

## Структурные фазовые превращения и ограниченная растворимость в ян-теллеровских системах

М. А. Иванов

*Институт металлофизики НАН Украины, Украина, 252680, г. Киев-142, пр. Вернадского, 36*  
E-mail: ivanov@imp.kiev.ua

Н. К. Ткачев

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Россия, 620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20*  
E-mail: n.tkachev@ihte.uran.ru

А. Я. Фишман

*Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101*  
E-mail: fishman@imet.ertl.e-burg.su

Статья поступила в редакцию 18 января 1999 г.

Исследовано явление несмешиваемости в кристаллических системах с ян-теллеровскими (ЯТ) ионами при низких температурах. Рассмотрены фазовые переходы, при которых происходит расслоение концентрированных ян-теллеровских систем на фазы с высоким и низким содержанием ЯТ ионов, сопровождающееся структурными ЯТ превращениями. Установлена зависимость топологии фазовой диаграммы от соотношения между параметрами кооперативных взаимодействий в ЯТ подсистеме и интенсивностью случайных кристаллических полей на ЯТ ионах. Показана возможность существования низкотемпературного трехфазного равновесия двух кубических и тетрагональной фаз с различным содержанием ЯТ центров при высокой степени беспорядка типа замещения.

Досліджено явище незмішуваності в кристалічних системах з ян-телерівськими (ЯТ) іонами при низьких температурах. Розглянуто фазові переходи, при котрих відбувається розшарування концентрованих ян-телерівських систем на фази з високим і низьким вмістом ЯТ іонів, яке супроводжується структурними ЯТ перетвореннями. Встановлено залежність топології фазової діаграми від співвідношення між параметрами кооперативних взаємодій у ЯТ підсистемі та інтенсивністю випадкових кристалічних полів на ЯТ іонах. Показано можливість існування низкотемпературної трифазної рівноваги двох кубічних та тетрагональної фаз із різним вмістом ЯТ центрів при високій ступені непорядку типу заміщення.

PACS: 64.75.Kb, 64.75.+g

### Введение

В настоящей работе исследуется природа явления несмешиваемости (или, скорее, слабой смешиваемости) различных компонентов в кристаллах с кооперативным эффектом Яна–Теллера (ЯТ). В таких системах при замещениях ЯТ ионов орбитально невырожденными ионами может возникать расслоение системы на фазы с высоким и низким содержанием ЯТ ионов при низких температурах, как это происходит в некоторых легированных магнитных материалах (см.,

например, [1]). При этом имеется определенная связь между структурными фазовыми переходами типа смещения и фазовыми переходами типа расслоения, которая обусловлена тем, что и в том, и в другом случае система стремится понизить свободную энергию за счет максимально возможного расщепления вырожденных состояний. Это в равной степени относится к ЯТ кристаллам с кооперативными структурными фазовыми переходами первого и второго рода. В значительной мере специфика рассматриваемых явлений связана со

случайными кристаллическими полями, всегда присутствующими в неупорядоченных системах. Такие случайные поля, так же как и кооперативные взаимодействия между ЯТ ионами, могут являться основным механизмом расщепления вырожденных состояний и, как следствие, в значительной степени влиять на фазовые равновесия в рассматриваемых бинарных растворах.

Структурные фазовые превращения (ФП) и другие свойства ЯТ систем при наличии случайных кристаллических полей исследовались ранее в ряде работ (см., например, [2,3]). Было показано, что такие поля редуцируют температуру перехода и параметр порядка, а при достаточно больших интенсивностях могут полностью подавлять ФП. Очевидно, что случайные кристаллические поля должны влиять и на положение границ областей несмешиваемости в системах со структурными ФП. Кроме того, такие поля сами по себе могут приводить к термодинамической неустойчивости определенных фазовых состояний. Интерес к вопросам о влиянии случайных кристаллических полей на термодинамические свойства и ФП в ЯТ системах в значительной степени стимулирован развитием экспериментальных исследований кристаллов с аномальным магнитосопротивлением, легированных фуллеритов, ВТСП оксидов и др., т.е. таких веществ, в которых центры с вырожденным или псевдовырожденным основным состоянием оказывают существенное влияние на их свойства.

Ниже будут исследованы фазовые диаграммы квазибинарных систем с замещением ЯТ иона на ион с невырожденным основным состоянием. Для определенности рассматриваются кристаллы, в которых происходят ЯТ структурные переходы «ферро»-типа, при этом основное внимание обращено на системы со структурными ФП второго рода. Показано, что характер фазовой диаграммы существенно зависит от масштабов изменения дисперсии случайных кристаллических полей при замещении ЯТ ионов.

### 1. Модель структурного ФП, обусловленного кооперативным эффектом ЯТ

Рассмотрим для простоты структурные превращения «ферро»-типа в кубических кристаллах с двукратно вырожденными ЯТ ионами. Гамильтониан ЯТ подсистемы в приближении молекулярного поля может быть представлен в виде

$$\mathbf{H} = \sum_s [(\lambda\sigma + h_{sz}) \sigma_{sz} + h_{sx} \sigma_{sx}] , \quad (1)$$

$$\sigma_{sz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{sx} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

где  $\lambda$  — параметр кооперативного взаимодействия между ЯТ ионами;  $h_{sz}$  и  $h_{sx}$  — компоненты двумерного случайного кристаллического поля на ЯТ ионе  $s$ ;  $\sigma_{sz}$  и  $\sigma_{sx}$  — орбитальные операторы, заданные в пространстве волновых функций орбитального дублета;  $\sigma$  — квантово-статистическое среднее  $\langle \dots \rangle_T$  и среднее по конфигурации случайных полей  $\langle \dots \rangle_c$  от оператора  $\sigma_z$  ( $\sigma \equiv \langle \langle \sigma_z \rangle_T \rangle_c$ ). В гамильтониане (1) опущены слабые, описывающие ангармонические взаимодействия на ЯТ ионе [4]. Предполагается, что они много меньше энергии ( $\lambda$ ) кооперативного взаимодействия. Как следствие, рассматриваемые структурные превращения являются ФП второго рода [5]. Отличной от нуля величине параметра порядка  $\sigma$  в рассматриваемой модели соответствует появление тетрагональной деформации решетки  $e_{zz} - (e_{xx} + e_{yy})/2$ .

