

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $Fd3m \rightarrow P2_13$
В ШПИНЕЛИ $LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4$**

¹Таланов В.М., ²Широков В.Б.

¹Южно-Российский государственный технический университет;

²Южный научный центр Российской академии наук, Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru

Феноменологическая термодинамическая модель фазовых переходов, описываемых многокомпонентными параметрами порядка, должна быть построена с учетом устойчивости потенциала [1, 2]. Под устойчивостью понимается неизменность ответов модели при появлении малых внешних возмущений. Малые возмущения должны приводить только к небольшим количественным изменениям, не изменяя фазы и топологию фазовой диаграммы. Исследова-

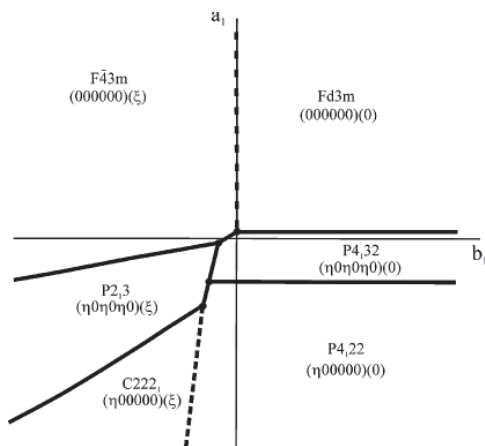
ние на устойчивость проводится локально [2-4] вблизи точки потери устойчивости, которая в феноменологической теории определяется, как минимум, равенством нулю коэффициента при квадрате параметра порядка [5,6].

Базис инвариантов для пересечения шестимерного НП $k_{10}(\tau_3)$, по которому преобразуется шестикомпонентный параметр порядка η и одномерного НП $k_{11}(\tau_4)$, по которому преобразуется однокомпонентный параметр порядка ζ (стационарный вектор $(\eta \ 0 \ -\eta \ 0 \ -\eta \ 0 \ \zeta)$) состоит из 21 монома со старшей десятой степенью (обозначения НП даны по-Ковалеву [7]). Ниже приведены инварианты базиса только до шестой степени, которые используются в дальнейшем анализе. Для шестикомпонентного ПП имеется инвариант третьей степени, поэтому фазовые переходы внутри этого ПП будут только первого рода. Запишем потенциал шестой степени

$$F = a_1 J_1 + b_1 J_2 + v_3 J_3 + c_{11} J_1^2 + c_{12} J_1 J_2 + c_{22} J_2^2 + c_4 J_4 + c_5 J_5 + c_6 J_6 + \\ + d_{13} J_1 J_3 + d_{23} J_2 J_3 + d_7 J_7 + d_8 J_8 + f_{111} J_1^2 J_2 + f_{122} J_1 J_2^2 + f_{222} J_2^3 + f_{14} J_1 J_4 + f_{24} J_2 J_4 + \\ + f_{15} J_1 J_5 + f_{25} J_2 J_5 + f_{16} J_1 J_6 + f_{26} J_2 J_6 + f_{33} J_3^2 + f_9 J_9 + f_{10} J_{10} + f_{11} J_{11}. \quad (1)$$

Инварианты в (1) имеют вид:

$$J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2, \\ J_2 = \xi^2, \\ J_3 = \eta_1 \eta_3 \eta_5 + \eta_2 \eta_4 \eta_6, \\ J_4 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_5^2 \eta_6^2, \\ J_5 = \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_6^2 + \eta_3^2 \eta_5^2 + \eta_4^2 \eta_6^2, \\ J_6 = \eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_6^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_5^2 + \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_4^2 \eta_5^2, \\ J_7 = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_5 + \eta_1^2 \eta_2 \eta_4 \eta_6 + \eta_1 \eta_3 \eta_4 \eta_5 + \eta_1 \eta_3 \eta_5 \eta_6^2 + \eta_2 \eta_3^2 \eta_4 \eta_6 + \eta_2 \eta_4 \eta_5^2 \eta_6, \\ J_8 = \xi (\eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_5^2 + \eta_3^2 \eta_6^2 - \eta_1^2 \eta_6^2 - \eta_2^2 \eta_5^2 - \eta_3^2 \eta_4^2) \\ J_9 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_5^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_6^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_5^2 + \\ + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_5^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 \eta_5^2 + \eta_3^2 \eta_4^2 \eta_6^2 + \eta_3^2 \eta_5^2 \eta_6^2 + \eta_4^2 \eta_5^2 \eta_6^2, \\ J_{10} = \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 \eta_5^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 \eta_6^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_5^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_6^2 + \eta_2^2 \eta_4^2 \eta_5^2, \\ J_{11} = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 \eta_5 \eta_6. \quad (2)$$



Фазовая диаграмма, описываемая потенциалом (3) при $c_{11} < 0$ и $c_{11}c_{22} - c_{12}^2 > 0$. Сплошные линии – линии переходов первого рода, штриховые – второго

Фазовая диаграмма, описываемая потенциалом (1) сложна, она зависит от соотношения коэффициентов потенциала (рисунок).

Здесь приведена простейшая фазовая диаграмма для специального случая, когда все коэффициенты положительны, а $c_{11} < 0$ и выполняется условие $c_{11}c_{22} - c_{12}^2 > 0$.

