

Фазовые превращения типа распада в системах с орбитальным вырождением

М. А. Иванов

Институт металлофизики НАН Украины, пр. Вернадского, 36, г. Киев-142, 03680, Украина

Н. К. Ткачев

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 20, г. Екатеринбург, 620219, Россия*

А. Я. Фишман

*Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, 620016, Россия
E-mail: fishman@r66.ru*

Статья поступила в редакцию 1 ноября 2001 г., после переработки 2 января 2002 г.

Исследованы фазовые диаграммы несмешиваемости систем с кооперативным эффектом Яна–Теллера. Установлено, что ян-теллеровский механизм взаимодействия между ионами способен описать основные топологически различные типы фазовых диаграмм несмешиваемости в квазибинарных системах.

Досліджено фазові діаграми незмішуваності систем з кооперативним ефектом Яна–Теллера. Встановлено, що ян-теллерівський механізм взаємодії між іонами здатний описати основні топологічно різні типи фазових діаграм незмішуваності у квазібінарних системах.

PACS: 64.75.+g

1. Введение

Из теории фазовых равновесий известно, что фазовые превращения первого или второго рода (структурные, магнитные, спин-переориентационные и др. типов) в многокомпонентных системах сопровождаются появлением на фазовой диаграмме температура–концентрация двухфазных областей (см., например, [1]). Так, например, при любых замещениях в системе со структурным фазовым переходом первого рода сразу же возникает область, внутри которой сосуществуют фазы с высокой и пониженной симметрией [2]. Фазовые диаграммы смешанных конденсированных систем с ограниченной растворимостью компонентов отличаются достаточно большим топологическим разнообразием. При этом до сих пор сохраняет свою актуальность проблема их микроскопического описания и идентификации механизмов, отвечающих за характерные особенности

диаграмм. В этой связи кристаллические системы с ян-теллеровскими (ЯТ) центрами представляют собой идеальный объект для моделирования различных фазовых превращений в системах с кооперативными взаимодействиями. Ян-теллеровский механизм межчастичного взаимодействия отвечает за фазовые превращения в фазу ЯТ стекла [3,4], структурные переходы с ферро- и антиферродисторсионным упорядочением [5], переходы спин-переориентационного типа [6,7]. Можно также считать установленным, что эффекты стабилизации, связанные с расщеплением вырожденных состояний ионов в поле окружающих зарядов, приводят к расслоению (распаду) смешанных конденсированных систем (см., например, [8–10]).

Задачей настоящей работы является описание топологически различных фазовых диаграмм несмешиваемости. При этом одна и та же модель должна использоваться при анализе сразу не-

скольких фазовых превращений: структурного, спин-переориентационного и распада.

Одна из простейших моделей для описания области ограниченной растворимости в ЯТ системах была использована в работах [9,11,12]. Здесь при расчете свободной энергии ЯТ подсистемы принимались во внимание три нижайших вибронных уровня, отвечающих минимумам адиабатического потенциала ионов с E -термом в основном состоянии. Эффекты туннельного расщепления считались пренебрежимо малыми на фоне расщеплений этих уровней кооперативным ЯТ взаимодействием. Параметрами такой модели являлись константы линейного и гармонического взаимодействия вырожденного центра с ЯТ деформациями. Через эти параметры однозначно выражались температура структурного фазового перехода, тетрагональная ЯТ деформация в низкотемпературной фазе, величины скачков параметра порядка и энтальпии при структурном фазовом переходе. Однако указанная модель оказалась не вполне адекватной для описания другого рода систем, в которых характер фазовых превращений может изменяться при замещении ЯТ ионов орбитально невырожденными ионами или ЯТ ионами другого сорта.

Поэтому представляет интерес выяснить, возможно ли описать топологически различные фазовые диаграммы несмешиваемости в рамках достаточно простой модели, учитывающей лишь ЯТ взаимодействия в системе. В этой связи при рассмотрении ЯТ подсистемы используется модель, предложенная Канамори [5], в которой ангармонические взаимодействия рассматриваются как относительно более слабые по сравнению с собственно ЯТ взаимодействиями. В такой модели могут быть описаны структурные фазовые превращения как первого, так и второго рода. При этом в системах с ЯТ упорядочением ферродисторсионного типа именно ангармонические взаимодействия определяют величину скачкообразных изменений параметров порядка при фазовом переходе первого рода. Соответствующий выбор ЯТ констант для исходного соединения должен позволить описать всю исследуемую фазовую диаграмму несмешиваемости уже без подгоночных параметров. Эффективность такого подхода была подтверждена нами при анализе экспериментальных данных для кристаллов $Mn_{3-x}Al_xO_4$ и $Mn_{3-x}Cr_xO_4$ [13].

В настоящей работе основное внимание уделено анализу условий появления топологически различных фазовых диаграмм несмешиваемости в кристаллических системах с $3d$ -ионами, основ-

ное состояние которых является вырожденным или квазивырожденным. Рассмотрены квазибинарные системы с замещением ЯТ ионов на орбитально невырожденные и на другие ЯТ ионы. Показано, что простая микроскопическая модель, учитывающая различные ЯТ взаимодействия в системе, оказывается достаточной для описания сразу нескольких типов фазовых превращений: структурного, спин-переориентационного и распада. Установлено, что ЯТ механизм межчастичного взаимодействия позволяет описать значительное разнообразие фазовых диаграмм несмешиваемости, по крайней мере в системах квазибинарного типа, при этом многие из полученных здесь результатов могут быть использованы для качественного анализа экспериментальных фазовых диаграмм расслоения не только для веществ с ЯТ ионами, но и других смешанных конденсированных систем.

