ТЕОРИЯ РЕКОНСТРУКТИВНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ AgI И CuBr

Ю.М.Гуфан, И.Н.Мощенко, В.И.Снежков

Предложены геометрический и аналитический методы построения феноменологической теории реконструктивных фазовых переходов, описываемых многокомпонентными параметрами порядка. Это позволило обобщить и уточнить результаты [4–8], полученные методом эффективного потенциала и эффективного параметра порядка, в частности при описании реконструкции A2–A3. Новый метод позволил получить глобальный вид фазовой диаграммы для α–β-реконструкции, наблюдаемой в AgI и CuBr, и предсказать структуру масс пониженной симметрии, которая должна проявляться при α–β-реконструкции AgI и CuBr. Вид фазовой диаграммы, в частности, показывает, что безбарьерная потеря устойчивости структуры β-фазы возможна только в одной точке на фазовой диаграмме, а для α-фазы возможна только при смещении чередующихся плоскостей (110) по симметричным направлениям типа [111], приводящих при больших смещениях к простой гексагональной структуре, а не к β-фазе.

1. Постановка задачи

Кристаллы иодата серебра (AgI) при понижении температуры претерпевают реконструктивный фазовый переход, при котором его кристаллическая сингония изменяется от кубической (α-фаза, симметрия O_h^9, структура $A2$ (ОЦК)) до гексагональной (структура вюртцита ($hP4$), симметрия C_{6v}^4, β-фаза) [1]. Общей феноменологической теории реконструктивных переходов, позволяющей по изменению симметрии отобрать возможные механизмы перехода, как это делается в теории Ландау [2,3], до настоящего времени нет. Поэтому в качестве гипотезы было высказано мнение, что реконструкция структуры иодата серебра обусловлена упорядочением катионов, лишь частично заполняющих правильную систему точек (ПСТ) в α-фазе, и проявляющимся также в потере иодатом серебра суперионной проводимости. В [1] приведены также экспериментальные данные, интерпретированные как подтверждающие эту гипотезу.

Заметим, что такое же изменение структуры и симметрии наблюдается в CuBr. Однако если AgI в β-фазе становится полупроводником, то в β-фазе CuBr сохраняется до 70% суперионной проводимости α-фазы. Это наводит на мысль о возможной независимости механизма реконструкции от степени упорядочения катионов. Приводимые ниже вычисления делают этот факт очевидным.

Основная цель нашего исследования — разработка общей теории реконструктивных фазовых переходов и выявление на основе развитой теории тех выводов о механизме α–β перехода в AgI и CuBr, которые строго следуют из симметрии. Мы используем некоторые идеи, предложенные в [4,5], дополняя их более строгими теоретико-групповыми расчетами. Полученные при этом результаты позволяют уточнить ряд выводов, сделанных в [6], о механизме перехода ОЦК и ГПУ структурами. Другая цель нашей работы — проиллюстрировать и привести основные идеи общей симметрийной теории реконструктивных фазовых переходов.

2. Механизм реализации реконструкции $A2-hP4$

Структура и симметрия α-фазы AgI и CuBr определяются жестким каркасом анионов. Катионы равновероятно распределены по тетрапорам (а возможно, и по октапорам [1]) структуры $A2$, не изменяя ни симметрию, ни структуру кристалла. Структура β-фазы, если не обращать внимания на катионы, представляет собой гексагональную плотную упаковку анионов (структура $A3$ (ГПУ), симметрия D^4_{6h}).

Если половину тетрапор структуры $A3$ равномерно заполнить ионами металла с несколько большей вероятностью, чем другую, то получается структура β-фазы AgI. Поэтому реконструкцию структуры AgI можно представить как фазовый переход в анионной подрешетке между структурами $A2$ и $A3$, сопровождающийся упорядочением катионов. Механизм перехода $A2-A3$ был предложен и обоснован в [6]. Там же показано, что реконструкция $A2-A3$ происходит за счет собственного параметра порядка (ПП): сдвига каждой второй кристаллографической плоскости (110) ОЦК структуры вдоль направления [110] (рис. 1) и вынужденной этим сдвигом, т.е. симметрийно обусловленной (несобственной или сопутствующей [7,8]), деформации кубической решетки. С другой стороны, анализ вида допустимых симметрией взаимодействий между соответствующими ПП показывает, что два механизма искажения α-фазы — сдвиг анионной подрешетки и упорядочение катионов — симметрийно независимы [2].

Однако в [6], несмотря на то что предложенный там механизм перехода $A2-A3$ описывается многокомпонентным ПП, теория строилась в рамках эффективного однокомпонентного ПП и эффективного потенциала. Это же относится ко всем работам по теории реконструктивных переходов, известным авторам, в том числе и к работам [4–6,9,10]. Существенные недостатки такой подмены условий задачи уже неоднократно обсуждались [2,c. 273–283].

Для построения более последовательной теории реконструкции $A2-A3$ воспользуемся основной идеей Горовица, Гудинга и Крумхансла [5] и проведем описание механизма перехода, предложенного в [6], на теоретико-групповом языке волн плотности вероятности. Приводимый ниже метод описания позволяет обобщить теорию других реконструктивных переходов, рассмотренных в работах [4–6,9,10].

