

УДК 538.495

©1995

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КООПЕРАТИВНЫХ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ФЕРРОЭЛАСТИКАХ СО СЛУЧАЙНЫМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ

*М.А.Иванов, В.Я.Митрофанов, В.Б.Фетисов, А.Я.Фишман*

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,  
620219, Екатеринбург, Россия  
(Поступила в Редакцию 31 января 1995 г.)

Исследовано влияние случайных кристаллических полей на структурные превращения из тетрагональной в октаэдрическую фазу в концентрированных ян-теллеровских системах с кооперативным эффектом Яна-Теллера. Показано, что во всей области существования изоморфного превращения имеет место фазовый переход первого рода. Найдены критические значения дисперсии случайных полей, отвечающие полному подавлению структурного превращения. Показана возможность идентификации механизма подавления фазового перехода по температурной зависимости теплоемкости.

1. Рассматривается влияние случайных кристаллических полей на структурные превращения из тетрагональной в октаэдрическую фазу в концентрированных ян-теллеровских (ЯТ) системах с кооперативным эффектом ЯТ. Примером таких систем могут служить оксиды со структурой шпинели, содержащие ЯТ ионы группы железа ( $Mn^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и др.) [1,2]. Источники случайных полей в них обусловлены нестехиометрией, наличием замещений и распределением катионов по тетра- и октаподрешеткам [3]. Свойства ЯТ ферроэластиков с фазовым превращением (ФП) второго рода в случайных кристаллических полях исследовалась ранее в ряде работ (см., например, [3-5]). Было показано, что случайные кристаллические поля редуцируют температуру перехода и могут полностью подавлять его при достаточно больших дисперсиях случайных полей. В интересующих нас шпинельных системах структурные фазовые превращения «ферро»-типа являются, как правило, переходами первого рода. В связи с этим в настоящей работе рассматривается специфика эффектов редукции в случайных полях параметра порядка и температуры перехода для указанных оксидов. Кроме того, исследуется поведение низкотемпературной теплоемкости ЯТ ионов. Показано, что характерные особенности температурной зависимости теплоемкости, в частности наличие линейного по температуре вклада, дают возможность идентифицировать механизм подавления структурных превращений в шпинелях при изменении их состава.

2. Воспользуемся для простоты при описании структурного преобразования «ферро»-типа в ЯТ подсистеме развитым в [2] подходом с выделением в гамильтониана однородной ЯТ деформации. Тогда для двукратно вырожденных ЯТ ионов имеет [6]

$$H = (V e_{E\vartheta} + h_{E\vartheta} + V_2(e_{E\vartheta}^2 - e_{E\varepsilon}^2)) U_{E\vartheta} + (V e_{E\varepsilon} - 2V_2 e_{E\vartheta} e_{E\varepsilon} + h_{E\varepsilon}) U_{E\varepsilon}, \quad (1)$$

где  $V$  и  $V_2$  — параметры взаимодействия двукратно вырожденного термина с ЯТ деформациями  $e_{E\vartheta} = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/2$  и  $e_{E\varepsilon} = \sqrt{3}(e_{xx} - e_{yy})/2$ ;  $h_{E\vartheta}, h_{E\varepsilon}$  — компоненты двумерного случайного кристаллического поля;  $U_{E\vartheta}, U_{E\varepsilon}$  — орбитальные операторы, заданные в пространстве функций орбитального дублета.

Энергия ЯТ ионов, связанная с деформациями  $e_{E\vartheta}, e_{E\varepsilon}$  и не зависящая от орбитальных операторов  $U_{E\vartheta}$  и  $U_{E\varepsilon}$ , с учетом ангармонизма третьего порядка равна

$$W = K(e_{E\vartheta}^2 + e_{E\varepsilon}^2)/2 + V_3 e_{E\vartheta} (e_{E\vartheta}^2 - e_{E\varepsilon}^2), \quad (2)$$

где  $K$  и  $V_3$  — соответствующие упругие константы.

Анализ фазовых состояний рассматриваемой системы будем проводить в двух предельных случаях, когда параметр  $V e_{E\vartheta}$ , характеризующий кооперативное взаимодействие в низкотемпературной фазе, либо много больше (случай а), либо много меньше (случай б) энергии ангармонизма второго  $V_2 e_{E\vartheta}^2$  и третьего порядков  $V_3 e_{E\vartheta}^3$ . Однородная ЯТ деформация  $e_{E\varepsilon}$  в тетрагональной фазе равна нулю.

