $f_1 \rightarrow 1$, соответственно $(c_{33}-c_{23})/2 \rightarrow C_1$. Таким образом, коэффициент C_1 — это модуль упругости $(c_{33}-c_{23})/2$ в области $T \sim 0$, т.е. там, где параметры порядка оказываются в состоянии насыщения и практически не реагируют на появление небольших деформаций. Аналогичным образом можно проанализировать поведение упругих модулей при $x = 1$. (Что касается коэффициента C_2 , то он необходим для расчета других упругих модулей.)

Зная величину C_1 , можно из (6) оценить коэффициент линейной стрикции κ , воспользовавшись соотношением $\Delta U_1 \sim \Delta f_1$, где ΔU_1 — экспериментально наблюдаемый „скачок“ одноосной деформации при фазовом переходе первого рода, Δf_1 — рассчитанный „скачок“ параметра порядка. Все значения, в том числе и константа C_1 , берутся при $x = 0$. Аналогичным образом можно оценить значение коэффициента λ , взяв Δg_1 , ΔU_1 и C_1 при $x = 1$.

Значения констант A_{10} и A_{20} , а также соотношение между ними можно оценить по величине температур ФП при $x = 0$ и $x = 1$ соответственно. Если твердый раствор в симметричной фазе удовлетворяет правилу Вегарда, то приближенно можно считать, что $C(x) \sim (1-x)C(x=0) + xC(x=1)$. Если при этом известна температура ФП из симметричной фазы при каком-либо x , кроме $x = 0$ и $x = 1$, то можно оценить и величину константы B_0 . Знание A_{10} , A_{20} и B_0 дает возможность на качественном уровне предсказать сценарий термодинамического поведения исследуемого твердого раствора, а также вид (x, T) -диаграммы.

6. Обсуждение

Согласно полученным результатам при $B > -A_2$ диаграммы ФС в окрестности особой точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ имеют вид, подобный изображенному на рис. 3, а. Картина ФС начинает меняться при $B \sim -A_2$. В этом случае диаграммы несколько меняют вид и становятся подобны изображенным на рис. 3, б. В области $B \sim -A_2$ вид диаграмм ФС существенно меняется, они становятся подобны изображенным на рис. 2, 3, с, д.

При фиксированном значении константы A_2 уменьшение константы B следующим образом влияет на положение особой точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ на (x, T) -плоскости: и критическая концентрация, и критическая температура убывают — первая очень слабо, вторая более заметно. С ростом A_2 обе координаты критической точки заметно меняются. Критическая концентрация убывает, а критическая температура растет. Таким образом, положение особой точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ на (x, T) -плоскости зависит в основном от соотношения между A_1 и A_2 , а картина ФС в окрестности этой точки — от соотношения между A_2 и B .

Если основной вклад в константы A_{10} , A_{20} , B_0 вносит стрикционное взаимодействие, т.е. взаимодействие посредством деформаций, то из (7) следует

$-A_{10} > B_0 > -A_{20}$. В этом случае диаграмма ФС в окрестности особой точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ будет иметь вид, аналогичный рис. 3, а. Подобная картина будет наблюдаться и в том случае, когда обе подсистемы состоят из катионов с частично заполненными t_{2g} (либо e_g) уровнями. В частности, таковыми являются следующие сочетания катионов: в подсистеме вытянутых это $t_{2g}^1(d^3)$ или $t_{2g}^4(d^8)$, в подсистеме сжатых тетраэдров — $t_{2g}^2(d^4)$ или $t_{2g}^5(d^9)$. Аналогично для катионов e_g^1 , в одной подсистеме — катионы с заполненной орбиталью $d_{x^2-y^2}$, в другой — с заполненной орбиталью $d_{2z^2-x^2-y^2}$. Ситуация может измениться, если в одну подсистему войдут катионы с частично заполненными t_{2g} уровнями, а в другую — катионы с частично заполненными e_g уровнями. При этом взаимодействия внутри подсистем могут оказаться больше, чем взаимодействия между подсистемами, т.е. будет выполняться соотношение $-A_{10} > -A_{20} > B_0$.

