1989 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 31, в. 9
1989 SOLID STATE PHYSICS Vol. 31, N 9

УДК 537.226

К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НЕСОРАЗМЕРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КВАРЦЕ

Д. Г. Санников

В термодинамическом потенциале, описывающем несоразмерные фазовые переходы в кварце (и в берлините), учитываются новые инварианты. Это позволяет получить последовательность фазовых переходов, наблюдаемую в эксперименте, а также получить новые решения для несоразмерной фазы. Предлагается скалярным воздействием на кристалл, например всесторонним сжатием P или напряжениями $\sigma_{xx}+\sigma_{yy}$, σ_{zz}, изменить либо род перехода из исходной в несоразмерную фазу, либо получить другое состояние несоразмерной фазы.

Градиентный инвариант типа инварианта Лифшица (LT-инвариант) был использован первоначально при феноменологическом описании несоразмерных фазовых переходов в нитрите натрия $NaNO_2$ и тиомочевине $SC(NH_2)_2$ [1], затем, с той же целью, — в кварце SiO_2 [2, 3]. Этот инвариант имеет вид $\eta\partial\eta/\partial x-\xi\partial n/\partial x$, где η — параметр порядка, во всех случаях однокомпонентный; ξ — другая переменная, во всех случаях тензор деформаций. Но в нитрите натрия и тиомочевине — это одна компонента тензора u_6, а в кварце — две u_1-u_2, u_6 преобразующиеся по двумерному представлению E_2 группы симметрии D_6 исходной фазы кристалла. Соответственно LT-инвариант включает производные по двум переменным x и y, преобразующимся по двумерному представлению E_1 группы D_6. Последнее обстоятельство открывает возможность для конкуренции двух состояний несоразмерной фазы (I-фазы) в кварце: $1k$- или s-состояние с волной модуляции вдоль одного направления и $3k$- или t-состояние с совокупностью трех волн модуляции в трех направлениях в плоскости x, y.

Принято считать (см., например, [4]), что феноменологический подход [3] объясняет реализацию t-состояния I-фазы, экспериментально наблюдаемого в кварце в отсутствие внешних воздействий [4-6]. Однако это не так: энергетически более выгодным оказывается s-состояние (см. ниже). В настоящей работе в термодинамический потенциал, описывающий фазовые переходы в кварце, будут введены ранее не учтенные инварианты, которые позволят получить большее разнообразие решений для несоразмерной фазы, а также показать возможность энергетического преимущества t-состояния по сравнению с s-состоянием I-фазы.

1. Термодинамический потенциал

Запишем термодинамический потенциал в виде

$$\Phi=\frac{1}{2}a\eta^2+\frac{1}{2}\delta(\eta_x^2+\eta_y^2)+\frac{1}{2}\tilde{\varkappa}(\eta_{xx}^2+\eta_{yy}^2)+\frac{1}{2}(C_{11}-C_{66})(u_1+u_2)^2+$$

$$+\frac{1}{2}C_{33}u_3^2+C_{13}(u_1+u_2)u_3+\frac{1}{2}C_{66}[(u_1-u_2)^2+u_6^2]+$$

$$+\frac{1}{2}a[\eta_x(u_1-u_2)-\eta(u_1-u_2)_x-\eta_y u_6+\eta u_{6y}]+b\eta^2(u_1+u_2)+b'\eta^2u_3+$$

$$+\frac{1}{2}d\left[(u_1-u_2)_x-u_{6y}\right]^2+\frac{1}{2}d'\left[(u_1-u_2)_y+u_{6x}\right]^2+\frac{1}{2}d''\left[(u_1+u_2)_x^2+(u_1+u_2)_y^2\right]+$$

$$+\frac{1}{2}f\left[(\eta_{xxx}+\eta_{xyy})(u_1-u_2)-(\eta_{xxy}+\eta_{yyy})u_6\right]+\frac{1}{2}f'(\eta_{xxx}-3\eta_{xyy})(u_1+u_2). \quad (1)$$

Здесь η — параметр порядка, величина, преобразующаяся по представлению B_1 класса D_6; $u_1, \ldots_6$ — компоненты тензора деформаций. Индексы x и y обозначают производные по x и y, например $\eta_{xyy}=\partial^3\eta/\partial x\partial y^2$. Инвариант с коэффициентом a является LT-инвариантом. Об учтенных и отброшенных в (1) инвариантах см. ниже.

Решения для η будем искать в виде

$$\eta=\rho_c, \quad \eta=\sqrt{2}\,\rho_s\sin\mathbf{kr}, \quad \eta=\sqrt{2/3}\,\rho_t(\sin\mathbf{kr}+\sin\mathbf{k}'\mathbf{r}+\sin\mathbf{k}''\mathbf{r}) \quad (2)$$

соответственно в соразмерной фазе (α- или C-фазе), в s-состоянии I-фазы и в t-состоянии I-фазы. Три волновых вектора $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, $\mathbf{k}''$ направлены в плоскости xy под углами $2\pi/3$ друг к другу и подчиняются условию $\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}''=0$. В таком виде решения для I-фазы являются простейшими: для s-состояния — одногармоническими, а для t-состояния, кроме того, три волны имеют одинаковую амплитуду и одинаковые по абсолютной величине волновые векторы, направленные друг к другу под одинаковыми углами.