В случае а орбитальные операторы  $U_{E\vartheta}$  и  $U_{E\varepsilon}$  могут рассматриваться в электронном базисе  $E$ -терма и соответственно равны [6]

$$U_{E\vartheta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad U_{E\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Тогда, минимизируя свободную энергию ЯТ подсистемы по параметру порядка  $e \equiv e_{E\vartheta}$ , получаем следующее уравнение для его нахождения:

$$e = \left( (V - 2V_2 e)/K \right) \overline{\left( (Ve + h_{E\vartheta} - V_2 e^2)/E(e, \mathbf{h}) \right) \text{th} \left( E(e, \mathbf{h})/T \right)},$$

$$E(e, \mathbf{h}) = \left( (Ve + h_{E\vartheta} - V_2 e^2)^2 + h_{E\varepsilon}^2 \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где черта над формулой означает усреднение по распределению случайных кристаллических полей  $h_{E\vartheta}$  и  $h_{E\varepsilon}$ , а параметр  $V_3$  для краткости положен равным нулю. Здесь и в дальнейшем при конфигурационном усреднении используется функция распределения случайных полей  $f(\mathbf{h}) \equiv f(h_{E\vartheta}, h_{E\varepsilon})$  гауссовского типа [3]

$$f(\mathbf{h}) = (\pi \Delta^2)^{-1} \exp \left\{ - (h_{E\vartheta}^2 + h_{E\varepsilon}^2)/\Delta^2 \right\}, \quad (5)$$

где  $\Delta$  — дисперсия случайных кристаллических полей. Характерные температурные зависимости параметра порядка  $e$  при различных

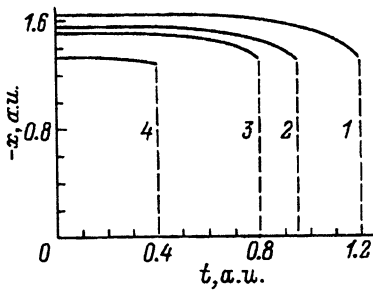


Рис. 1. Температурные зависимости параметра порядка  $x(t)$  при различных величинах дисперсий  $\Delta$  (случай а).  $\Delta$ : 1 — 0.4, 2 — 0.8, 3 — 0.9, 4 — 1.1. Параметр ангармонизма  $p = 0.2$ .

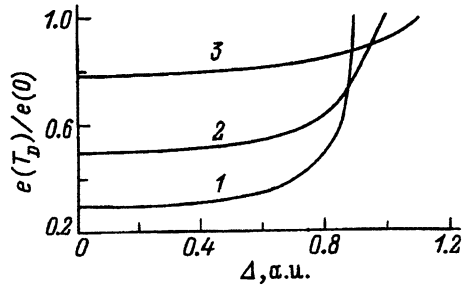


Рис. 2. Зависимость отношения  $e(T_D)/e(T \rightarrow 0)$  от дисперсии  $\Delta$  случайных кристаллических полей при различных значениях параметра ангармонизма  $p$ .  $p$ : 1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 0.2.

величинах дисперсии  $\Delta$  представлены на рис. 1. При этом использованы следующие безразмерные переменные:  $x = e/e_0$ ,  $t = T/(V_0)$ ,  $d = \Delta/(Ve_0)$ ,  $p = V_2/K$ ,  $e_0 = V/K$ .

Видно, что во всей области дисперсии  $\Delta \leq \Delta_{\text{crit}}$  фазовое превращение «тетра-окта» остается переходом первого рода. При этом с ростом дисперсии случайных полей происходит уменьшение как параметра порядка  $e$ , так и температуры фазового превращения  $T_D$ .