Параметр порядка  $\sigma$  определяется следующим уравнением:

$$\sigma = \left\langle \left\{ (\lambda\sigma + h_z) / E(\sigma, \mathbf{h}) \right\} \text{th} \frac{E(\sigma, \mathbf{h})}{T} \right\rangle_c , \quad (2)$$

$$E(\sigma, \mathbf{h}) = \sqrt{(\lambda\sigma + h_z)^2 + h_x^2} .$$

Здесь и в дальнейшем при конфигурационном усреднении используется функция распределения случайных полей  $f(\mathbf{h}) \equiv f(h_z, h_x)$  гауссовского типа [3]:

$$f(\mathbf{h}) = \frac{1}{\pi\Delta^2} \exp \left\{ -\frac{h_z^2 + h_x^2}{\Delta^2} \right\} , \quad (3)$$

где  $\Delta$  — дисперсия случайных кристаллических полей.

Анализ зависимостей параметра порядка  $\sigma$  и температуры структурного перехода  $T_D$  из «пара»- в «ферро»-фазу от величины дисперсии  $\Delta$  может быть проведен с использованием следующих выражений [6]:

$$\sigma = 2 \exp \left[ -\left( \frac{\lambda\sigma}{\Delta} \right)^2 \right] \times \int_0^\infty y \exp(-y^2) I_1 \left( \frac{2y\lambda\sigma}{\Delta} \right) \text{th} \left( \frac{y\Delta}{T} \right) dy , \quad (4)$$

$$2 \frac{\lambda}{\Delta} \int_0^{\infty} y^2 \exp(-y^2) \operatorname{th} \left( \frac{y\Delta}{T_D} \right) dy = 1, \quad (5)$$

где  $I_1(x)$  — функция Бесселя мнимого аргумента.

В отсутствие случайных полей, когда  $\Delta \rightarrow 0$ , температура структурного перехода  $T_D$  равна  $\lambda$ . Вблизи же области критических значений  $\Delta$ , при которых ФП в системе исчезает ( $T_D(\Delta) \rightarrow 0$ ), решения уравнений (4), (5) могут быть представлены в виде

$$\left( \frac{T_D}{\Delta} \right)^3 = \frac{2\sqrt{\pi}}{3\zeta(3)} \left( 1 - \frac{\Delta}{\Delta_0} \right), \quad \Delta_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \left( \frac{\Delta}{\lambda} \right)^3 \left[ \left( \frac{2\lambda}{\Delta} \right) J_1 \left( \frac{T}{\Delta} \right) - 1 \right] \left[ 2J_1 \left( \frac{T}{\Delta} \right) - J_2 \left( \frac{T}{\Delta} \right) \right]^{-1} = \\ &= \left( \frac{2\Delta}{\lambda} \right)^2 \left( 1 - \frac{\Delta}{\Delta_0} \right) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \right], \end{aligned} \quad (7)$$

$$J_1 \left( \frac{T}{\Delta} \right) = \int_0^{\infty} y^2 \exp(-y^2) \operatorname{th} \left( \frac{y\Delta}{T} \right) dy, \quad (8)$$

$$J_2 \left( \frac{T}{\Delta} \right) = \int_0^{\infty} y^4 \exp(-y^2) \operatorname{th} \left( \frac{y\Delta}{T} \right) dy,$$

где  $\zeta(y)$  — дзета-функция Римана, а выражения для  $J_1(T/\Delta)$  и  $J_2(T/\Delta)$  в асимптотическом пределе  $T/\Delta \ll 1$  имеют вид

$$\begin{aligned} J_1 \left( \frac{T}{\Delta} \right) &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} - \frac{3}{8} \zeta(3) \left( \frac{T}{\Delta} \right)^3, \\ J_2 \left( \frac{T}{\Delta} \right) &= \frac{3\sqrt{\pi}}{8} - \frac{45}{32} \zeta(5) \left( \frac{T}{\Delta} \right)^5. \end{aligned} \quad (9)$$

Фазовый переход в ЯТ системе полностью подавляется случайными кристаллическими полями, когда  $\Delta > \Delta_0 = (\sqrt{\pi}/2) \lambda$ , т.е. когда величина их дисперсии становится большей, чем энергия кооперативного взаимодействия между вырожденными центрами.

Характерные температурные зависимости параметра порядка  $\sigma$  при различных величинах дисперсии  $\Delta$  представлены на рис. 1. Видно, что с ростом дисперсии случайных полей происходит уменьшение и параметра порядка  $\sigma$  (рис. 1,а), и температуры фазового превращения  $T_D$  (рис. 1,б).

Приведенные выражения позволяют провести анализ фазовых состояния систем с ЯТ ионами при различных типах замещения в кристаллической решетке, в частности при замещении ЯТ центров орбитально невырожденными ионами. Необходимо лишь конкретизировать зависимости параметров молекулярного поля и дисперсии случайных полей от концентрации замещенных центров.