Из анализа, проведенного ранее, следует, что особенности диаграмм ФС соединений, подобных $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, такие, как наличие ромбической и двух антиизооструктурных тетрагональных фаз, обусловлены конкуренцией упорядочений подсистем тетраэдров, деформированных вследствие эффекта Яна-Теллера противоположным образом. Если же во второй подсистеме вместо ЯТ-катиона взять аналогичный по кристаллохимическим параметрам, но обычный катион, то с ростом концентрации частиц второй подсистемы температура ФП из кубической в тетрагональную фазу будет уменьшаться сильнее, по сравнению с тем, что имело место, когда вторая подсистема состояла из ЯТ-катионов с другим типом деформации анионного тетраэдра. Это означает, что ЯТ-катионы с другим типом искажения тетраэдра в большей мере способствуют формированию упорядоченного состояния по сравнению с обычными катионами. Подобное явление наблюдалось в твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [10], а также $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ [11].

7. Заключение

Ранее [23], как уже отмечалось, модельный подход применялся для описания ФП в твердом растворе $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. При использовании упрощения, связанного с заменой усредненной деформации подсистем поразному искаженных полиэдров, была воспроизведена (x, T) -диаграмма ФС, наблюдаемая в этом твердом растворе. Такое „сужение“ конфигурационного пространства модели, обусловленное заменой двух ПП одним, а также использование двух силовых констант вместо трех существенным образом ограничили возможности модельного подхода в описании различных сценариев термодинамического поведения систем твердых растворов с двумя типами ЯТ-катионов. При этом можно получить только диаграммы ФС-типа, рис. 3, а. Диаграммы, в которых ромбическая фаза „оторвана“ от кубической (рис. 3, б), либо ромбическая фаза граничит

с кубической по линии фазовых переходов (а не в точке!) (рис. 2, 3, *c*), получить при таком подходе невозможно.

На основе предложенного подхода были определены величины ПП f_1, f_2, g_1, g_2 , характеризующие тип и степень упорядочения в каждой из подсистем искаженных тетраэдров твердого раствора. Поскольку имеется связь между деформацией тетраэдра и расположением стабилизированной электронной орбитали ЯТ-катиона, то, зная ПП f, g , можно представить характер упорядочения орбиталей для каждой подсистемы ЯТ-катионов. Эта информация важна и для понимания того, как будет формироваться магнитный порядок в твердом растворе.

Если отвлечься от наличия магнитного упорядочения, которое обычно очень слабо связано со структурными искажениями, то диаграмма ФС, наблюдаемая в $MnTi_{2-x}V_xO_4$ [27], подобна диаграмме на рис. 2. Диаграмма ФС системы $Fe_{1-x}Mn_xCr_2O_4$ [33] подобна диаграмме на рис. 3, *b* при $A_2 = 0.35A_1, B = -0.4A_1$.

Собственно сегнетоэластические ФП, обусловленные ориентационным упорядочением искаженных полиэдров, можно описать, опираясь на термодинамический потенциал (2), и в шпинельных системах, содержащих ЯТ-катионы в октаэдрических позициях, а также в других кубических кристаллах, в частности, в перовскитах (пр. гр. O_h^1) и в некоторых типах упорядоченных перовскитов (пр. гр. O_h^5).

Необходимо отметить, что соседние октаэдры в шпинелях имеют общее ребро, а в перовскитах — общую вершину. В связи с этим возникает вопрос о том, в какой мере ориентации искаженных полиэдров являются независимыми. Эту проблему можно разрешить, воспользовавшись представлениями модели „отталкивания электронных пар валентной оболочки“ [34]. Согласно этой модели электронные оболочки d^n ($n < 10$) при соответствующих условиях могут иметь форму сжатого либо вытянутого эллипсоида. Выбрав в качестве структурной единицы, имеющей в кубическом кристалле три направления ориентации, не искаженный октаэдр, а сам ЯТ-катион, получаем систему структурных единиц, которые могут ориентироваться независимо друг от друга. При этом окружающие анионы подстраиваются под упорядочение подсистемы ЯТ-катионов. Однако, поскольку в таких системах (особенно в перовскитах) взаимодействие между ЯТ-катионами во многом определяется косвенным взаимодействием через подсистему анионов, обычно возникает упорядочение антиферродисторсионного типа, с мультипликацией ячейки ($\mathbf{k} \neq 0$). Такой подход использовался при анализе упорядочений в перовскитах в работе [35].