3. Параметр порядка

Поскольку при реконструктивных переходах известны только начальное и конечное положения атомов, смещенных на расстояние, сравнимое с постоянной решетки, то возникает неоднозначность в определении направления смещения атомов, относительно которого одна из фаз теряет

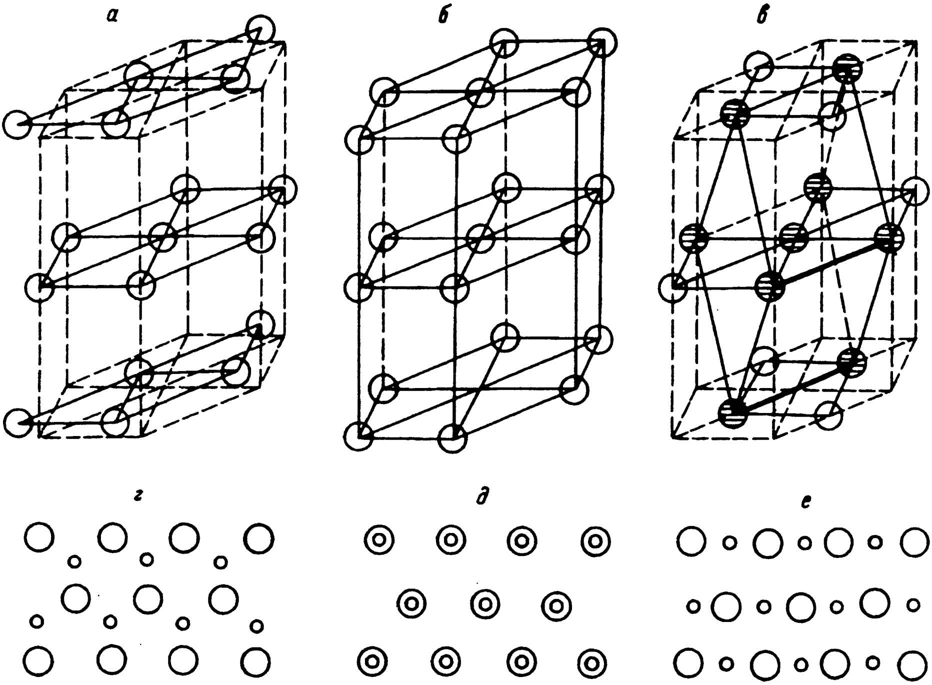

Рис. 1. Механизм реконструкции ОЦК–ГПУ за счет сдвига плоскостей (001) ГПУ структуры.

а — структура ГПУ, штрихом обозначены контуры удвоенной вдоль [001] элементарной ячейки прафазы; *б* — структура прафазы (ПГ) или вырожденной структуры; *в* — структура ОЦТ, образующая ОЦК за счет симметрийно-обусловленных деформаций (атомы, входящие в элементарную ячейку, заштрихованы); *г*, *д*, *е* — те же структуры в проекции на плоскость (001) прафазы; атомы в слоях $N1$ и $N2$ обозначены кружками разных диаметров.

устойчивость. Так, в разбираемом примере потеря устойчивости α-фазы AgI относительно смещений чередующихся плоскостей в любом направлении в плоскости (110) может в конечном итоге привести к структуре β-фазы.

Это означает, что неравновесный потенциал Ф является функцией произвольных смещений $\Delta\mathbf{r}$ в плоскости (110). Все такие смещения можно разложить по двум независимым направлениям в плоскости

$$\Delta\mathbf{r} = \boldsymbol{\xi} = \xi_1\mathbf{a}_1 + \xi_2\mathbf{a}_2.$$

Таким образом, Ф является функцией как минимум двух компонент смещений в плоскости (110): ξ_1, ξ_2.

Если допустить, что прафазой является структура α-фазы, то при построении неравновесного потенциала Ф необходимо также учитывать, что плоскостей типа (110) в структуре α-фазы шесть: (110), (110), (101), (101), (011), (011). Поэтому для последовательного определения условий устойчивости фаз необходимо варьировать Ф по двенадцати переменным $\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_{12}$. Выбор плоскостей $N1$ и $N2$ еще удваивает число переменных [2,с. 37–42]. Это вполне соответствует тому, что если рассмотреть механизм перехода, состоящий в относительном смещении чередующихся плоскостей типа (110) в рамках теории Ландау, то соответствующее представление будет 24-мерным, но приводимым, содержащим, кроме релевантного неприводимого 6-мерного, еще и сопутствующее 6-мерное.

Оба этих представления характеризуются звездой вектора $\mathbf{K}_9$ (Γ_c^v) [11,12]. Еще четыре 3-мерных сопутствующих представления относятся к звездам векторов $\mathbf{K}_{11}$ $(\Gamma_c^v) = 0$ и $\mathbf{K}_{12}$ $(\Gamma_c^v) = (1/2)(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)$. Обозначим базис этого приводимого представления $\eta_1, \eta_2, \ldots \eta_{24}$. Всевозможные понижения симметрии при малых смещениях описываются релевантным 6-мерным представлением, т.е. представлением O_h^9, построенным на компонентах ПП: $\eta_1, \eta_2, \ldots \eta_6$. При малых значениях η_i всего возможны 33 низкосимметричные фазы, которые описаны в [12,с. 148–154].