Список литературы

1. Прохоров А.М., Гуфан Ю.М., Ларин Е.С., Рудашевский Е.Г., Широков В.Б. // Доклады АН СССР. – 1984. – Т. 227. – С. 1369.
2. Кутгин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С. В. // Успехи физических наук. – 1991. – Т. 161, №6. – С. 109.
3. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. – М.: Мир. 1980. – 608 с.
4. Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М. Особенности дифференцируемых отображений. – М.: Наука, 1982. – Т. 1. – 304 с.
5. Ландау Л. Д. К теории фазовых переходов I // Журнал теоретической и экспериментальной физики. – 1937. – Т.7. – С.19.

6. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. – М.: Наука, 1982. – 304 с.

7. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961 – 155 с.

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $Fd\bar{3}m \rightarrow P2_13$ В ШПИНЕЛИ



¹Таланов В.М., ²Шириков В.Б.

¹Южно-Российский государственный технический университет;

²Южный научный центр Российской академии наук, Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru

В результате фазовых превращений происходит расслоение правильных систем точек (ПСТ), которые занимают атомы лития, цинка, марганца и кислорода в исходной фазе. Из всех возможных структурных механизмов образования низкосимметричной $P2_13$ -модификации, связанных с различными критическими представлениями группы $Fd\bar{3}m$, механизм образования исследуемой низкосимметричной фазы по представлению $k_{10}(\tau_3) + k_{11}(\tau_4)$ оказывается самым сложным и включает:

- бинарные упорядочения катионов типа 1:1 в тетраэдрических узлах 8(a) и типа 1:3 в октаэдрических позициях 16(d) шпинели;
- четверное упорядочение анионов типа 1:1:3:3 в структуре исходной фазы;
- смещения всех типов атомов.

Отметим также, что структурный механизм образования исследуемой фазы значительно сложнее, чем предполагалось ранее [1]: он не сводится только к упорядочению лития, цинка и марганца.

С помощью найденных скалярных и векторных базисных функций критического приводимого представления построена модель структуры низкосимметричной фазы (рис. 1–2).

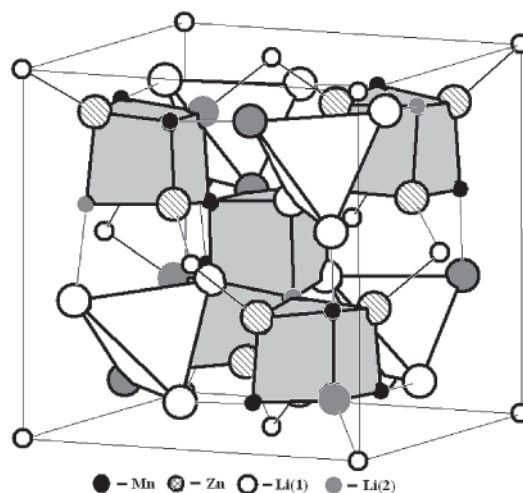


Рис. 1. Тетраэдры и гексаэдры в структуре упорядоченной фазы

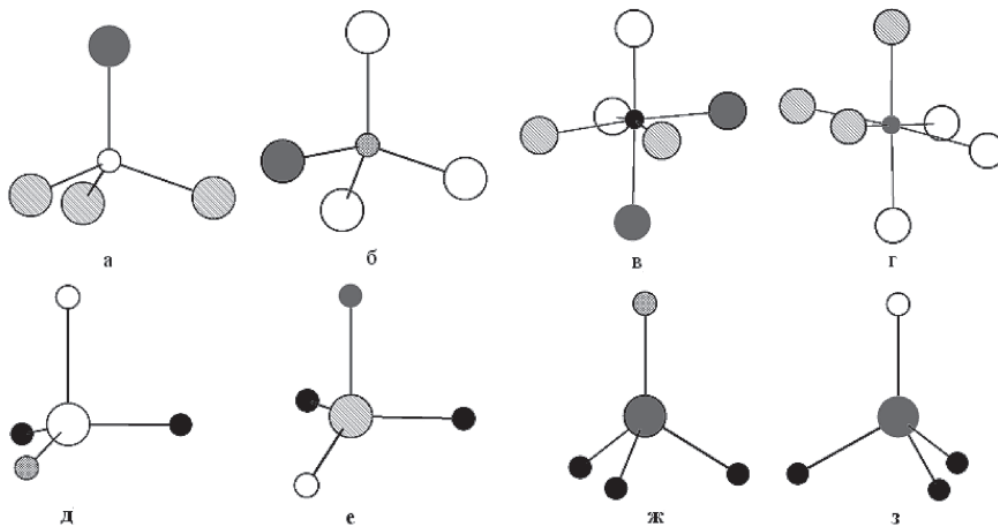


Рис. 2. Ближайшее окружение атомов в структуре $P2_13$ - фазы: а – окружение Li(1); б – окружение Zn; в – окружение Mn; г – окружение Li(2); д – окружение O(1); е – окружение O(2); ж – окружение O(3); з – окружение O(4)

В низкосимметричной $P2_13$ -фазе должны произойти все смещения атомов, которые совместимы с ее симметрией, задаваемой только критическими смещениями. Вблизи точки фазового перехода второго рода некритические смещения малы по сравнению с критическими. Однако по мере удаления от точки фазового перехода некритические и критические смещения

могут сравниваться по порядку величины и должны учитываться при расшифровке кристаллической структуры. Более того, в тех случаях, когда критическими являются смещения легких атомов, трудно определяемые рентгеновскими методами, о них можно судить по набору некритических смещений атомов, обладающих большей рассеивающей способностью.