2. Модель структурных фазовых переходов, обусловленных кооперативным эффектом Яна—Теллера

Наиболее простая модель описания структурных фазовых превращений в кооперативной ЯТ системе была предложена Канамори [5]. В соответствии с [5] гамильтониан ян-теллеровской подсистемы кубического кристалла со структурным фазовым превращением ферро-типа может быть представлен в виде

$$H_s = \left(\begin{array}{ccc} z_s & Ve & p \\ & Ke^2 & z_s \end{array} \right), \quad (1)$$

$$\text{для } E\text{-терма} \quad \begin{array}{cc} z_s & \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix} \end{array},$$

$$\text{для } T\text{-терма} \quad \begin{array}{ccc} z_s & \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{matrix} \end{array},$$

где z_s — параметр молекулярного поля; z_s — орбитальный (псевдоспиновый) оператор, заданный в пространстве функций основного состояния на узле s (дублет для E -терма или триплет для T -терма); V — константа взаимодействия ЯТ ионов с однородной деформацией $e \equiv e_{JT} = e_{zz} - (e_{xx} + e_{yy})/2$; p — параметр ангармонического взаимодействия; K — объем кристалла, приходящийся на один орбитально вырожденный ион; K — затравочный модуль упругости, описывающий упругую энергию кристалла для деформации $e \equiv e_{JT}$ в отсутствие ЯТ подсистемы; суммирование ведется по всем вырожденным ионам с номерами s . Параметр молекулярного поля z_s в (1) определяется всеми типами межцентровых взаимо-

действий, зависящих от орбитального состояния ЯТ ионов, за исключением специально выделенного здесь взаимодействия через однородную ЯТ деформацию (второе слагаемое в (1)). Такое выделение может быть оправдано лишь в случае ЯТ ферроэластиков, когда для заданных концентраций ЯТ ионов заранее известно, что в процессе упорядочения при низких температурах образуется ферродисторсионная фаза. В разбавленных же ЯТ системах с конкурирующими взаимодействиями использование гамильтониана (1) неизбежно приводит к физически неверным результатам (см. [3]).

Свободная энергия рассматриваемой системы в отсутствие эффектов замещения ЯТ ионов описывается следующим выражением в расчете на один ЯТ ион:

$$F_{JT} = F_0 - k_B T \ln \sum_i \exp \left(\frac{E_i}{k_B T} \right), \quad (2)$$

$$F_0 = \frac{1}{2} K e^2 + p_1 K e^3,$$

где k_B — константа Больцмана; T — абсолютная температура; E_i — энергии расщепления вырожденных уровней кооперативным взаимодействием; F_0 — упругая энергия кристалла, обусловленная деформацией $e \equiv e_{JT}$; p_1 — параметр ангармонического взаимодействия с деформациями в кристалле в отсутствие орбитального вырождения.

Далее для краткости, если это специально не оговорено, рассматриваем случай основного орбитального дублета. Тогда

$$F_{JT} = \frac{1}{2} K e^2 + p_1 K e^3 - k_B T \ln 2 \operatorname{ch} \frac{z}{2} \frac{V e - p K e^2}{k_B T}. \quad (3)$$

Минимум свободной энергии (3) достигается при равновесном значении однородной деформации e_{eq} , определяемой уравнением

$$z \frac{1 - 2pz}{1 - 3p_1z} \operatorname{th} \frac{z}{2} \frac{z(1 - 3p_1z)(1 - 2pz) - 1}{t} = \frac{pz^2}{K/V^2}, \quad (4)$$

Здесь введены величина относительной деформации $z = e_{\text{eq}}/e_0$ ($e_0 = V/(K\Omega)$ — деформация при $T \rightarrow 0$ К) и безразмерная температура $t = k_B T/Ve_0 = K\Omega k_B T/V^2$.

В отсутствие ангармонизма (при $p = p_1 = 0$) такая модель для ЯТ ионов с двукратно вырожден-

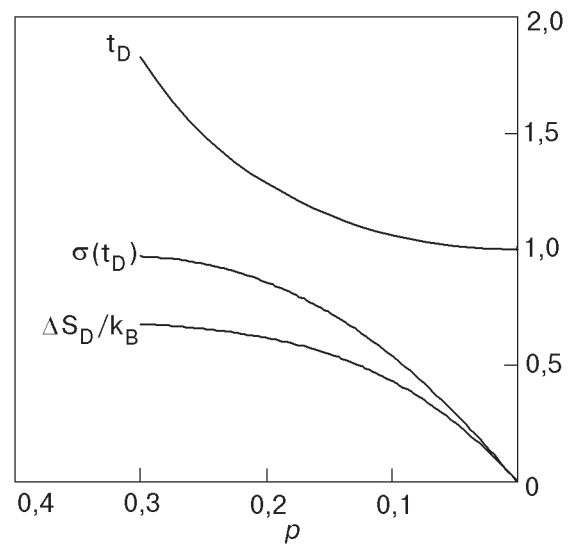


Рис. 1. Зависимости температуры перехода t_D , энтропии перехода S_D/k_B и скачка параметра порядка $\sigma(t_D) = z(t_D)/[1 + 2pz(t_D)]$ от величины параметра ангармонизма p .

ным основным состоянием описывает структурный фазовый переход второго рода. При $p \neq 0$ фазовый переход происходит по типу превращения первого рода, причем скачки энтропии S , энтальпии ΔH , а также тетрагональной ЯТ деформации e оказываются тем больше, чем больше абсолютная величина параметра ангармонизма. Зависимости температуры и энтропии структурного перехода, а также параметра порядка z от величины ангармонического взаимодействия представлены на рис. 1.

Характерной особенностью модели кооперативного ЯТ эффекта ферро-типа (см. рис. 2) является наличие достаточно большой области существования метастабильного «перегретого» тетрагонального состояния с $z = 0$ в области температур выше температуры структурного перехода T_D .

В системах с трехкратно вырожденными ЯТ ионами кооперативный ЯТ эффект ферро-типа происходит как фазовое превращение первого рода вне зависимости от наличия одноцентровых ангармонических взаимодействий, пропорциональных параметрам p и p_1 [5].