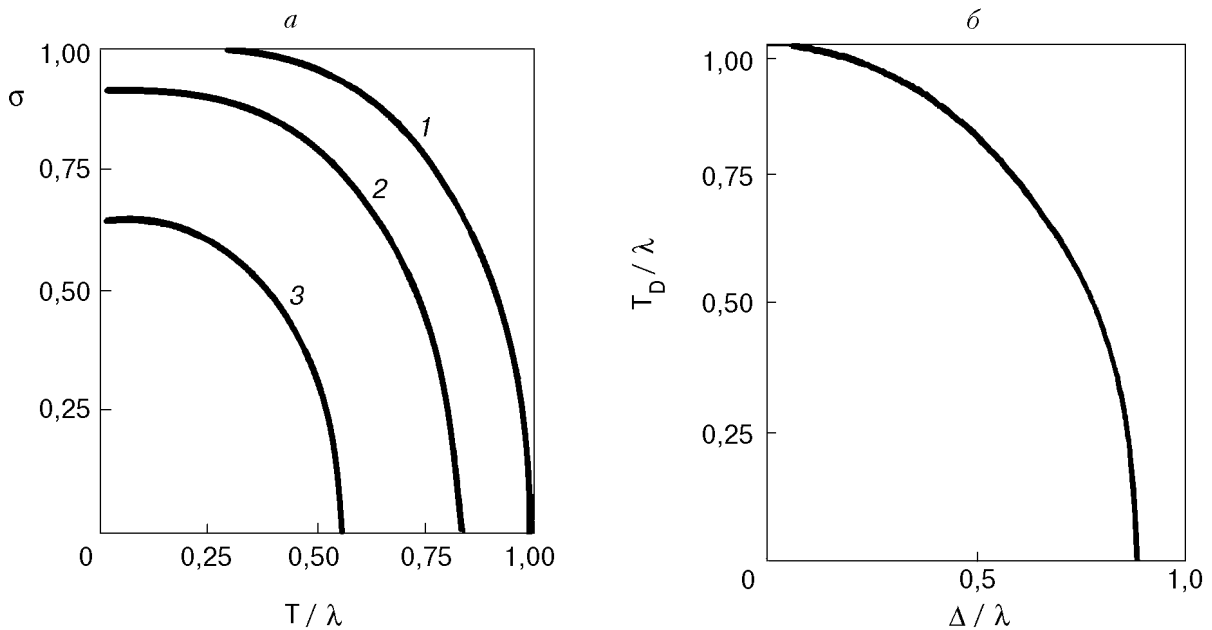


Рис. 1. Влияние случайных полей на температурную зависимость параметра порядка  $\sigma$  (а) и температуру структурного перехода  $T_D$  (б). Кривые 1, 2 и 3 отвечают значениям параметра  $\Delta/\lambda = 0; 0,5$  и  $0,75$  соответственно.

## 2. Модель раствора

Рассмотрим модель раствора, в котором свободная энергия определяется расщеплением вырожденных центров, а конфигурационная энтропия соответствует хаотическому распределению ЯТ ионов в растворе. Тогда в приближении среднего поля свободная энергия квазибинарной системы, приходящаяся на формульную единицу, может быть представлена в виде

$$\begin{aligned}
 F &= c_{JT} F_{JT} + F_{id}, \\
 F_{JT} &= \frac{\lambda \sigma^2}{2} - T \left\langle \ln \left[ 2 \operatorname{ch} \left( \frac{E(\sigma, \mathbf{h})}{T} \right) \right] \right\rangle_c = \\
 &= \frac{\lambda \sigma^2}{2} - 2T \exp \left\{ - \left( \frac{\lambda \sigma}{\Delta} \right)^2 \right\} \times \\
 &\times \int_0^\infty y \exp(-y^2) I_0 \left( \frac{2y \lambda \sigma}{\Delta} \right) \ln \left[ 2 \operatorname{ch} \left( \frac{y \Delta}{T} \right) \right] dy, \\
 F_{id} &= T [c_{JT} \ln c_{JT} + (1 - c_{JT}) \ln (1 - c_{JT})], \quad (10)
 \end{aligned}$$

где параметры  $\lambda$ ,  $\Delta$  и  $\sigma$  зависят от концентрации  $c_{JT}$  ЯТ центров.

Выражения (10) позволяют рассчитать химические потенциалы  $\mu_a$  (компонентов с ЯТ ионами),  $\mu_b$  (компонентов с орбитально невырожденными ионами) и обменный химический потенциал  $\mu$  рассматриваемой квазибинарной системы [7–9]:

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{\partial F}{\partial c_{JT}} \equiv \mu_a - \mu_b = \\
 &= F_{JT} + c_{JT} \frac{\partial F_{JT}}{\partial c_{JT}} + T \ln \left( \frac{c_{JT}}{1 - c_{JT}} \right), \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mu_a &= F + (1 - c_{JT}) \mu = \\
 &= F_{JT} + c_{JT} (1 - c_{JT}) \frac{\partial F_{JT}}{\partial c_{JT}} + T \ln c_{JT}. \quad (12)
 \end{aligned}$$

Эффектами, связанными с изменением объема при легировании, пренебрегаем.

Выражения (11), (12) позволяют рассчитать бинадали, т.е. зависимости от температуры концентраций компонентов в двух равновесных фазах (с равными значениями  $\mu$  и  $\mu_a$ ).