4. Описание аппарата общей теории реконструктивных переходов

В общей теории переходов с малыми значениями компонент ПП (точнее, $\eta_i < 1$) в рассмотрение вводилось пространство компонент ПП [2,13] и в нем задавалась унитарная группа L всех различных матриц, определяющих действие элементов пространственной группы высокосимметричной фазы на компоненты ПП [2,13,14]. Группа L в ε_i является точечной. Она определяет как симметрию низкосимметричных фаз, так и условия их устойчивости [2,13,14]. Разные низкосимметричные фазы $G_i \subset G_0$ отвечают разной симметрии подпространств в ε_i. Точнее, в [13] было доказано, что каждой подгруппе $H_m \subset L$, оставляющей инвариантное подпространство в ε_i, соответствует свое решение уравнений состояния, описывающее фазу, симметрия которой определяется по ядру гомоморфизма

$$K \equiv G_0/L, \quad G_m = k \otimes H_m,$$

где G_m — пространственная группа симметрии низкосимметричной фазы. Это означает, что каждое качественное новое решение уравнений состояния, задающее беспараметрическое соотношение между равновесными значениями η_i в фазе, соответствует тому, что представительная точка системы в ε_i находится в подпространстве выделенной симметрии. Однако теория [2,13,14] не учитывает того, что пространство ε_i имеет край, соответствующий ограничению η_i по величине: по определению, $|\eta_i| < 1$ [15]. Фазы, которые могут соответствовать предельному значению $\eta_i = 1$, назовем предельными. Последнее равенство соответствует немалым смещениям, которые и наблюдаются при реконструкции структуры. Математический аппарат, предложенный в [14], не позволяет решить задачу определения стабильности предельных фаз на основе соображений симметрии.

Для симметрийного решения задачи устойчивости фаз, характеризуемых равенством $\eta_i = 1$, применительно к разбираемой задаче введем в рассмотрение пространство σ_2-компонент (ξ_1, ξ_2) относительного смещения кристаллографических соседних плоскостей (рис. 2). Структура пространства σ_2, если считать, что смещается плоскость $N2$, совпадает со структурой плоскости $N2$. Проставленные на рис. 2 положения центров атомов неподвижной плоскости позволяют увидеть, какой симметрии и структуре в реальном пространстве соответствует то или иное положение представительной точки в σ_2. Группа симметрии Z_2, определяемая

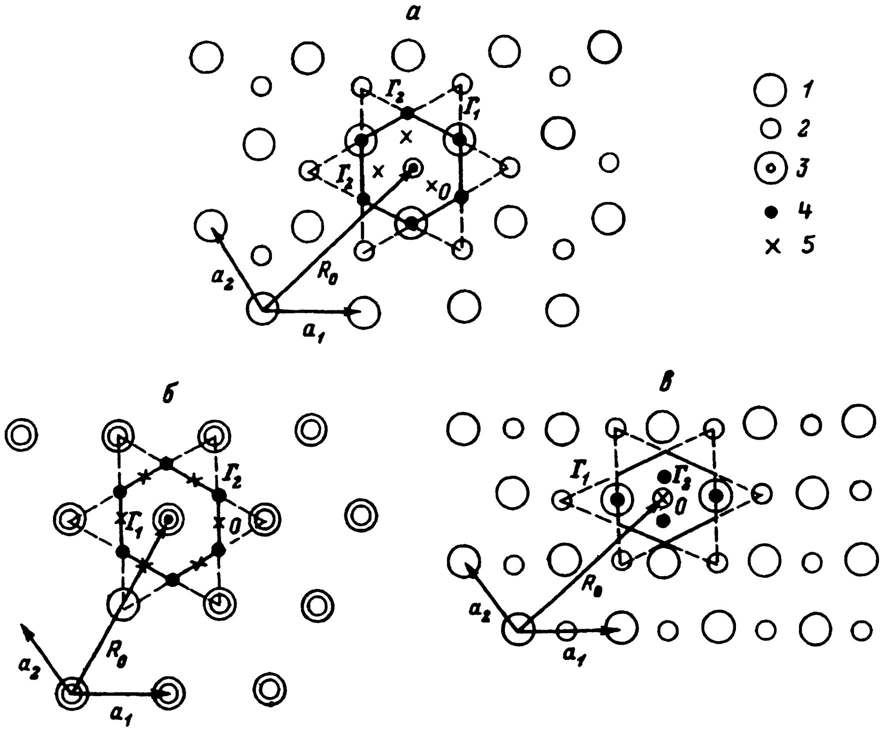

Рис. 2. Структура пространств σ_2 при механизме реконструкции, обусловленным относительным сдвигом кристаллографических плоскостей структур.

а — (001) ГПУ, *б* — (001) ПГ, *в* — (110) ОЦК с учетом симметрийно-обусловленной деформации. Показаны ячейки Вигнера–Зейтца. Структура σ_2 во всех рассмотренных примерах совпадает со структурой плоскости, принятой за подвижную.
1 — атомы неподвижной плоскости, *2* — атомы подвижной плоскости.
Правильная система точек: *3* — Γ_1, *4* — Γ_2, *5* — 0.