Введем k, φ вместо k_x, k_y и примем

$$k_x=k\cos\varphi, \quad k_y=k\sin\varphi, \quad k_z=0. \quad (3)$$

Модуль k волнового вектора можно считать всегда положительным, знаки k_x, k_y определяются углом φ, который составляет вектор $\mathbf{k}$ с осью x. Подставив (2) в (1) и исключив деформации, однородные и неоднородные, получим соответственно

$$\Phi_c=\frac{1}{2}\alpha\rho_c^2+\frac{1}{4}\beta_c\rho_c^4, \quad \Phi_s=\frac{1}{2}\alpha_s\rho_s^2+\frac{1}{4}\beta_s\rho_s^4, \quad \Phi_t=\frac{1}{2}\alpha_t\rho_t^2-\tau_t\rho_t^3+\frac{1}{4}\beta_t\rho_t^4,$$

$$\alpha_s=\alpha_t=\alpha-\delta k^2+\delta' k^2\cos^2 3\varphi+\varkappa k^4-2\varkappa' k^4\cos^2 3\varphi+\varkappa'' k^4\cos^4 3\varphi,$$

$$\beta_c=\beta-\frac{2}{K'}b^2, \quad \beta_s=\frac{3}{2}\beta-\left(\frac{2}{K'}+\frac{1}{C_{11}}\right)b^2, \quad \beta_t=\frac{5}{2}\beta-\left(\frac{2}{K'}+\frac{3}{C_{11}}\right)b^2,$$

$$\tau_t=\tau k\cos 3\varphi, \quad \tau=\sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{ab}{C_{11}}, \quad \delta=-\tilde{\delta}+\frac{a^2}{C_{66}}, \quad \delta'=\frac{a^2K}{C_{11}C_{66}},$$

$$\varkappa=\tilde{\varkappa}+\frac{a^2d}{C_{66}^2}+\frac{af}{C_{66}}, \quad \varkappa'=\frac{a^2}{2C_{11}^2C_{66}^2}(d2C_{11}K-d'K^2+d''C_{66}^2)+\frac{a}{2C_{11}C_{66}}(fK-f'C_{66}),$$

$$\varkappa''=\frac{a^2(d-d')K^2}{C_{11}^2C_{66}^2}, \quad K\equiv C_{11}-C_{66},$$

$$K'\equiv K\left(1-\frac{C_{13}^2}{C_{33}K}\right)\left[1-2\frac{C_{13}}{C_{33}}\frac{b'}{b}+\frac{K}{C_{33}}\left(\frac{b'}{b}\right)^2\right]^{-1}. \quad (4)$$

Поскольку квадратичная форма, составленная из u_1+u_2 и u_3 в (1), должна быть положительно определенной, то $K>0$, $KC_{33}-C_{13}^2>0$, а следовательно, $0<K'<K$, кроме того, $C_{44}>0$, $C_{66}>0$ и, следовательно, $\delta'>0$.

Теперь хорошо видна роль новых инвариантов с коэффициентами d и f в (1). Они дают вклад $\sim k^4$ в коэффициенты $\alpha_{s,t}$ в (3). Члены такого порядка по k необходимо учитывать из-за того, что член $\sim k^2$ может быть отрицательным. Другое дело учет следующих по степеням k членов разложения в коэффициентах $\beta_{s,t}$ и τ_t. Такой учет не оправдан, поскольку величина k^2 очень мала: в безразмерных переменных $k^2\sim 10^{-3}$ [4]. Поэтому ожидать, что следующий член разложения, например, в коэффициенте τ_t пропорциональный $gk^3\cos 3\varphi$, окажется сравнимым с предыдущим $(ab/C_{11})\,k\cos 3\varphi$, можно лишь, если коэффициент g при инварианте $\eta^2(\eta_{xxx}-3\eta_{xyy})$ [3] аномально велик — его значение должно на три порядка превышать обычные значения. Отметим, что при выводе (4) производилось разложение по k^2, т. е. принималось $dk^2 \ll C_{66}$, $fk^2 \ll a$ для всех d и f. В (1) учитывались только инварианты по η порядка не выше η^4. Следовательно, эффективные коэффициенты β при $\rho^4_{s,\,t}$ должны предполагаться положительными. Расширение рассмотрения также случаями $\beta < 0$ нецелесообразно, поскольку, судя по всему, в кварце эти коэффициенты положительны.

Для C-фазы из (4) получим

$$c.\quad \rho_c^2 = -\alpha/\beta_c, \quad \Phi_c = -\alpha^2/4\beta_c. \tag{5}$$

Если $\delta < 0$, то исходная фаза (β- или 0-фаза) теряет устойчивость при $\alpha=0$ и происходит переход второго рода ($\beta_c > 0$) в C-фазу. В этой фазе два домена, отличающиеся знаком ρ_c (дофинейские двойники).