3. Квазибинарные системы с замещением ЯТ ионов на орбитально невырожденные

Обобщение модели Канамори на случай квазибинарной системы $A_{X_{JT}} B_1 X_{JT}$ (X_{JT} — концентрация ян-теллеровских ионов в растворе) не вызывает трудностей. В таком приближении могут рассматриваться многокомпонентные твердые

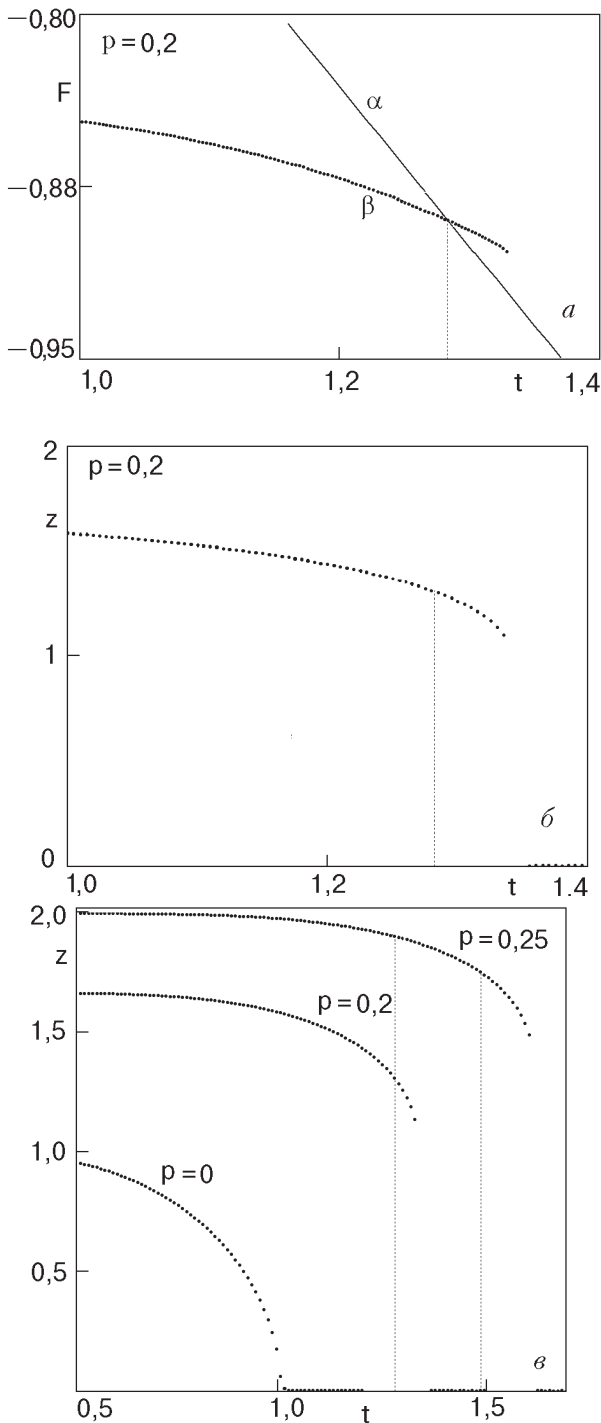


Рис. 2. Температурные зависимости свободной энергии (а) (— кубическая, — тетрагональная фазы) и тетрагональной ЯТ деформации (б, в).

растворы, замещение в которых происходит только в подрешетке ян-теллеровских ионов.

Вклад эффектов расщепления вырожденных центров в свободную энергию твердого раствора F должен быть, очевидно, пропорционален их концентрации X_{JT} в квазибинарной системе. При этом свободная энергия F включает также конфи-

гурационный вклад, который можно аппроксимировать приближением идеального раствора. В результате при замещении ЯТ ионов на орбитально невырожденные имеем

$$F = V e_0 f, \quad f = f_{JT} + f_{id}, \quad (5)$$

$$f_{JT} = \frac{z^2}{2} X_{JT} t \ln \left[2 \operatorname{ch} \frac{z}{t} \frac{pz^2}{t} \right]$$

$$z = X_{JT} (1 - 2pz) t \operatorname{th} \frac{z}{t} \frac{pz^2}{t}$$

$$f_{id} = t [X_{JT} \ln X_{JT} + (1 - X_{JT}) \ln (1 - X_{JT})], \quad (6)$$

где $X_{JT} = N_A/N$, N — полное число катионов в рассматриваемой подрешетке ($N = N_A + N_B$), N_A и N_B — числа ян-теллеровских (А) и замещающих их ионов (В) соответственно. Для простоты и сокращения числа параметров теории величины p_1 в (5) полагаются равными нулю.

При анализе свободной энергии F и различных ее производных в первую очередь решалось уравнение (4), описывающее зависимость тетрагональной ЯТ деформации $e_{\text{eq}} = ze_0 = zV/(K)$ от состава и температуры. Концентрационные зависимости равновесной ЯТ деформации и свободной энергии раствора квазибинарной системы со случайным распределением смешиваемых ионов, вычисленные с помощью выражений (5) и (6), представлены на рис. 3, 4. На кривых свободной энергии хорошо видны характерные для расслаивающихся систем области «вогнутости», ширина которых увеличивается с понижением температуры.

Область абсолютной неустойчивости твердого раствора

Выражения (5), (6) позволяют рассчитать химические потенциалы компонентов μ_A , μ_B и обменный химический потенциал μ_{ex} квазибинарного твердого раствора [14]:

$$\mu_{\text{ex}} = \frac{F}{X_{JT}} - \mu_A - \mu_B, \quad (7)$$

$$\frac{\mu_{\text{ex}}}{k_B T} = \ln \left[2 \operatorname{ch} \frac{z + pz^2}{t} \right] - \ln \frac{X_{JT}}{1 - X_{JT}},$$

$$\mu_A = F + (1 - X_{JT}) \mu_{\text{ex}}$$

$$\mu_B = \frac{A}{k_B T} \frac{z^2}{2t} \ln \left[2 \operatorname{ch} \frac{z}{t} \frac{pz^2}{t} \right] - \ln X_{JT}.$$

Спинодальная (абсолютная) неустойчивость твердого раствора определяется уравнением [2]

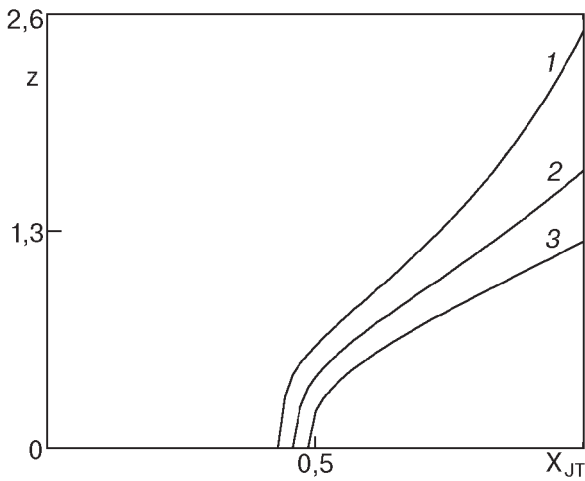


Рис. 3. Концентрационные зависимости ЯТ деформации при фиксированной температуре $t = 0,5$ и различных значениях $p = 0,3$ (1); $0,2$ (2); $0,1$ (3).