структурой σ_2, если рассматривается неустойчивость α-фазы с симметрией O_h^9, описывается плоской группой $P2m$.[1] Как видно, в пространстве σ_2 в соответствии с определением возможны сколь угодно большие значения ξ_1 и ξ_2. За счет этого в σ_2 есть эквивалентные положения представительной точки системы, соответствующие одной и той же структуре в реальном пространстве. Группа Z_2 определяет все возможные системы таких эквивалентных точек на σ_2, в том числе и обладающих выделенной симметрией ПСТ. Поскольку $\partial\Phi/\partial\boldsymbol{\xi}$ — контравариантный вектор, а $\boldsymbol{\xi}$ — ковариантный вектор в эвклидовом пространстве σ_2, то подгруппы Z_2, запрещающие наличие тех или иных компонент вектора в некоторой представительной точке в σ_2, запрещают такое же количество компонент векторного поля $\partial\Phi/\partial\boldsymbol{\xi}$ над этой точкой.

Следовательно, как и в случае теории переходов, характеризуемых малыми смещениями, в самом общем случае в каждом подпространстве σ_2 выделенной симметрии $H \subset Z_2$ представительная точка соответствует

[1] Для групп Z_i, как и для группы L_i, в случае размерности ПП $i > 3$ нет общепринятых названий [2,13,16].

определенному фазовому состоянию кристалла, т.е. определенной симметрии и структуре.

Пространство ε_2 можно наглядно изобразить как подпространство σ_2. Наличие ограничения $|\eta_i| < 1$ и наличие в σ_2 эквивалентных точек

$$\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}_0 + n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2,$$

где n, $m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$, в которых, как видно из структуры кристалла в реальном пространстве, $\eta_i = \eta_i(\xi_0)$, позволяет утверждать, что ε_i может быть изображено в виде ячейки Вигнера–Зейтца (ВЗ) в структуре, образованной эквивалентными точками $\boldsymbol{\xi} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ в пространстве σ_2. Такое изображение позволяет чисто геометрически определить края ε_i. Параметр порядка η_i принимает на границе ячейки ВЗ предельное значение только в том случае, если подпространство σ_i, определяющее эту границу, имеет повышенную симметрию. При этом условии граница соответствует определенной предельной фазе кристалла, имеющей свою область устойчивости на фазовой диаграмме. В противном случае значение η_i на границе ячейки ВЗ не соответствует отдельной фазе.

На рис. 2 изображена система эквивалентных точек $\boldsymbol{\xi} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ в σ_2, определяемая группой Z_2, соответствующей разбираемому механизму перехода для случая неустойчивости ОЦК (*в*) и ГПУ (*а*) структур относительно смещения чередующихся кристаллографических плоскостей (110) и (001) соответственно.

5. Некоторые предварительные результаты

Из рис. 2,*в* видно, что если исходить из механизма перехода, описанного в [6], и построить теорию перехода исходя из α-фазы AgI как из прафазы, то в Z_2 есть только два типа нульмерных подпространств. Это системы правильных точек типа O и Γ_1, которым соответствует повышенная симметрия в Z_2. В обоих типах точек симметрия $2mm$ в Z_2. Точки типа O определяются целочисленными координатами ξ_1 и ξ_2 в единицах элементарных трансляций $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2 \in Z_2$: $\xi = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. Точкам типа Γ_1 соответствуют полуцелое значение ξ_1: $\xi_1 = m' + 1/2$ и целое значение ξ_2: $\xi_2 = n'$. Здесь $n, m, n', m' = 0, 1, 2, \ldots$.

Эти точки, согласно доказанному [14], соответствуют решениям уравнений состояния, которые могут описывать фазы кристалла стабильных в некотором интервале внешних условий. Из взаимного расположения плоскостей видно, что точки типа O соответствуют в реальном пространстве ОЦК-структуре, а точки Γ_1 — искаженной простой гексагональной структуре ПГ. В этой статье не затрагивается вопрос о вынужденных несобственных деформациях, определенных значениями компонент ПП [6]. Если их учесть, то симметрия, описывающая структуру Γ_1, будет D^1_{6h}.

Точки типа Γ_2, которые при учете сопутствующих деформаций должны в реальном пространстве соответствовать ГПУ-структуре, не имеют выделенной симметрии в Z_2 (ОЦК) и поэтому не соответствуют никакой фазе [2,14]. Заметим, что при движении представительной точки системы от O до Γ_2 $|\eta|$ не достигает своего предельного значения $\eta = 1$.

Из рис. 2,*а* видно, что механизм перехода [6], если им описывать неустойчивость ГПУ-структуры, также приводит к двум ПСТ с выделенной симметрией в Z_2. Это точки типа Γ_2 и Γ_1. Симметрия фаз, соответствующих им в реальном пространстве, — D^4_{6h} и D^1_{6h}, с той же структурой, что и описанная выше. Подчеркнем, что точки типа O, которым в реальном пространстве соответствует структура ОЦК, не выделены по симметрии в структуре Z_2 (ГПУ).

Таким образом, в отличие от результатов, полученных на основе эффективного однокомпонентного ПП и предложенных там же зависимостей $\eta(\xi)$, которые были положены в основу работ [4–6,9,10], можно утверждать, что выбор прафазы не столь произволен. В частности, в качестве прафазы для описания перехода в AgI нельзя брать ни одну из известных устойчивых фаз, а необходимо выбрать ПГ структуру с симметрией D^1_{6h}.