Границы области абсолютной неустойчивости раствора относительно распада определяются условием [10]

$$\frac{\partial^2 F}{\partial c_{JT}^2} = \frac{\partial \mu}{\partial c_{JT}} = 0. \quad (13)$$

При наличии в системе расслоения уравнение (13) определяет кривую спинодали  $T_s(c_{JT})$ . Максимум этой зависимости достигается в критической точке  $T_{\text{crit}}$ , т.е. в совпадающих вершинах спинодали и бинадали (купола расслоения) [7].

Рассмотрим вначале фазовые состояния системы в отсутствие случайных полей. В этом случае выражения для химических потенциалов (11), (12) и концентрационной зависимости спинодали (13) преобразуются к виду

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{\sigma^2}{2} \left[ \lambda - c_{JT} \frac{\partial \lambda}{\partial c_{JT}} \right] - \\
 &- T \ln \left[ 2 \operatorname{ch} \left( \frac{\lambda \sigma}{T} \right) \right] + T \ln \left( \frac{c_{JT}}{1 - c_{JT}} \right), \quad (14)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mu_a &= \frac{\sigma^2}{2} \left[ \lambda - c_{JT} (1 - c_{JT}) \frac{\partial \lambda}{\partial c_{JT}} \right] - \\
 &- T \ln \left[ 2 \operatorname{ch} \left( \frac{\lambda \sigma}{T} \right) \right] + T \ln c_{JT}, \quad (15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_s(c_{JT}) &= c_{JT} (1 - c_{JT}) \left\{ \sigma^2 \left( \frac{\partial \lambda}{\partial c_{JT}} + \frac{1}{2} c_{JT} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial c_{JT}^2} \right) + \right. \\
 &\left. + c_{JT} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial c_{JT}} \right)^2 \frac{1 - \sigma^2}{T_s(c_{JT}) - \lambda(1 - \sigma^2)} \right\}. \quad (16)
 \end{aligned}$$

Если принять

$$\lambda = \lambda_0 c_{JT}, \quad (17)$$

то уравнение для кривой спинодали (16) существенно упрощается:

$$T_s(c_{JT}) = \lambda_0 c_{JT} (1 - c_{JT} \sigma^2), \quad (18)$$

а температура структурного ФП оказывается равной  $T_D = \lambda_0 c_{JT}$ . При этом вершина купола расслоения  $T_{\text{crit}}$  находится в точке пересечения спинодали с прямой  $T(c_{JT}) = 0,5\lambda_0 (1 - c_{JT})$ . Нетрудно также убедиться, что критическая точка смешивания в этом случае оказывается равной  $T_{\text{crit}} \approx 0,322\lambda_0$ , а критическая концентрация

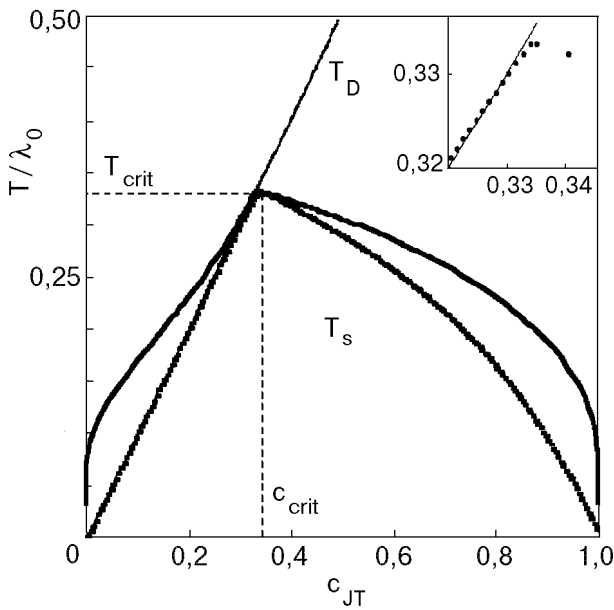


Рис. 2. Фазовая диаграмма твердого раствора в отсутствие случайных полей. Внешняя линия соответствует бинадали, внутренняя – границе абсолютной неустойчивости (спинодали). Прямой линией  $T_D$  показана граница низкосимметричной фазы при случайном распределении смешиваемых компонентов.

$c_{crit} \approx 0,355$ , т.е.  $T_D(c_{crit}) > T_{crit}$ . Соответствующая равновесная фазовая диаграмма (бинадаль) и кривая спинодали показаны на рис. 2. Можно отметить, что кривая спинодали всегда лежит внутри области существования «ферро»-фазы. В результате линия структурных переходов  $T_D(c_{JT})$  пересекает бинадаль в точке, лежащей левее  $c_{crit}$  и ниже  $T_{crit}$ . Таким образом, вблизи вершины купола расслоения фактически сосуществуют упорядоченные ЯТ «ферро»-фазы с разными параметрами порядка. Другими словами, в этих фазах при заданной температуре имеют место разные величины однородных ЯТ деформаций. Во всей остальной области температур (ниже точки пересечения кривой  $T_D(c_{JT})$  с бинадалью) расслоение идет на бедную по концентрации ЯТ ионов «пара»-фазу и более концентрированную «ферро»-фазу.

### 3. Расслоение ЯТ системы в случайных кристаллических полях

Для анализа влияния случайных полей на ФП в кристаллах с ЯТ ионами необходимо задать в явном виде концентрационную зависимость дисперсии этих полей. Выберем для нее следующую аппроксимацию, приводящую к известным концентрационным зависимостям в асимптотических пределах малых концентраций источников случайного поля ( $c_{JT} \ll 1$  или  $1 - c_{JT} \ll 1$ ):

$$\Delta(c_{JT}) = d [c_{JT} (1 - c_{JT})]^{1/2}. \quad (19)$$

Происхождение и величина параметра  $d$  связаны либо с разницей размеров замещающего и замещаемого ионов, либо с разностью их зарядов [3].