$$\frac{2F}{X_{JT}^2} - \frac{\text{ex}}{X_{JT}} = 0, \quad (8)$$

$$t(1 - 2pz)[X_{JT}(1 - 2pz)^2 - z^2] = 0.$$

Очевидно, что кривая спинодали должна полностью лежать в низкосимметричной тетрагональной фазе. При этом формальное решение уравнения (8) может принадлежать как области равновесного тетрагонального состояния, так и метастабильного «перегретого». Последнее решение при $X_{JT} \rightarrow 1$ стремится к верхней границе области существования «перегретой» низкосимметричной фазы чистого соединения. В результате при $X_{JT} \rightarrow 1$ имеет место пересечение тетра-ветви спинодали с кривой зависимости температуры структурных фазовых переходов твердого раствора от концентрации. Характерный вид облас-

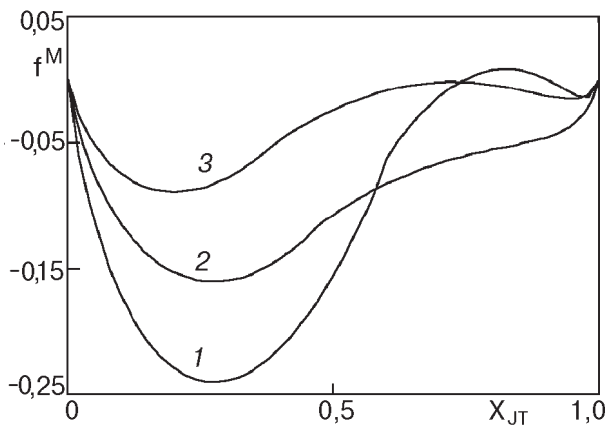


Рис. 4. Концентрационные зависимости свободной энергии смешения $f^M = f(X_{JT}) - X_{JT}f(1) - (1 - X_{JT})f(0)$ при значении $p = 0,1$ и температурах $t = 0,4$ (1); $0,5$ (2); $0,75$ (3).

ти абсолютной (спинодальной) неустойчивости раствора показан на рис. 5. Видно, что в отличие от систем со структурным фазовым переходом второго рода вершина области спинодальной неустойчивости раствора не совпадает с критической точкой линий фазового распада.

Конфигурация двухфазной области

Бинодали или границы сосуществования фаз определяются стандартной системой уравнений — равенством химических потенциалов компонентов $\mu_A(t, X_{JT}, z)$, $\mu_B(t, X_{JT}, z)$ в низко- и высокосимметричном кристаллических состояниях. К этим двум уравнениям должно быть добавлено уравнение (4) для тетрагональной деформации решетки (z) при $T < T_D$, так что полная система уравнений для расчета двух ветвей бинодали $X(t)$ и $X(t)$ принимает вид

$$\begin{aligned} \mu_A(t, X, 0) &= \mu_A(t, X, z), \\ \mu_B(t, X, 0) &= \mu_B(t, X, z), \end{aligned} \quad (9)$$

$$z = X(1 - 2pz) \operatorname{th}[(z - pz^2)/t].$$

Рассчитанные для систем с различными значениями параметра p бинодали показаны на рис. 6. В случае структурного фазового перехода второго рода ($p = 0$) область расслоения имеет куполообразный вид с трикритической точкой $(1/3, 1/3)$ на фазовой диаграмме $t - X_{JT}$. Выше температуры $t = 1/3$ происходит полное смешивание компонентов. При $p = 0$ диаграмма приобретает вид, типичный

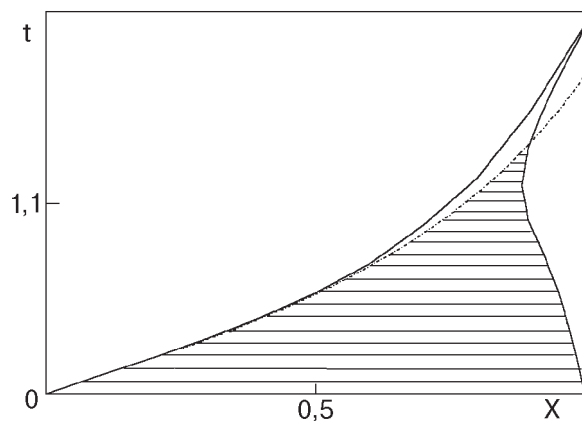


Рис. 5. Границы области абсолютной (спинодальной) неустойчивости системы при значении параметра ангармонизма $p = 0,3$. Сплошные линии показывают верхнюю границу существования метастабильной тетрагональной фазы и ветвь спинодальной кривой, отвечающую уравнению (8). Пунктирной линией обозначена концентрационная зависимость температуры структурного фазового перехода. Заштрихована область абсолютной неустойчивости твердого раствора.

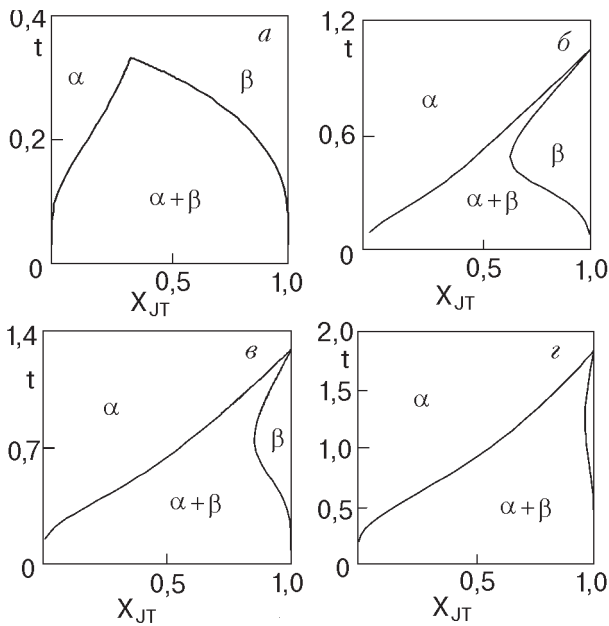


Рис. 6. Фазовые диаграммы для смешанных ЯТ систем. Рассчитанные бинодали отвечают различным значениям параметра ангармонизма p : 0 (а); 0,1 (б); 0,2 (в); 0,3 (з). Индексы и относятся к кубической и тетрагональной фазам соответственно.