Из рис. 2,*б* видно, что Z_2 (ПГ) действительно определяет три системы беспараметрических подпространств (ПСТ) типа O, Γ_2 и Γ_1. Симметрия O — $2mm$, Γ_1 и Γ_2 — $3m$. Согласно доказательству, проведенному в [2,13,14], все три соответствующие O, Γ_2 и Γ_1 структуры ОЦК, ГПУ и ПГ могут присутствовать в качестве равновесных на фазовой диаграмме. Ниже это доказывается аналитически.

6. Аналитическое обоснование результатов

Группа Z_2, соответствующая α–β реконструкции AgI по механизму сдвига плоскостей, бесконечная, с подгруппой T_2, состоящей из трансляций на периоды $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$: $T(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$. Соотношение между $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ зависит от того, какая структура выбрана в качестве прафазы. Зависимость $\Phi(\boldsymbol{\xi})$, определяемая бесконечной группой, трансцендентная [17], а не алгебраическая, как в случае точечных групп L_i [18]. Тем не менее и для Z_i можно написать общий вид зависимости $\Phi(\boldsymbol{\xi})$, т.е. построить аналог целого рационального базиса инвариантов (ЦРБИ) для точечных групп. Для этой цели следует воспользоваться методом, предложенным в [2,с. 167–169], построения ЦРБИ для групп Ли сложного строения. Оказавшиеся полезными в разбираемой задаче группы Z_i являются дискретными подгруппами этих групп Ли.

Для подтверждения геометрических результатов, приведенных в предыдущем разделе, рассмотрим два разобранных выше варианта прафазы.

В результате несложных вычислений по [2,с. 167–169] для Z_2 (ГПУ) получаем

$$\Phi(\xi_1, \xi_2) = \Phi(I_1 \ldots I_6),$$

где

$$I_1 = \eta_1, \quad I_2 = \psi_1, \quad I_3 = \eta_2^2 + \eta_3^2,$$

$$I_4 = \eta_2\psi_2 + \eta_3\psi_3, \quad I_5 = \eta_2^3 - 3\eta_3^2\eta_2, \quad I_6 = \psi_2^3 - 3\psi_3^2\psi_2. \tag{1}$$

В свою очередь компоненты ПП теории Ландау η_i и ψ_k в теории с немалыми отклонениями ξ_i оказываются периодическими функциями ξ_1 и ξ_2

$$\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(u_1 + u_2 + u_3), \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(v_1 - v_2 + v_3),$$

$$\eta_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2u_1 - u_2 + u_3), \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2v_1 + v_2 - v_3),$$

$$\eta_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_2 - u_3), \quad \psi_3 = \frac{-1}{\sqrt{2}}(v_2 + v_3), \tag{2}$$

где $u_i = \cos 2\pi \mathbf{k}_i \boldsymbol{\xi}$, $v_i = \sin 2\pi \mathbf{k}_i \boldsymbol{\xi}$, индекс $i = 1,2,3$. Здесь введены обозначения: $\mathbf{k}_1 = \mathbf{b}_1$, $\mathbf{k}_2 = \mathbf{b}_2$ и $\mathbf{k}_3 = (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)$, b_1 и b_2 — элементарные трансляции обратной решетки (ГПУ), а вектор относительного смещения плоскостей записан в гексагональных координатах $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}_{1n}\mathbf{a}_{1n}\boldsymbol{\xi}_{2n}\mathbf{a}_{2n}$.

Система уравнений состояния, определяющих величины ξ_1 и ξ_2, может быть представлена в виде

$$\sum_{j=1}^{6}\sum_{k=1}^{6} \frac{\partial \Phi}{\partial I_k}\frac{\partial I_k}{\partial \tau_j}\frac{\partial \tau_j}{\partial \xi_l} = 0, \quad l = 1,2\,, \tag{3}$$

где

$$\tau_{1,2,3} = \eta_{1,2,3}, \quad \tau_{4,5,6} = \psi_{1,2,3}.$$

Если (3) рассматривать как систему уравнений для определения $\partial\Phi/\partial I_k$, то уменьшение ранга матрицы

$$\left(\begin{pmatrix} u_2 - u_1; & u_1 - u_3; & \frac{\partial I_3}{\partial \xi_1}; & \frac{\partial I_4}{\partial \xi_1}; & \frac{\partial I_5}{\partial \xi_1}; & \frac{\partial I_6}{\partial \xi_1} \\ u_2 + u_1; & -u_1 + u_3; & \frac{\partial I_3}{\xi_2}; & \frac{\partial I_4}{\partial \xi_2}; & \frac{\partial I_5}{\partial \xi_2}; & \frac{\partial I_6}{\partial \xi_2} \end{pmatrix}\right) \tag{4}$$

и соответствует появлению определенных соотношений между $\partial\Phi/\partial I_k$ разным фазам системы. Нуль-параметрическим предельным фазам с симметрией O_h^9, D_{6h}^4 и D_{6h}^1 соответствует Rank $(M) = 0$. Т.е. решения системы (3), соответствующие предельным фазам, возможны, только если все элементы (4) обращаются в нуль. Таким образом, выполнение четырех равенств $M_{11} = 0$, $M_{12} = 0$, $M_{21} = 0$ и $M_{22} = 0$ необходимо, чтобы Rank $(M) = 0$. Согласно (1), оно и достаточно.