На рис. 2 показана зависимость отношения  $e(T_D)/e(T \rightarrow 0)$  от дисперсии  $\Delta$  при различных значениях параметра  $p$ . Видно, что при малых величинах  $p$  происходит изменение характера ФП с ростом  $\Delta$ . При  $\Delta \ll \Delta_{\text{crit}}$  ФП являются близкими ко второму роду ( $|p| \ll 1$ )

$$T_D \cong (Ve_0)(1 + 6p^2), \quad e(T_D) \cong -6pe_0, \quad e(T = 0) \cong -(1 + 2|p|)e_0 \text{sign}(p).$$

При стремлении  $\Delta$  к  $\Delta_{\text{crit}}$  эти ФП становятся типичными переходами первого рода в указанной области значений  $|p| \ll 1$ . Соответствующие выражения для температуры  $T_D$  и параметров порядка  $e(T_D)$  и  $e(T \rightarrow 0)$  имеют следующий вид ( $\Delta \rightarrow \Delta_{\text{crit}}$ ) (см. Приложение):

$$T_D^3 = (1/\eta) \left( 1 - 2d/\sqrt{\pi} + \sqrt{\pi}(pd)^2/(d - 3\sqrt{\pi}/8) \right), \quad e(T_D) \cong -2\pi pe_0,$$

$$e(T \rightarrow 0) = -\frac{6\sqrt{\pi}d^2 e_0}{(8d - 3\sqrt{\pi})} \times$$

$$\times \left( p + \left[ p^2 + (2^7/\pi^{5/2})d^2(d - 3\sqrt{\pi}/8)(1 - 2d/\sqrt{\pi}) \right]^{1/2} \right), \quad (6)$$

где

$$\Delta_{\text{crit}} = (\sqrt{\pi}Ve_0/2)(1 + 2\pi p^2), \quad \eta = 3\zeta(3)/(2\sqrt{\pi}).$$

Таким образом, практически во всей области  $\Delta < \Delta_{\text{crit}}$  температура перехода  $T_D$  квадратична, а параметр порядка  $e(T_D)$  линейно зависит от  $p$  для значений  $|p| \ll 1$ . При этом величина отношения  $e(T_D)/e(T \rightarrow 0)$  меняется с ростом  $\Delta$  от  $6|p|$  при  $\Delta = 0$  до 1 при  $\Delta \rightarrow \Delta_{\text{crit}}$ . Критическое значение дисперсии  $\Delta_{\text{crit}}$  относительно слабо зависит от параметра ангармонизма  $p$ .

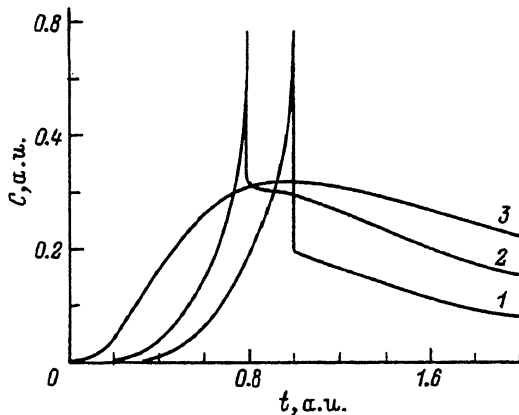


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости  $C(t)$  при различных величинах дисперсии  $\Delta$  (случай а).

$\Delta$ : 1 — 0.6, 2 — 1.0, 3 — 1.3. Параметр ангармонизма  $p = 0.2$ .

Полученные выражения позволяют проанализировать концентрационные зависимости величин  $\epsilon$  и  $T_D$  для конкретных видов замещений в кристаллической решетке. Например, в случае замещения ЯТ центров орбитально невырожденными ионами можно положить

$$\epsilon_0(c) = (V/K)(1 - c), \quad \Delta^2(c) = \Delta^2(0) + c\Delta_1^2.$$

В результате критическая концентрация  $c_{\text{crit}}$ , при которой ФП в системе исчезает  $T_D(c) = 0$ , в этом случае оказывается равной

$$c_{\text{crit}} \cong (\pi/4)T_D^2(c=0)/\Delta_1^2, \quad (7)$$

где для простоты считалось, что  $\Delta^2(0) = 0$  и  $c_{\text{crit}} \ll 1$ .

Исследуем теперь поведение теплоемкости  $C(T)$  кооперативной ЯТ подсистемы в случайных полях

$$C(T) = \frac{\partial}{\partial T} \left[ Ke^2(T)/2 - \overline{E(e, h) \text{th}(E(e, h)/T)} \right]. \quad (8)$$

Особенностью температурной зависимости  $C(T)$  является ее неэкспоненциальный характер при низких температурах ( $T \ll \Delta$ ). Это связано с тем, что в случайных полях всегда находятся центры с относительно малой по отношению к  $Ve_0$  энергией расщепления, т.е. центры, у которых молекулярное и низкосимметричное кристаллическое поля почти взаимно скомпенсированы. Доля таких центров с  $h_{E\vartheta} \cong Ve_0$  и определяет вклад в низкотемпературную теплоемкость  $C$ , квадратичный по температуре. Этот вклад увеличивается с ростом  $\Delta$  при  $\Delta < \Delta_{\text{crit}}$  и, наоборот, падает с увеличением  $\Delta$  при  $\Delta > \Delta_{\text{crit}}$  (рис. 3).