для систем со структурным фазовым переходом первого рода. Видно, что двухфазная область сосуществования кубической и тетрагональной фаз с ростом $|p|$ расширяется, а область гомогенности тетра-фазы заметно сужается. Отметим также специфическую (ретроградную) конфигурацию границы тетра-фазы.

Рассмотренная модель позволяет описать соответствующие фрагменты фазовых диаграмм многокомпонентных систем с ЯТ ионами. Примеры таких диаграмм для оксидов $Mn_3-xA_xO_4$ со структурой шпинели представлены на рис. 7 [15].

Характерная фазовая диаграмма систем, содержащих ЯТ ионы с трехкратно вырожденным основным состоянием, показана на рис. 8. Рассмотрен лишь случай $p_1 = p = 0$, когда область метастабильного тетрагонального состояния оказывается предельно узкой, а энтропия перехода составляет величину $\Delta S = 0,23k_B$.

4. Квазибинарные системы с замещением одних ЯТ ионов на другие ЯТ ионы

Проанализируем теперь поведение смешанных кристаллических систем, где один тип ЯТ ионов заменяется на другой, т.е. на ЯТ ионы с отличающимися параметрами гамильтониана (1). Ограничимся для простоты изменением лишь одного параметра у новых ЯТ ионов, а именно параметра ангармонизма, обозначив его p_2 . Тогда предель-

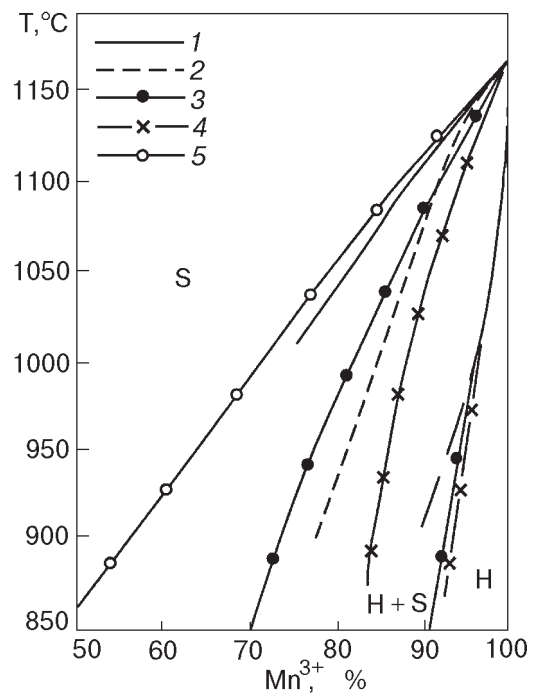


Рис. 7. Экспериментальные фазовые диаграммы как функции концентрации ЯТ иона Mn^{3+} в октапозициях раствора $Mn_3-xA_xO_4$ [15]: Mn-Ti-O (1), Mn-Al(Cr)-O (2), Mn-Co-O (3), Mn-Ni-O (4), Mn-Mg-O (5). S – шпинельная (кубическая) фаза, H – фаза гаусманита с тетрагональной ян-теллеровой деформацией кристаллической решетки, H+S – двухфазная область.

ные составы ЯТ систем с $X = 0$ и $X = 1$, как минимум, различаются температурами структурных фазовых превращений. Это видно, в частности,

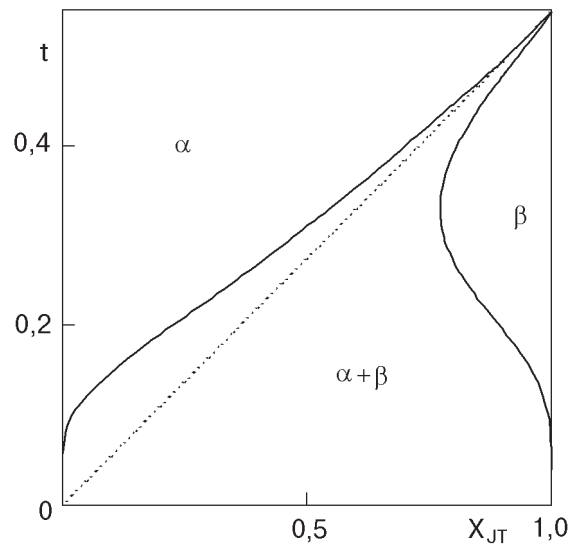


Рис. 8. Теоретическая фазовая диаграмма для систем с ЯТ ионами, основное состояние которых трехкратно вырождено. Пунктиром показана линия фазовых переходов в однофазной системе с хаотическим распределением ионов; и – кубическая и тетрагональная фазы соответственно.

из разложения Ландау для свободной энергии при сравнительно небольших величинах параметров ангармонизма:

$$t_D = t_D^0 \{1 - 6[p_1 pX - (1 - X)p_2]^2\}, \quad (10)$$

где $t_D^0 = 1$ — температура структурного фазового перехода второго рода в системе с пренебрежимо малыми параметрами ангармонизма. Характер ЯТ деформации при этих составах остается одним и тем же лишь при совпадающих знаках p и p_2 . Если же знаки параметров p и p_2 в ЯТ подсистеме не совпадают, то возникает конкурирующая анизотропия и, как следствие, может происходить фазовый переход спин-переориентационного типа с возникновением угловой фазы [6].