Итак, неустойчивость ГПУ структуры относительно смещения чередующихся плоскостей (001) может привести при больших смещениях к устойчивой беспараметрической структуре, если ξ_1 и ξ_2 подчиняются системе четырех уравнений

$$\begin{gathered} \sin\pi(\xi_1 + \xi_2)\cos\pi(\xi_1 - \xi_2) = 0, \\ \sin\pi(2\xi_1 - \xi_2)\cos\pi\xi_2 = 0, \\ \sin\pi(\xi_1 + \xi_2)\sin\pi(\xi_1 - \xi_2) = 0, \\ \sin\pi\xi_2 \sin\pi(2\xi_1 - \xi_2) = 0. \end{gathered} \tag{5}$$

Общее решение системы (5): $\xi_1 = (m+n)/3$, $\xi_2 = (2m-n)/3$ выделяет в Z_2 три системы правильных точек. Одна из этих систем характеризуется целочисленными значениями ξ_i. Ее представитель в ячейке ВЗ имеет координаты (OO). Она соответствует ГПУ структуре в реальном пространстве. Обозначим соответствующую двухслойную упаковку $ABABAB\ldots$. Вторая система правильных точек эквивалентна углу ячейки ВЗ с координатами (1/3,2/3). В реальном пространстве соответствующая ей ГПУ структура имеет упаковку $ACACAC\ldots$, т.е. развернута на $\pi/3$ по отношению к исходной и изоструктурна или антиизоструктурна ей [2,с. 131–140]. Третья система беспараметрических правильных точек имеет координаты $(2/3, 1/3)$. В реальном пространстве ей соответствуют симметрия D^1_{6h} и структура $AAA\ldots$.

Эти вычисления подтверждают полученные в разделе 5 геометрические результаты: в отличие от теории с эффективным ПП оказывается, что беспараметрическая структура ГПУ не может быть принята за вырожденную при описании $\alpha-\beta$ перехода в AgI.

В соответствии с приведенным в разделе 5 геометрическим анализом примем в качестве прафазы ПГ структуру $AAA\ldots$ с симметрией D^1_{6h} (рис. 1,*б*). Группа Z_2 (ПГ) определяет минимальный целый базис инвариантов из ξ_1 и ξ_2 в виде двух функций

$$I_1 = U_1 + U_2 + U_3, \quad I_2 = U_1 U_2 U_3, \tag{6}$$

где $U = \cos 2\pi b_i \xi_i$, причем b_i — обратные векторы двумерной ПГ решетки (рис. 2,*б*). В случае прафазы со структурой ГПУ можно показать, что базис (1) при малых смещениях переходит в базис плоской группы $3m$ ($BC\alpha$ [2,16]). Именно это приводит к появлению антиизоструктурных фаз при малых смещениях ГПУ структур [2,с. 134–140]. Точно так же разлагая (6) при малых смещениях ξ_1 и ξ_2, получим

$$I_1 = 3 - 4\pi^2 i_1 + \frac{(2\pi)^4}{12} i_1^2 - \frac{(2\pi)^6}{6!}\left[\frac{10}{9} i_2 - \frac{1}{9} i_1^3\right] + \ldots,$$

$$I_2 = 1 - 4\pi^2 i_1 - \frac{13\pi^4}{3} i_1^2 - \frac{2\pi^6}{3^2 \cdot 5}\left[\frac{10}{9} i_2 - \frac{1}{9} i_1^3\right] + \ldots, \tag{7}$$

где

$$i_1 = \xi_{1c}^2 + \xi_{2c}^2 \sim \left[\xi_{1h}^2 + \xi_{2h}^2 + (\xi_{2h} - \xi_{1h})^2\right],$$

$$i_2 = \xi_{1c}^6 - 15\xi_{1c}^4 \xi_{2c}^2 + 15\xi_{1c}^2 \xi_{2c}^4 - \xi_{2c}^6 \sim \left[\xi_{1h}^6 + \xi_{2h}^6 + (\xi_{2h} - \xi_{1h})^6\right],$$

ξ_{1c} и ξ_{1h} — компоненты относительного смещения в кубических и гексагональных координатах, $(\sim)$ — знак линейной эквивалентности.

Разложение (7) делает очевидной природу различий симметрии в реальном пространстве структур, соответствующих точкам Γ_2 и O в Z_2 (ПГ) и одинаковой симметрии Γ_2 и Γ_2' в случае Z_2 (ГПУ).

Система уравнений состояния, согласно (6), имеет три класса решений

$$1)\ \xi_1 = \frac{2n - m}{3}, \quad \xi_2 = \frac{n - 2m}{3} \quad (\Gamma_2),$$

$$2)\ \xi_1 = 1/2 + m, \quad \xi_2 = n (\xi_1 = m/2, \quad \xi_2 = 1/2 + n) \quad (O),$$

$$3)\ \xi_1 = m, \quad \xi_2 = n \quad (\Gamma_1). \tag{8}$$

Первый класс решений соответствует углам ячейки ВЗ и структуре ГПУ в реальном пространстве. Симметрия положения представительной точки в Z_2 (ПГ) — $3m$. Второй класс соответствует серединам граней ВЗ, симметрия представительной точки в Z_2 (ПГ) — $2m$. С учетом вынужденных деформаций ему отвечает структура ОЦК в реальном пространстве. Третий класс соответствует исходной вырожденной структуре ПГ.