Как видно из выражений (6), (16), при указанной концентрационной зависимости дисперсии структурный фазовый переход в системе с хаотическим распределением ЯТ ионов происходит лишь при концентрациях  $c_{JT} > c_0$ , где  $c_0 = [1 + \pi \lambda_0^2 / (4d^2)]^{-1}$ . В результате рассмотренные ранее границы области абсолютной неустойчивости раствора (область спиновального распада в «ферро»-фазе) должна также смещаться в сторону больших значений  $c_{JT}$ . Соответствующие концентрационные зависимости температуры структурного перехода показаны пунктирными линиями на рис. 3,а.

Существенно, что и в области концентраций  $c_{JT} < c_0$ , т.е. в «пара»-фазе, раствор со случайным распределением двух типов ионов оказывается неустойчивым к спиновальному распаду другого типа (дополнительный участок с  $\partial \mu / \partial c_{JT} \leq 0$ ). Указанный участок спинодали приближенно описывается уравнением

$$T_s^{(1)} \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{8} d [c_{JT} (1 - c_{JT})]^{1/2} \left( 1 - 4c_{JT} + \frac{8}{3} c_{JT}^2 \right). \quad (20)$$

Таким образом, во всей области малых концентраций рассматриваемая квазибинарная система при достаточно низких температурах оказывается термодинамически нестабильной, т.е. системе с ЯТ ионами в случайных кристаллических полях оказывается энергетически выгодно распадаться (при  $T \neq 0$  К) на фазы с относительно высоким и низким содержанием вырожденных центров. Отличие от аналогичной тенденции для систем с кооперативным эффектом ЯТ состоит в том, что оба указанных состояния являются высокосимметричными, т.е. «пара»-фазами ( $c^I$  и  $c^{II}$  на рис. 3,б). Отметим, что такой характер поведения разбавленных ЯТ систем в случайных кристаллических полях носит достаточно общий характер и, по-видимому, не ограничен использованием сделанных здесь приближений (3), (19).

Вершина купола абсолютной несмешиваемости для ограниченной растворимости этих «пара»-фаз достигается при значениях  $c_{crit}^{(1)} \approx 0,11$ ,  $T_{crit}^{(1)} \approx 0,14d$  ( $T_{crit}^{(1)}/d \approx (3\sqrt{\pi}/8) \sqrt{c_{crit}^{(1)} (1 - 3,5c_{crit}^{(1)})}$ ).

Типичные концентрационные зависимости спинодалей ( $T_s^{(1)}$  и  $T_s^{(2)}$ ) во всей области изменения  $c_{JT}$  приведены на рис. 3,а. График зависимости химического потенциала от состава (рис. 3,б) по-

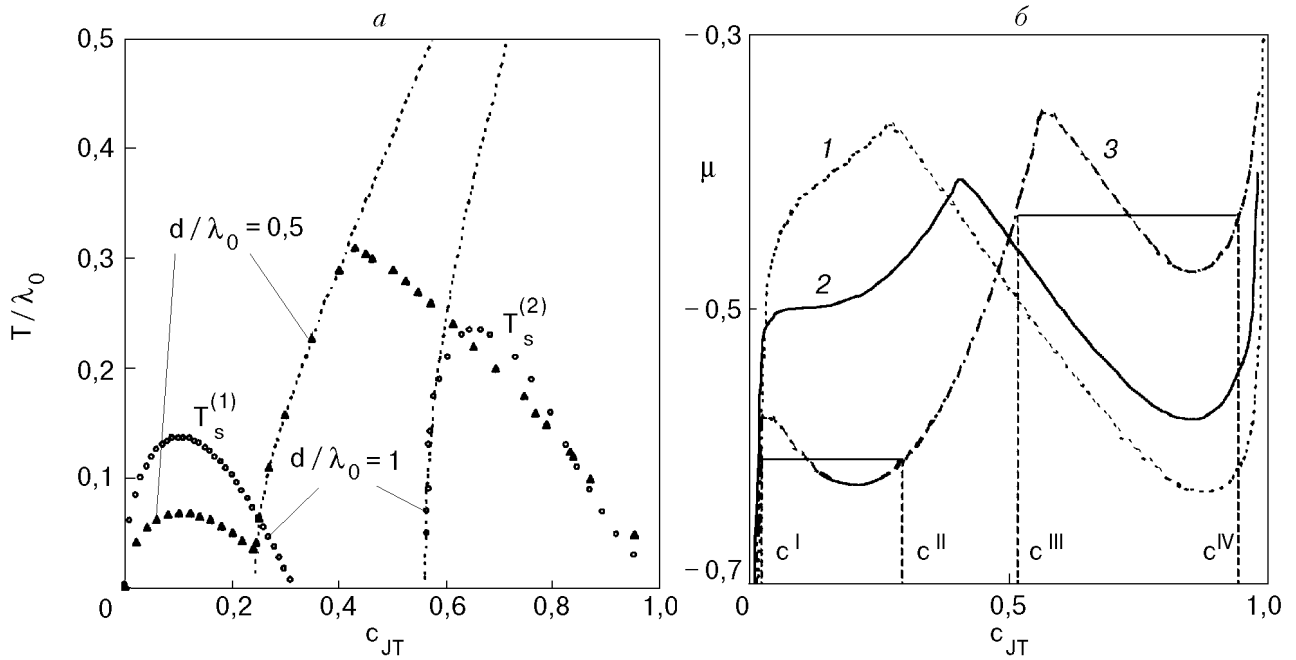


Рис. 3. а – Конфигурация областей спинопального распада типов «пара»–«пара» ( $T_s^{(1)}$ ) и «ферро»–«пара» ( $T_s^{(2)}$ ) в системах с различными интенсивностями случайных полей. Пунктирными линиями показаны границы структурных ФП при случайном распределении смешиваемых компонентов в кристаллах. б – Влияние случайных полей на концентрационные зависимости обменного потенциала при  $T/\lambda_0 = 0,1$ . Кривые 1, 2 и 3 соответствуют значениям параметра  $d/\lambda_0 = 0,5; 0,72$  и 1 соответственно. В случае  $d/\lambda_0 = 1$  проведено построение Максвелла для двух областей несмешиваемости.