Свободная энергия и химические потенциалы смешиваемых ионов в таких системах с хаотическим распределением атомов описываются, аналогично (7), выражениями

$$\begin{aligned} \frac{A}{k_B T} &= \ln \operatorname{ch} \frac{z}{t} \frac{pyz^2}{t} - \ln X, \\ \frac{B}{k_B T} &= \ln \operatorname{ch} \frac{z}{t} \frac{p_2 y z^2}{t} - \ln(1 - X), \\ \frac{\mu_{\text{ex}}}{k_B T} &= \ln \operatorname{ch} \frac{z}{t} \frac{pyz^2}{t} - \ln \frac{X}{1 - X}, \\ F &= X A - (1 - X) B, \quad y = \cos 3\theta, \\ \operatorname{ctg} \theta &= \frac{2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}}{\sqrt{3}(e_{xx} - e_{yy})}, \end{aligned} \quad (11)$$

где величина y определяет характер результирующей ЯТ деформации кристалла. Параметр y , в отличие от ранее рассмотренных примеров, может оказаться не равным ± 1 . Соответствующие уравнения для определения равновесных значений параметров порядка z и y имеют вид

$$\begin{aligned} 1 - 3p_1 z y - X \frac{1 - 3p_2 z y - 2(p_2 z)^2}{E(z, y)} \operatorname{th} \frac{E(z, y)}{t} - \\ - (1 - X) \frac{1 - 3p_2 z y - 2(p_2 z)^2}{e(z, y)} \operatorname{th} \frac{e(z, y)}{t} &= 0, \\ p_1 \frac{X p}{E(z, y)} \operatorname{th} \frac{E(z, y)}{t} - \frac{(1 - X) p_2}{e(z, y)} \operatorname{th} \frac{e(z, y)}{t} &= 0, \\ E(z, y) &= z \sqrt{1 - 2p_1 y z - (p_1 z)^2}, \\ e(z, y) &= z \sqrt{1 - 2p_2 y z - (p_2 z)^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Границы фазовых состояний определяются стандартными условиями равновесия — равенством химических потенциалов атомов в сосуществующих фазах.

Несмешиваемость в отсутствие конкурирующих взаимодействий

Естественно, наиболее простой вид фазовых диаграмм несмешиваемости имеет место в случае одинаковых типов деформации на смешиваемых ЯТ ионах. Типичная фазовая диаграмма представлена на рис. 9. Видно, что двухфазные области имеют сигароподобный вид в высокотемпературной части диаграммы и куполообразный в низкотемпературной. При этом область низкотемпературной спиноподобной неустойчивости можно в хорошем приближении описать следующим выражением:

$$t_s = 4X(1 - X)(p - p_2)^2 [1 - 2(Xp - (1 - X)p_2)]^3. \quad (13)$$

Вершина спиноподобной и купол фазового распада в низкотемпературной области совпадают (в критической точке t_c, X_c).

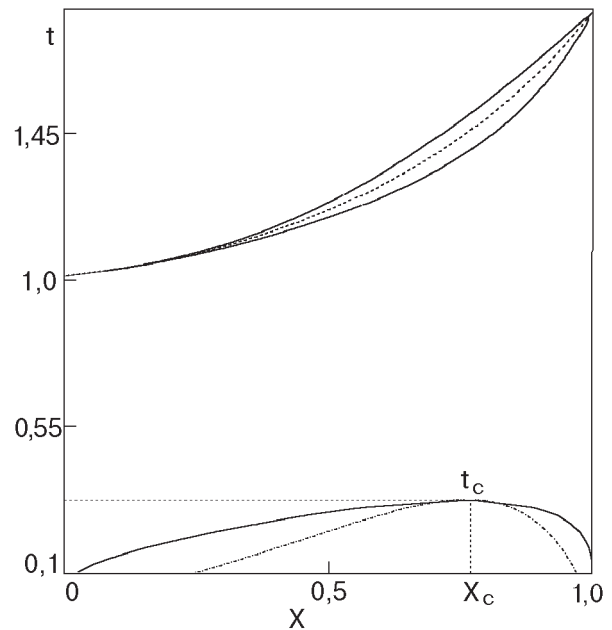


Рис. 9. Фазовая диаграмма квазибинарной ЯТ системы в отсутствие конкурирующей анизотропии ($p = 0,3$; $p_2 = 0,05$; $p_1 = 0$). Штриховой чертой в верхней части диаграммы показана линия структурных фазовых переходов в системе со случайным распределением двух типов ЯТ ионов. Штрих-пунктирной линией в нижней части диаграммы показана кривая абсолютной — спиноподобной — неустойчивости системы.

Другой, отличный от рис. 9, вид фазовой диаграммы имеет место, когда критические температуры предельных составов с $X = 0$ и $X = 1$ сильно различаются (на порядок и более). При этом с понижением температуры перехода одного из компонентов «сигара» вначале утолщается, а затем перекрывается с поднимающимся куполом. В асимптотическом пределе $t_D(0)/t_D(1) \rightarrow 0$ такая диаграмма соответствует случаю разбавления ЯТ системы невырожденными ионами (см. рис. 6).

Несмешиваемость в системах с конкурирующими взаимодействиями

Характерной особенностью смешанных ЯТ систем с конкурирующими ангармоническими взаимодействиями является образование так называемой промежуточной или угловой фазы [6,7]. Интересно выяснить, как трансформируются подобные состояния в условиях, когда возможен фазовый распад. Рассмотрим для простоты раствор с двумя типами ЯТ ионов, различающихся только знаками параметров ангармонизма: $p_2 = -p$. В такой системе со случайным распределением ЯТ ионов линия структурных фазовых превращений первого рода имеет параболический вид, а вершина параболы ($t_c = 1$, $X_c = 1/2$) является критической точкой, где происходит структурный фазовый переход второго рода. При этом в области температур ниже критической $t < t_c = 1$, т.е. в ферродисторсионной фазе, имеют место фазовые превращения (второго рода) спин-переориентационного типа из состояний с $y = -1$ (при $X < 1/2$) или $y = 1$ (при $X > 1/2$) в промежуточную по типу дисторсии фазу с $|y| = 1$.

Характерные для указанных систем фазовые диаграммы представлены на рис. 10. Видно, как перестраивается с изменением параметра ангармонизма p топология фазовых состояний и, в частности, вид областей несмешиваемости. Однофазные области орбитального упорядочения в левой части диаграмм соответствуют значениям $y = -1$, а в правой $y = 1$. Двухфазные сигароподобные области в верхних частях диаграмм представлены равновесиями типа пара – ферро (кубическая и тетрагональные фазы ферроэластика). В нижней части диаграммы двухфазные области связаны в основном (а, в – полностью, б – частично) с равновесием между ферродисторсионными состояниями с разными типами тетрагонального искажения, т.е. $y = -1$ и $y = 1$.