7. Структура фазовой диаграммы

После того как определены прафаза и механизм потери устойчивости, можно предсказать, каков вид фазовой диаграммы. Структурно-устойчивый росток [19] неравновесного потенциала Φ может быть записан в виде [20,21]

$$\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_2 + I_1^2/2 + I_2^2/2, \tag{9}$$

где α_1 и α_2 — независимые феноменологические параметры, определяемые только «внешними» условиями (температурой, давлением, концентрацией примесей и т.д.), а I_1 и I_2 задаются (6).

Вычисления, подробно описанные в [2,с. 232–296] и в [21], приводят к топологической структуре фазовой диаграммы (рис. 3). Локально (т.е. при малых искажениях структур) эта диаграмма вполне понятна.

Рассмотрим особые точки, которые достаточно полно характеризуют топологию фазовой диаграммы. Проведем их описание и сопоставление

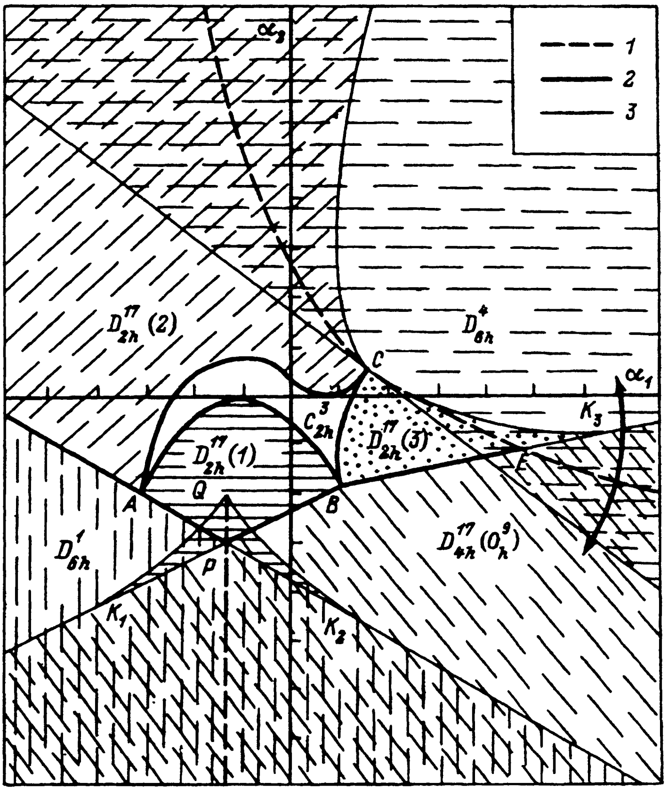

Рис. 3. Типичный вид фазовой диаграммы для реконструкции $A2–A3$ по механизму относительного смещения соседних кристаллографических плоскостей [001] $A3$ или [011] $A2$.

Направление смещения в отличие от [2] не фиксировано. Двусторонней стрелой обозначен термодинамический путь реконструкции $A2 \leftrightarrows A3$.
Линии переходов: 1 — первого рода, 2 — второго рода, 3 — потери устойчивости фаз.

с известными особыми точками фазовых диаграмм, изученных при малых искажениях структур.

Точка A — четырехфазная точка, характерная для двухкомпонентного ПП при $L = B12\alpha$ [2]. Границы фаз D_{2h}^{17} (1) и D_{2h}^{17} (2) сходятся в точке A, имея общие касательные. Это фазы пониженной симметрии D_{2h}^{17}, они изосимметричны, но не изо- или антиизоструктурны. Их структуры связаны механизмом сдвига плоскостей, но никак не связаны между собой.

Точка B — точка пересечения двух линий перехода второго рода, описывающих искажения ОЦК-структуры двумя независимыми ПП.

Точка C — критическая четырехфазная точка перехода второго рода на линии перехода первого рода. Фазы D_{2h}^{17} (2) и D_{2h}^{17} (3) антиизоструктурны, что должно проявляться в знаке ромбоэдрической деформации в плоскости (001) ГПУ-структуры при переходе в эти фазы. Этими переходами можно управлять с помощью внешнего однородного сжатия.

Точка Q — критическая точка изоструктурного перехода внутри фазы со структурой D_{2h}^{17} (1). Линия изоструктурных переходов QP переходит в линию переходов первого рода между ОЦК- и ПГ-структурами.

Точка E — структурно-неустойчивая тройная точка, в которой линия перехода второго рода пересекается с линией перехода первого рода между ОЦК- и ГПУ-структурами. При усложнении потенциала (9) точка E перейдет в обычную тройную точку [2].