казывает положение границ спинопальной и бинальной неустойчивостей раствора при фиксированной температуре. Видно, что с ростом параметра  $d/\lambda_0$  происходит разделение области абсолютной неустойчивости раствора на две, отвечающие спинопальному распаду типа «пара»–

«пара» ( $T_s^{(1)}$ ) и «пара»–«ферро» ( $T_s^{(2)}$ ). Отметим, что верхней границей значений  $d$  в принятой модели является величина  $d_{\max} \approx 1,02\lambda_0$ . Это ограничение соответствует условию минимальности химического потенциала компонентов при стехиометрическом составе, когда  $T \rightarrow 0$  К.

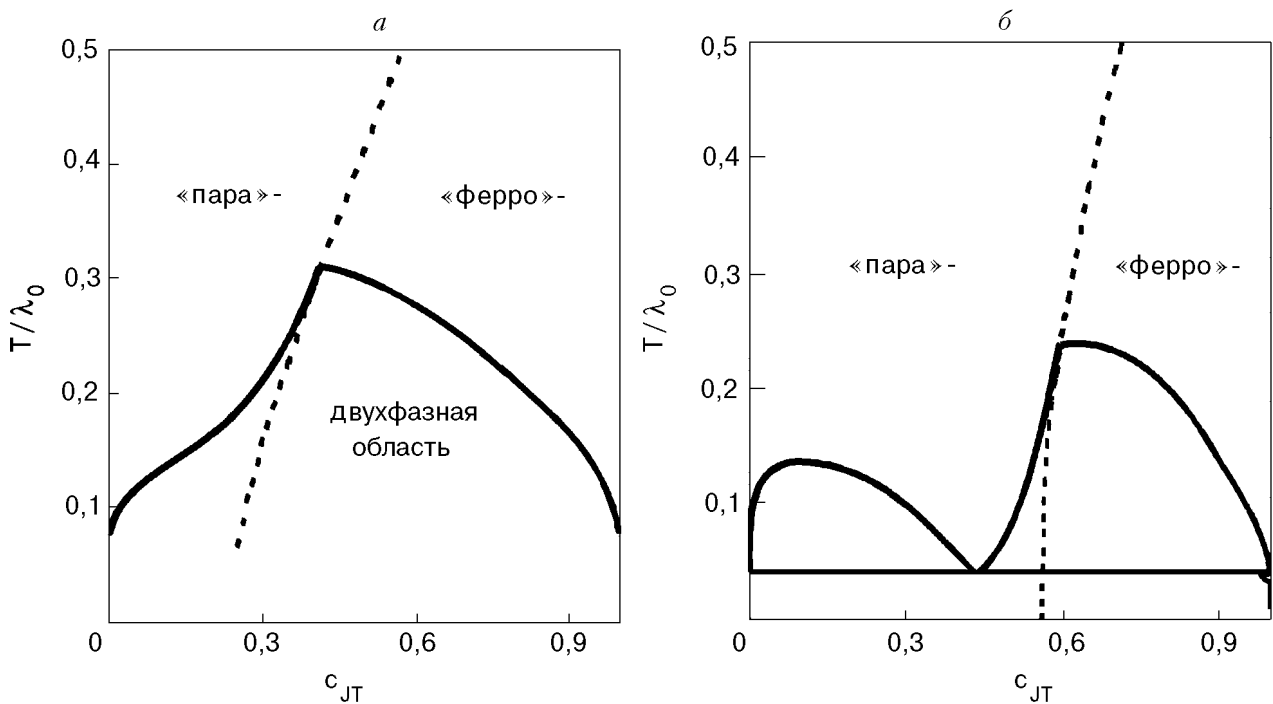


Рис. 4. Фазовые диаграммы твердых растворов при различных интенсивностях случайных полей ( $d/\lambda_0 = 0,5$  (а) и 1 (б)).

Результаты расчета равновесной фазовой диаграммы рассматриваемой системы (границ бинадального распада) представлены на рис. 4. Видно, что заметное изменение топологии фазовой диаграммы за счет случайных полей происходит при значениях  $d$ , сравнимых по величине с параметром кооперативного взаимодействия  $\lambda_0$ . При  $d/\lambda_0 < 0,72$  граница области несмешиваемости для равновесия «ферро»- и «пара»-фаз лежит выше купола несмешиваемости двух «пара»-фаз (рис. 4,а). При  $d/\lambda_0 = 0,72$  происходит касание указанной границей вершины  $T_{\text{crit}}^{(1)}$ , и на фазовой диаграмме при  $d/\lambda_0 > 0,72$  появляется тройная точка (рис. 4,б). Положение этой точки трехфазного равновесия на диаграмме изменяется с ростом параметра  $d/\lambda_0$  следующим образом: она совпадает с  $T_{\text{crit}}^{(1)}$ ,  $c_{\text{crit}}^{(1)}$  при  $d = 0,72\lambda_0$  и смещается к значениям  $T = 0$  К и  $c_{JT} \approx 0,32$  при  $d \rightarrow d_{\text{max}}$ . Асимптотическое описание соответствующих фазовых границ в области  $c_{JT} < c_0$  дается выражением

$$T^{(1)}(c_{JT}) = \left\{ -\frac{3\sqrt{\pi}}{4} d [c_{JT}(1 - c_{JT})]^{1/2} \left( 1 - \frac{2}{3} c_{JT} \right) + \frac{\lambda_0}{2} \right\} \frac{1}{\ln c_{JT}} \quad (21)$$