Интересно отметить, что угловая фаза твердого раствора с хаотическим распределением ЯТ ионов всегда оказывается внутри области двухфазного состояния системы, где сосуществуют

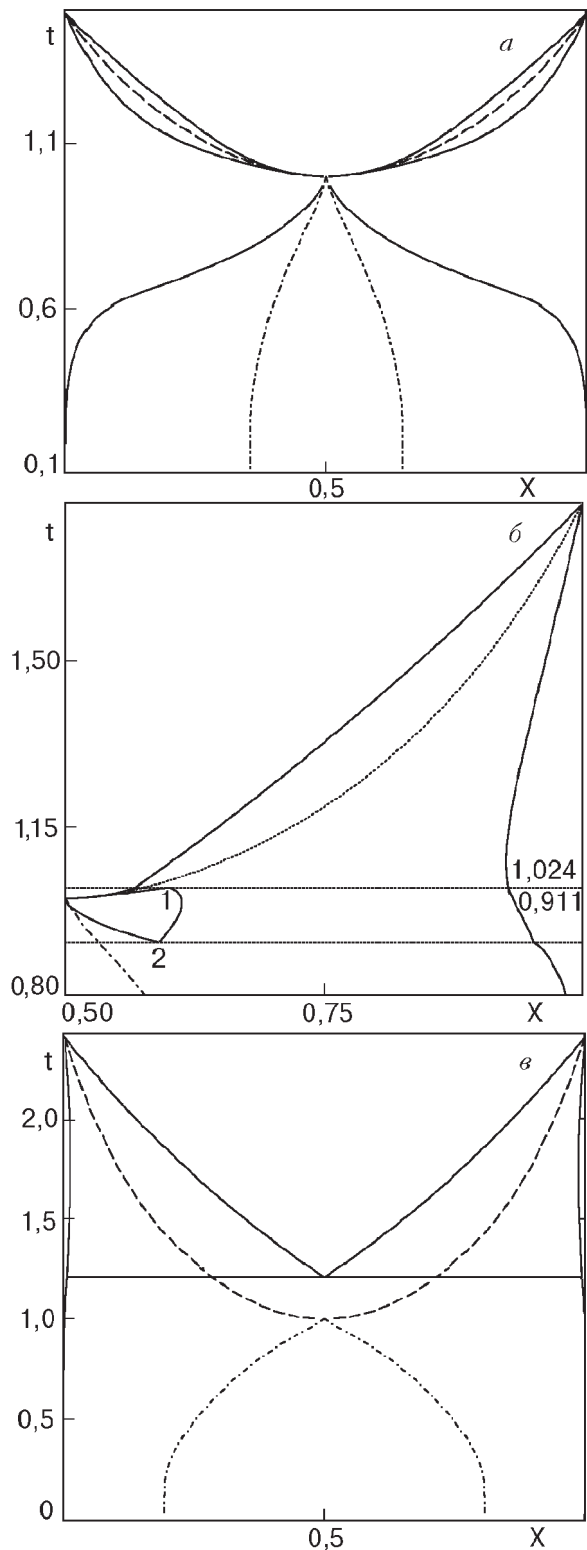


Рис. 10. Фазовые диаграммы квазибинарной ЯТ системы с конкурирующей анизотропией: $p = 0,25$ (а); $0,3$ (б); $0,35$ (в). Сплошные линии – границы фаз. Штриховой чертой в верхней части диаграмм показана линия структурных фазовых переходов в системе со случайным распределением двух типов ЯТ ионов. Штрих-пунктир в нижней части диаграмм – границы угловой фазы. Цифрами 1 и 2 обозначены точки трехфазного равновесия.

фазы с угловыми параметрами $y = 1$ и $y = -1$. Иными словами, в равновесном состоянии распад раствора предпочтительнее образования угловой фазы. Можно ожидать при этом, что в системах, где из-за кинетических ограничений равновесное состояние не реализуется, тенденция к расслоению должна проявляться в образовании комплексов с повышенным содержанием того или другого из смешиваемых компонентов в соответствующих концентрационных интервалах.

Сегмент фазовой диаграммы с $p = 0,3$ (рис. 10, б) иллюстрирует специфику перехода топологии фазовой диаграммы от одного типа к другому — от азеотропного к эвтектическому. Видно, что в сравнительно узком температурном интервале вблизи $t_c = 1$ имеют место новые двухфазные и трехфазные равновесия типа ферро — ферро и пара — ферро — ферро в каждой половине фазовой диаграммы ($X < 1/2$ и $X > 1/2$). Соответственно этому появляются дополнительные точки трехфазных равновесий как выше $t_c = 1$, так и ниже. Приведенные на рис. 11, 12 концентрационные зависимости обменного химического потенциала и свободной энергии твердого раствора с хаотическим распределением ионов позволяют понять указанные особенности фазовых диаграмм.

Вблизи критической точки ($X = 1/2, t = 1$) термодинамический потенциал можно разложить в ряд по параметрам порядка и найти характер критической зависимости разности концентраций в сосуществующих фазах от температуры. Так, для линий равновесия кубической $X(t)$ и тетрагональной $X(t)$ фаз при температурах $t > t_c = 1$ имеет место следующая температурная зави-

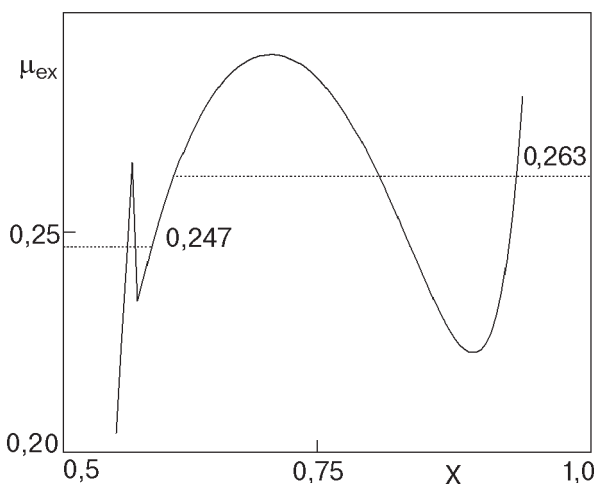


Рис. 11. Концентрационная зависимость обменного потенциала при температуре $t = 1,0175$. Пунктирной линией дано построение Максвелла для границ области фазового распада.