Точки K_1, K_2, K_3 — критические точки касания линий устойчивости метастабильных фаз. Локальный вид фазовой диаграммы в районе границ устойчивости ОЦК- и ГПУ-структур принципиально отличается от вида фазовой диаграммы, предсказанной на основе теории с эффективным ПП [6]. Например, переход из ГПУ-структуры в фазу пониженной симметрии никогда не может быть переходом второго рода. Согласно же теории с эффективным ПП, он почти при любых условиях на термостате является переходом второго рода. Как видим, переход из ОЦК- и ГПУ-структур в структуру прафазы возможен либо через одну из двух фаз с симметрией D_{2h}^{17} и резко различающимися структурами, либо переходом первого рода с большим потенциальным барьером между фазами. Местоположение фаз на фазовой диаграмме с необходимостью должно проявляться в структуре доменной стенки и других дефектов при условиях на термостате, близких к условиям перехода между фазами [22]. Таким образом, возможны и прямые экспериментальные проверки механизма перехода не только по смягчению соответствующих фононных мод, но и по полученному в этой работе выводу о структуре прафазы.

Приведенный вид типичной для механизма перехода, рассмотренного в [7], фазовой диаграммы совместно с результатом расчета изменений объема, формы и положения пор в структуре матрицы галогена [23] позволяет выдвигать рабочие гипотезы о путях стабилизации фаз с помощью присадок по крайней мере в рамках гипотезы «ион-жесткая сфера». В частности, проясняется причина стабилизации суперионного состояния AgI при низких температурах рубидием, занимающим часть октапор ОЦК-структуры в предельной по концентрациям фазы $RbAg_1I_3$.

8. Элементы общей теории

Возможность наглядного представления структуры Z_i теряется при $i \geqslant 3$. Поэтому для геометрической классификации фаз необходим аппарат, позволяющий описывать более сложные, чем в AgI, реконструкции. Основой для его построения могут служить идеи Дзялошинского [24], описанные в методике построения спиновых плотностей. Дело в том, что все элементы групп Z_i можно всегда представить в виде матриц, действующих на $\{\xi_n\}$, где n — номера атомов, входящих в расширенную ячейку, определяемую механизмом перехода. Отличные от нуля элементы этих матриц заполняют малые матрицы-блоки. Блочный вид большой матрицы определяется группой перестановок атомов под действием $g_l \in G$, в том числе и трансляций. Структура блоков, наоборот, определяется внутренней симметрией ПП и соответствует спецификациям, связанным с бесконечной подгруппой Z_i.

В случае реконструкции в AgI и CuBr бесконечная подгруппа выродилась в подгруппу дискретных трансляций и полный набор спецификаций совпал с $\cos 2\pi \mathbf{k}_i \boldsymbol{\xi}$ и $\sin 2\pi \mathbf{k}_i \boldsymbol{\xi}$ [17]. Теперь ясно, что определение симметрии границ ячейки ВЗ можно провести методами аналитической геометрии, находя положение инвариантных подпространств Z_i аналогично [2]. При этом объем вычислений для групп Z_i лишь незначительно превосходит объем вычислений для L-групп.

Список литературы

[1] Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б.Соломона. Рига: Знание, 1982. 315 с.

[2] Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.

[3] Гуфан Ю.М., Дмитриев В.П., Рошаль С.Б., Чернер Я.Е. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1742–1746.

[4] Гуфан Ю.М., Дмитриев В.П., Толедано П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 1057.

[5] Horovitz B., Gooding R.J., Krumhaus J.A. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 62. N 7. P. 843.

[6] Dmitriev U.P., Gufan Y.M., Toledano P. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 44. N 14. P. 7248.

[7] Гуфан Ю.М. // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т. 5. С. 8.

[8] Janovec U., Dvorak U., Petzelt J. // Chesh. J. Phys. 1975. V. B25. P. 1362–1395.

[9] Dmitriev U.P., Rochal S.B., Gufan Y.M., Toledano P. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1958.

[10] Dmitriev U.P., Gufan Y.M., Rochal S.B., Toledano P. // J. Phys. France, 1990. V. 51. P. 2399.

[11] Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев, 1961. С. 153.

[12] Гуфан Ю.М., Дмитриев В.П., Рошаль С.Б., Снежков В.И. Фазы Ландау в плотноупакованных структурах. Ростов н/Д, РГУ, 1990. С. 148–194.

[13] Toledano J.C., Toledano P. The Landau theory of phase Transition. Singapore, World Scientific, 1988.

[14] Гуфан Ю.М. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 1. С. 225.

[15] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.

[16] Гуфан Ю.М., Попов В.П. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 3. С. 453–459; № 5. С. 921–929.

[17] Виленкин Н.Я. // Специальные функции и теория представлений групп. М.: Наука, 1965. С. 588.

[18] Weyl H. The Slassical Group Theiz Invariants and Representations. N.Y., Ac. press, 1939. P. 330.

[19] Roston T., Stewart I. Gatastrorhe Theory and Its Aplication. London, PITMAN, 1978. P. 531.

[20] Прохоров А.М., Гуфан Ю.М., Ларин Е.С., Рудашевский Е.Г., Широков В.Б. // ДАН СССР. 1984. № 6. С. 277. С. 1369–1371.

[21] Кутьин Е.И., Лорман В.Л., Павлов С.В. // УФН. 1991. Т. 161. № 6. С. 121–129.

[22] Бульбич А.А., Гуфан Ю.М. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 6. С. 121–129.
[23] Присяжный В.Д., Гуфан Ю.М., Мощенко И.Н., Снежков В.И. // Укр. хим. журн. 1992. Т. 58. № 9. С. 730–734.
[24] Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 1420–1438.

Северо-Кавказский научный центр
высшей школы
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
28 декабря 1992 г.