Заметные изменения фазовой диаграммы за счет случайных полей могут быть отмечены и в области  $c_{JT} > c_0$ . С ростом  $d/\lambda_0$  происходит сужение однофазной области существования «ферро»-фазы, что сопровождается увеличением соответствующих значений  $T_{\text{crit}}^{(2)}$  и  $c_{\text{crit}}^{(2)}$ . При этом наблюдается и некоторое расширение области, в которой идет распад раствора на две «ферро»-фазы. Отметим, что в отсутствие случайных полей значения  $T_{\text{crit}}$  и  $c_{\text{crit}}$  лежат вблизи линии фазовых превращений второго рода для кристалла с хаотическим распределением смешиваемых ионов. Такая топология фазовых границ приводит к смене типа критического поведения ФП расслоения [10, 11]. В результате (см. рис. 5) температурная зависимость разности концентраций  $\Delta c$  двух сосуществующих «ферро»-фаз вблизи критической температуры  $T_{\text{crit}}$  описывается функцией  $(1 - T/T_{\text{crit}})^\beta$  с показателем  $\beta \approx 1$  вместо  $\beta = 0,5$ , характерного для теории среднего поля [11]. Такая топология фазовых границ даже при отсутствии критических флуктуаций обуславливает явление «кроссовера» вблизи мультикритических точек Лифшица и приводит к смене типа критического поведения ФП расслоения. На рис. 5 видно, что возникает ситуация, аналогич-

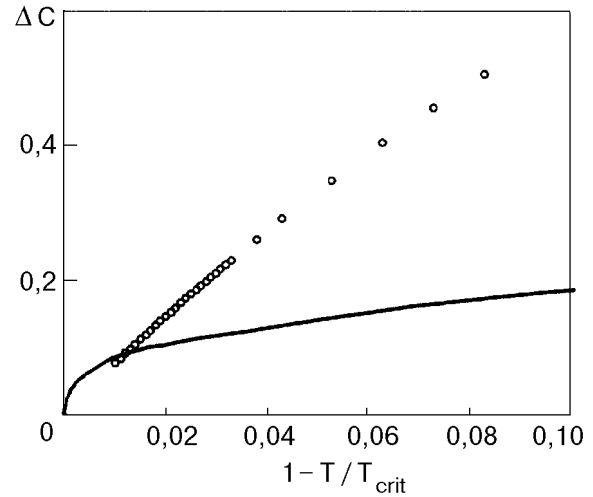


Рис. 5. Температурные зависимости разности концентраций  $\Delta c$  ЯТ ионов в сосуществующих фазах при наличии случайных полей ( $d/\lambda_0 = 1$  — сплошная линия) и в их отсутствие ( $\circ$ ).

ная наблюдаемой для смеси жидких изотопов  $^4\text{He}-^3\text{He}$ , где линия переходов в сверхтекучее состояние растворов, обогащенных  $^3\text{He}$ , заканчивается в критической точке смешивания. Случайные поля отодвигают критическую точку расслоения от линии ФП второго рода и тем самым восстанавливают средне-полевую форму купола ограниченной растворимости.

Рассмотрим теперь возможные причины изменения структуры исследованных фазовых диаграмм с другой точки зрения. В первую очередь учтем возможность других, не ЯТ механизмов формирования свободной энергии раствора. Такой анализ с дополнительным вкладом вида  $\Delta F = W c_{JT} (1 - c_{JT})$  в энергию смешения был выполнен нами для ЯТ систем с относительно слабыми случайными кристаллическими полями ( $d \ll \lambda_0$ ) для того, чтобы соответствующие эффекты могли быть разделены.

На рис. 6 показано, как трансформируется фазовая диаграмма при наличии дополнительных вкладов в энергию смешения раствора, не связанных с расщеплением вырожденных уровней. Видно, что наблюдается известная аналогия между изменениями фазовой диаграммы, обусловленными ростом энергии  $W$ , и рассмотренными ранее для ЯТ ионов в случайных полях при увеличении параметра  $d$ . Наиболее существенные отличия связаны с эффектами редукции для кооперативного ЯТ перехода ( $T_D$ ,  $\sigma$  и т.д.) в случайных полях. Заметно различаться должно и поведение термодинамических характеристик в однофазных областях (например, теплоемкости,