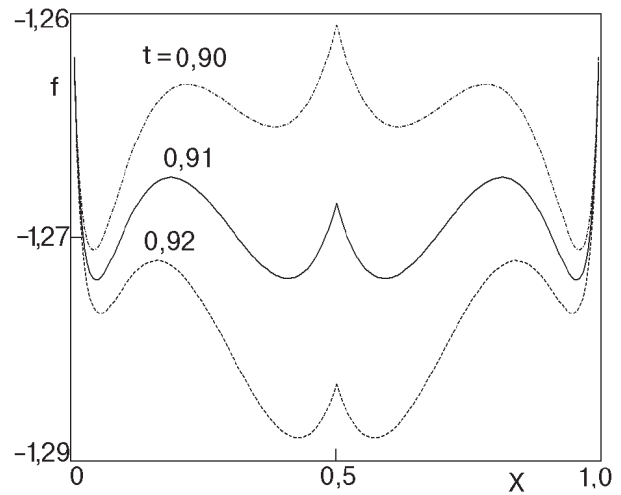


Рис. 12. Концентрационная зависимость свободной энергии твердого раствора при температурах $t = 0,9; 0,91$ и $0,92, y = 1$ для $X > 1/2$ и $y = -1$ для $X < 1/2$.

симость разности концентраций $(t) X(t)$

$X(t)$ (параметра порядка для фазовых переходов распада):

$$(t) \sim 3^{3/2} 2^{-1/2} p(t - 1)^{3/2}. \quad (14)$$

Аналогичная температурная зависимость для разности концентраций в сосуществующих фазах $\sim (1 - t)^{3/2}$ наблюдается и для равновесия двух низкотемпературных фаз ($t < t_c$) с различающимися знаками тетрагональных деформаций. Таким образом, характер критического поведения параметра порядка (t) вблизи точки ($X = 1/2, t = 1$) существенно отличается от традиционных линейных температурных зависимостей параметра порядка для фазовых переходов распада вблизи критических температур (температур структурных фазовых превращений систем с $X = 0$ и $X = 1$) [2].

5. Заключение

Проведенный анализ показал, что явление ограниченной растворимости является характерным свойством вырожденных систем, а ЯТ модель кооперативных межцентровых взаимодействий позволяет описать широкий класс фазовых диаграмм несмешиваемости. Установлено, что топологические особенности фазовых диаграмм распада в ЯТ и подобных им кристаллических системах определяются анизотропными ангармоническими взаимодействиями. Очевидно, что введение асимметрии в рамки модели ЯТ системы с конкурирующей анизотропией позволяет описать все основные типы фазовых диаграмм несмешиваемости для квазибинарных систем. Показано также, что так называемые угловые фазы в системах с конкурирующей анизотропией могут

соответствовать только метастабильному состоянию раствора, так как его распад на фазы с противоположными типами доминирующей анизотропии оказывается термодинамически предпочтительным. При этом описаны возможные типы двух- и трехфазных состояний раствора с участием пара- и ферро-фаз различающихся концентраций. Таким образом, развитая модель может стать основой для расчетов фазовых равновесий в сложных системах с $3d$ -ионами, имеющими различное электронное строение, заряд и характер размещения по неэквивалентным позициям.

Наличие вырожденных или псевдовырожденных состояний способно приводить к эффектам ограниченной растворимости и в системах с топологическим беспорядком. Однако в них механизм расщепления вырожденных $3d$ -состояний радикально отличается от рассмотренного ранее для кристаллов с кооперативным эффектом ЯТ. Так, например, в случае расплавов с различными типами $3d$ -ионов в анионном окружении он связан со случайным (и флуктуирующим во времени) отклонением конфигурации ближайшего анионного окружения $3d$ -иона от высокосимметричного. В результате стабилизация электронных состояний и характер фазовой диаграммы должны определяться случайными полями и концентрационной зависимостью их дисперсии. Тем не менее для обоих типов растворов (кристаллических с кооперативным эффектом ЯТ и расплавов) наличие вырожденных состояний может стимулировать фазовый распад.

Авторы признательны К. Ю. Шуняеву и Ю. В. Голикову за интерес к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32335).

1. М. А. Кривоглаз, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах*, Наука Думка, Киев (1984); М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов*, Физматгиз, Москва (1958).

2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
3. М. А. Иванов, В. Я. Митрофанов, А. Я. Фишман, *ФТТ* **20**, 3023 (1978).
4. F. Mehran and K. W. H. Stevens, *Phys. Rev.* **B27**, 2899 (1983).
5. J. Kanamori, *J. Appl. Phys.* **31**, 14S (1960).
6. M. Kataoka and J. Kanamori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 113 (1972).
7. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
8. С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, Т. 1, Мир, Москва (1976).
9. P. Holba, M. A. Khillia, and S. Krupicka, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 387 (1973).
10. М. А. Иванов, Н. К. Ткачев, А. Я. Фишман, *ФНТ* **25**, 616 (1999).
11. Р. Г. Захаров, С. А. Петрова, Н. К. Ткачев, А. Я. Фишман, К. Ю. Шуняев, *Журн. Физ. Хим.* **74**, 871 (2000).
12. A. Ya. Fishman, M. A. Ivanov, and N. K. Tkachev, *NATO Science Series. Mathematics, Physics and Chemistry* **39**, 183, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–London (2001).
13. М. А. Иванов, В. Л. Лисин, Н. К. Ткачев, К. Ю. Шуняев, *Журн. Физ. Хим.* **76**, 719 (2002).
14. И. Р. Пригожин, Р. Дэфей, *Химическая термодинамика*, Наука, Новосибирск (1966).
15. В. Ф. Балакирев, В. П. Бархатов, Ю. В. Голиков, С. Г. Майзель, *Манганиты: равновесные и нестационарные состояния*, Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2000).

Decomposition phase diagrams in systems with orbital degeneration

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

The decomposition phase diagrams of systems with the cooperative Jahn–Teller effect are investigated. It is found that the Jahn–Teller mechanism of ion interaction is capable to describe the main topologically various types of immiscibility phase diagrams in quasi-binary systems.