Рассмотрим теперь случай б, когда вклад ангармонического взаимодействия в потенциальную энергию превышает энергию кооперативного взаимодействия ЯТ ионов. Ограничимся тогда при анализе свободной энергии ЯТ подсистемы тремя самыми нижними вибранными состояниями (статический предел эффекта ЯТ [6]). В указанном базисе орбитальные операторы  $U_{E\vartheta}$  и  $U_{E\epsilon}$  имеют вид

$$U_{E\vartheta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}, \quad U_{E\epsilon} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3/2} & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3/2} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

При этом соответствующее уравнение для равновесной однородной деформации  $e$  может быть представлено в виде

$$e/e_0 = (3/2) \left( 1 + \exp\{-\varepsilon_1(\mathbf{h}, e)/T\} + \exp\{-\varepsilon_2(\mathbf{h}, e)/T\} \right)^{-1} - 1/2,$$

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{h}, e) = (3/2)(Ve - h_{E\vartheta}) \pm (\sqrt{3/2})h_{E\varepsilon}. \quad (10)$$

Характерные температурные зависимости параметров порядка представлены на рис. 4. Полное подавление структурного ФП наступает при  $\Delta_{\text{crit}} \cong 0.78Ve_0$ .

Отметим, что аналогичное поведение имеет место для систем с ЯТ ионами, основное состояние которых трехкратно вырождено, а в ЯТ взаимодействии доминирует вклад, соответствующий  $e_{E\vartheta}$  и  $e_{E\varepsilon}$  деформациям.

Проанализируем температурную зависимость теплоемкости ЯТ подсистемы в рассмотренном пределе

$$C(T) = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\varepsilon_1(\mathbf{h}, e) \exp\{-\varepsilon_1(\mathbf{h}, e)/T\} + \varepsilon_2(\mathbf{h}, e) \exp\{-\varepsilon_2(\mathbf{h}, e)/T\}}{1 + \exp\{-\varepsilon_1(\mathbf{h}, e)/T\} + \exp\{-\varepsilon_2(\mathbf{h}, e)/T\}} \right] +$$

$$+ V(e/e_0 - 1) \frac{\partial e}{\partial T}. \quad (11)$$

В [7] было показано, что в отсутствие кооперативного эффекта ЯТ система характеризуется наличием линейной температурной зависимости в теплоемкости  $C(T)$  при низких ( $T \ll \Delta$ ) температурах

$$C(T) \sim \gamma T, \quad \gamma \sim g(0) \sim 1/\Delta, \quad (12)$$

где  $g(e)$  — плотность состояний ЯТ возбуждений в случайных полях.

Наличие дополнительного расщепления, связанного с кооперативными взаимодействиями, приводит к уменьшению коэффициента  $\gamma$  по сравнению с (12) в области температур  $T < T_D$ . Соответствующий эффект определяется отношением  $g(Ve)/g(0) \sim \exp(-(Ve/\Delta)^2)$ . Выражение для  $\gamma$  ввиду его громоздкости не приводится. Характерные температурные зависимости  $C(T)$  представлены на рис. 4.

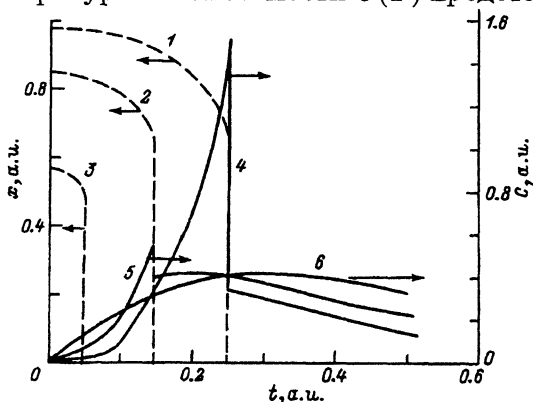


Рис. 4. Температурные зависимости параметра порядка  $x$  и теплоемкости  $C$  при различных величинах дисперсии  $\Delta$  (случай б).