Список литературы

- [1] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 328 с.
- [2] J.B. Goodenough. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 1 (1998).
- [3] К.И. Кутель, Д.И. Хомский. УФН **138**, 621 (1982).
- [4] J. Kanamori. *J. Appl. Phys.* **31**, 14S (1960).
- [5] И.Б. Берсукер. Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. Наука, М. (1987). 344 с.
- [6] H. Ishibashi, T. Yasumi. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e610 (2007).
- [7] B.J. Kennedy, Q.J. Zhou. *Solid State Chem.* **181**, 2227 (2008).
- [8] M.R. Suchomel, D.P. Shoemaker, L. Ribaud. *Phys. Rev. B* **86**, 054406 (2012).
- [9] M. Tovar, R. Torabi, C. Welker, F. Fleisher. *Physica B* **385–386**, 196 (2006).
- [10] Y. Kino, S. Miyahara. *J. Phys. Soc. Jpn* **21**, 2732 (1966).
- [11] A. Wold, R.J. Arnett, E. Wipple, J.B. Goodenough. *J. Appl. Phys.* **34**, 1085 (1963).
- [12] J.D. Dunitz, L.E. Orgel. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 20 (1957).
- [13] H.A. Jahn, E. Teller. *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220 (1937).
- [14] R.A. Fregola, F. Bosi, H. Skogby, U. Halenius. *Am. Mineral.* **97**, 1821 (2012).
- [15] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во АН УССР, Киев (1961). 155 с.
- [16] C. Haas. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1225 (1965).
- [17] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 584 с.
- [18] В.П. Сахненко, В.М. Таланов. ФТТ **21**, 2435 (1979).
- [19] J.B. Goodenough, A.L. Loeb. *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955).
- [20] P.J. Wojtowicz. *Phys. Rev.* **116**, 32 (1959).
- [21] E. Pytte. *Phys. Rev. B* **3**, 3503 (1971).
- [22] R. Englman, B. Halperin. *Phys. Rev. B* **2**, 75 (1970).
- [23] M. Kataoka, J. Kanamori. *J. Phys. Soc. Jpn* **32**, 113 (1972).
- [24] D. Reinen, M. Atanasov, G.St. Nikolov, St. Friedhelm. *Inorg. Chem.* **27**, 1678 (1988).
- [25] A.A. Mukovnin, V.M. Talanov. *Solid State Commun.* **152** 2012 (2013).
- [26] V.M. Talanov, A.A. Mukovnin. *Eur. Phys. J. B* **86**, 448 (2013).
- [27] T. Sonehara, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, T. Katsufuji. *Phys. Rev. B* **74**, 104424 (2006).
- [28] E. Riedel, J. Kahler, N. Pfeil. *Z. Naturforsch.* **44b**, 1427 (1989).
- [29] K. Kose, S. Iida. *J. Appl. Phys.* **55**, 2321 (1984).
- [30] W. Gorsky. *Z. Physik.* **50**, 64 (1928).
- [31] W.L. Bragg, E.J. Williams. *Proc. R. Soc. A* **145**, 699 (1934).
- [32] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976). 584 с.
- [33] S. Ohtani, Y. Watanabe, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, Y.J. Noda. *Phys. Cond. Matter* **22**, 176003 (2010).
- [34] Р. Гиллеспи, И. Харгиттаи. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. Мир, М. (1992). 296 с.
- [35] М.П. Ивлиев. ФТТ **51**, 1472 (2009).