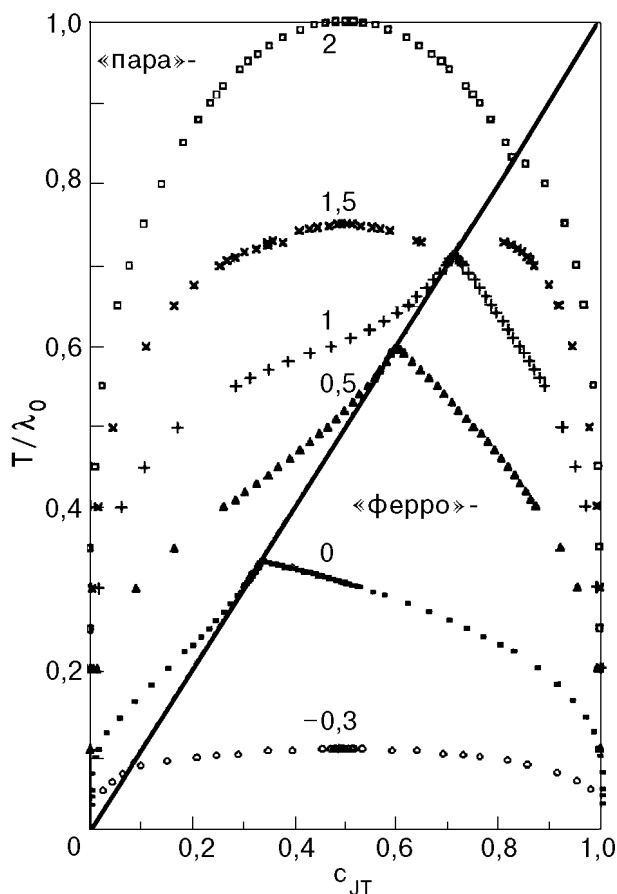


Рис. 6. Фазовая диаграмма ЯТ системы при наличии дополнительного вклада в свободную энергию раствора ( $W = -0,3; 0; 0,5; 1; 1,5; 2$ ).

имеющей специфический характер в случайных полях [12]).

Аналогичное поведение имеет место и для широкого класса ЯТ систем со структурным ФП первого рода (см., например, [13]). Спецификой этих систем по сравнению с рассмотренными выше является совпадение критической точки растворения с температурой ФП в чистом соединении с ЯТ ионами.

### Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что в не полностью упорядоченных кристаллических системах с ян-теллеровскими ионами в той или иной степени присутствует явление ограниченной растворимости. Многообразие его возможных проявлений должно отражать различную природу вырожденных или псевдовырожденных состояний и соответственно механизмов их расщепления (орбитальный магнетизм, спин-орбитальное взаимодействие и т.д.). Случайные кристаллические поля в системе с вырожденными центрами приводят к существенному изменению

вида фазовых диаграмм типа расслоения и целому ряду других следствий. При этом реализуется одинаковый механизм для всех типов ФП. Он связан со стремлением ЯТ ионов находиться при низких температурах в фазе с максимально большим расщеплением вырожденных уровней.

Результаты анализа возможных областей неустойчивости однофазных состояний позволяют предсказать anomальное поведение некоторых характеристик кристаллических систем, где равновесное состояние ЯТ подсистемы (с кооперативными взаимодействиями или случайными кристаллическими полями на ЯТ ионах) в низкотемпературной области не реализуется из-за кинетических ограничений. В первую очередь это относится к формированию термодинамических свойств, характерных для стеклоподобных состояний (спиновое стекло, ян-теллеровское стекло [12,14] и т.п.). Прослеживается генезис соответствующей области на диаграмме метастабильных фазовых состояний с областями расслоения (или спинодального распада) равновесной фазовой диаграммы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 97-03-335-77.

1. *Structural and Phase Stability of Alloys*, J. L. Moran-Lopez et al. (eds.), Plenum Press, N.Y. (1992).
2. G. A. Gehring, S. J. Switenby, and M. R. Wels, *Solid State Commun.* **18**, №1, 31 (1976).
3. M. A. Ivanov, V. Ya. Mitrofanov, L. D. Falkovskaya, and A. Ya. Fishman, *J. Magn. Magn. Mater.* **35**, 26 (1983).
4. F. S. Ham, *Jahn-Teller Effects in Electron Paramagnetic Resonance Spectra. Electron Paramagnetic Resonance*, Plenum Press, N.Y. (1972).
5. J. Kanamori, *J. Appl. Phys.* **31**, 5, 14S (1960).
6. М. А. Иванов, В. Я. Митрофанов, В. Б. Фетисов, А. Я. Фишман, *ФТТ* **37**, 3226 (1995).
7. И. Р. Пригожин, Р. Дэфей, *Химическая термодинамика*, Наука, Новосибирск (1966).
8. П. Ж. Де Жен, *Идеи скэйлинга в физике полимеров*, Мир, Москва (1982).
9. Г. С. Жданов, А. Г. Хунджуа, *Лекции по физике твердого тела: Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения*, Изд-во МГУ, Москва (1988).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
11. M. E. Fisher, *J. Statist. Phys.* **75**, 1 (1994).
12. М. А. Иванов, В. Я. Митрофанов, А. Я. Фишман, *ФТТ* **20**, 3023 (1978).
13. P. Holba, M. A. Khilla, and S. Krupicka, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 387 (1973).
14. F. Mehran and E. W. H. Stevens, *Phys. Rev.* **B27**, 2899 (1983).



**Structural phase transition and the miscibility  
in Jahn-Teller systems**

**M. A. Ivanov, N. K. Tkachev, and A. Ya. Fishman**

Low-temperature miscibility of crystal systems with Jahn-Teller (JT) ions was studied. Analysis of the phase transformations of concentrated JT-systems into two phases with higher and lower contents of the JT-ions and the structural JT transformations

was carried out. The phase diagram topology is found to depend on the ratio between the cooperative interaction energy in the JT-subsystem and the intensity of random crystal fields acting on the JT-ions. It is shown that a low-temperature three-phase equilibrium of two cubic and one tetragonal states with unlike contents of JT centers may exist at high degrees of this concentration disorder.