( $1/\Delta$ ): 1, 4 — 2, 2, 5 — 1.5, 3 — 1.3, 6 — 1.

При замещениях ЯТ ионов орбитально невырожденными примесными центрами в исследуемых системах увеличение  $\Delta(c)$  с концентрацией примесей приводит к росту величины  $\gamma$  при  $\Delta < \Delta_{\text{crit}}$  ( $T < T_D$ ) и, наоборот, падению  $\gamma \sim 1/\Delta$  при  $\Delta > \Delta_{\text{crit}}$ .

Таким образом, показана возможность идентификации механизмов, отвечающих за фазовое превращение и его подавление, по поведению низкотемпературной теплоемкости.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 94-03-08035).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Уравнение (4) после конфигурационного усреднения имеет вид

$$\frac{x}{(1-2px)} \exp\{z^2\} = 2 \int_0^{\infty} dy y \exp\{-y^2\} I_1(2yz) \text{th}(yd/t),$$

$$z = x(1-px)/d, \quad (\text{П1})$$

где  $I_1(2yz)$  — функция Бесселя от мнимого аргумента.

Наибольший интерес для нас представляют решения уравнения (П1), лежащие в области значений  $x \ll 1$ . В случае  $p \ll 1$  такие решения имеют место при стремлении  $T \rightarrow T_D$ , если  $\Delta \ll \Delta_{\text{crit}}$ , и во всей области температур  $T$  при  $\Delta \rightarrow \Delta_{\text{crit}}$ . Проводя разложение функции Бесселя по малому параметру  $z$ , преобразуем выражение (П1) к виду

$$\frac{d \exp\{z^2\}}{(1-2px)(1-px)} = I_1(\tau) + x^2(1-px)^2 I_2(\tau)/(2d^2), \quad \tau = T/\Delta,$$

$$I_1(\tau) = \int_0^{\infty} dy y^2 \exp\{-y^2\} \text{th}(y/\tau),$$

$$I_2(\tau) = \int_0^{\infty} dy y^4 \exp\{-y^2\} \text{th}(y/\tau). \quad (\text{П2})$$

В соответствии с (П2) параметр порядка  $x$  ( $x \ll 1$ ) определяется корнями уравнения

$$A(\tau)x^2 + B(\tau)x + C(\tau) = 0,$$

$$A(\tau) = I_2(\tau) + 4p^2 d^2 I_1(\tau) - d,$$

$$B(\tau) = -3p I_1(\tau), \quad C(\tau) = I_1(\tau) - d/2. \quad (\text{П3})$$

Температура перехода  $T_D$  может быть определена с использованием следующего соотношения:

$$2B^2(T_D/\Delta) = 9A(T_D/\Delta)C(T_D/\Delta). \quad (\text{П4})$$

Параметр порядка в точке перехода  $x(T_D)$  равен

$$x(T_D) = -(2/3)B(T_D)/A(T_D). \quad (\text{П5})$$

Асимптотические разложения функций  $I_1(\tau)$  и  $I_2(\tau)$  в области  $\tau \ll 1$  описываются выражениями

$$I_1(\tau) = \sqrt{\pi}/4 - (3/8)\zeta(3)\tau^3, \quad I_2(\tau) = 3\sqrt{\pi}/8 - (45/32)\zeta(5)\tau^5.$$

### Список литературы

- [1] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М. (1976). Т. 2. 504 с.
- [2] Kanamori J. J. Appl. Phys. **31**, 5, 14S (1960).
- [3] Ivanov M.A., Mitrofanov V.Ya., Falkovskaya L.D., Fishman A.Ya. J. Magn. Magn. Mater. **36**, 1, 26 (1983).
- [4] Gehring G.A., Switendy S.J., Wells M.R. Solid State Commun. **18**, 1, 31 (1976).
- [5] Иванов М.А., Мирофанов В.Я., Фальковская Л.Д., Фишман А.Я. ФТТ **21**, 8, 2426 (1979).
- [6] Ham F.S. Electron paramagnetic resonance. N.Y. (1972). P. 1-119.
- [7] Иванов М.А., Фишман А.Я. ФТТ **27**, 5, 1334 (1985).