2. s-состояния I-фазы

Рассмотрим I-фазу в s-состоянии. Минимизируя Φ_s (4) по k и φ, получим три решения, которые обозначим $s1$, $s2$, $s3$

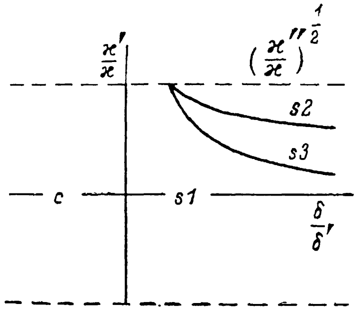
$$s1.\quad \cos 3\varphi = 0, \quad k^2 = \delta/2\varkappa,$$

$$s2.\quad \sin 3\varphi = 0, \quad k^2 = (\delta - \delta')/2\,(\varkappa - 2\varkappa' + \varkappa''),$$

$$s3.\quad \cos^2 3\varphi = (\delta\varkappa' - \delta'\varkappa)/(\delta\varkappa'' - \delta'\varkappa'), \quad k^2 = (\delta\varkappa'' - \delta'\varkappa')/2\,(\varkappa\varkappa'' - \varkappa'^2). \tag{6}$$

Для того чтобы Φ_s было ограничено при $k^2=\infty$, необходимо потребовать, соответственно $\varkappa > 0$, $\varkappa-2\varkappa'+\varkappa'' > 0$, $\varkappa\varkappa'' - \varkappa'^2 > 0$.

На рисунке представлены области устойчивости решений (6) для случая $\varkappa > \varkappa''$. В случае $\varkappa < \varkappa''$ не будет области устойчивости решения $s2$ (ее займет на рисунке решение $s3$); в остальном фазовая диаграмма не изменится. Результатам работы [3] отвечает на рисунке линия абсцисс, на которой решения $s2$ и $s3$ не существуют. Эти решения являются новыми.



Фазовая диаграмма в безразмерных переменных δ/δ' и $\varkappa/\varkappa$ в случае $\varkappa > \varkappa''$ (принято $\varkappa''/\varkappa=0.25$).

$s1$, $s2$, $s3$ — области устойчивости соответствующих s-состояний несоразмерной фазы (см. решения (6)); c — область устойчивости соразмерной фазы.

После подстановки решений (6) для k и φ в (4) можно представить Φ_s в виде

$$\Phi_s = \frac{1}{2}(\alpha - \alpha_0)\,\rho_s^2 + \frac{1}{4}\beta_s\rho_s^4, \quad \rho_s^2 = \frac{-(\alpha - \alpha_0)}{\beta_s}, \quad \Phi_s = -\frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{4\beta_s}, \tag{7}$$

где α_0 различно для решений $s1$, $s2$, $s3$ соответственно

$$\alpha_0 = \frac{\delta^2}{4\varkappa}, \quad \alpha_0 = \frac{(\delta - \delta')^2}{4\,(\varkappa - 2\varkappa' + \varkappa'')}, \quad \alpha_0 = \frac{\delta^2\varkappa'' - 2\delta\delta'\varkappa' + \delta'^2\varkappa}{4\,(\varkappa\varkappa'' - \varkappa'^2)}. \tag{8}$$

Если $\delta > 0$, то 0-фаза теряет устойчивость при $\alpha=\alpha_0$ и может произойти (если t-состояние не окажется энергетически более выгодным; см. ниже) переход второго рода ($\beta_s > 0$) в I-фазу. в одно из ее s-состояний $s1$, $s2$ или $s3$ (см. рисунок).

Граница между решениями $s1$ и $s3$: $\delta\varkappa'-\delta'\varkappa=0$ является линией потери устойчивости решения $s1$ и границей существования ($\cos^2 3\varphi=0$) решения $s3$. Следовательно, это линия фазовых переходов второго рода между $s1$- и $s3$-состояниями. На ней $k^2_{s1-3} = \delta'/2\varkappa'$, $\alpha_0 = \delta'^2\varkappa/4\varkappa'^2$. Граница между решениями $s2$ и $s3$: $\delta(\varkappa' - \varkappa'') - \delta'(\varkappa - \varkappa') = 0$ является линией потери устойчивости решения $s2$ и границей существования ($\cos^2 3\varphi=1$)

решения $s3$. Следовательно, это линия фазовых переходов второго рода между состояниями $s2$ и $s3$. На ней $k^2_{s2-3}=\delta'/2\ (\varkappa'-\varkappa'')$, $\alpha_0=\delta'^2\ (\varkappa-2\varkappa'+ +\varkappa'')/4(\varkappa'-\varkappa'')^2$. Граница между решениями c и $s1$ проходит по линии $\delta=0$. На ней $k^2=0$, $\alpha_0=0$. Подчеркнем, что эта граница существует только при значении $\alpha=0$ и при этом значении является линией переходов второго рода между C-фазой и $s1$-состоянием I-фазы.

$s1$- и $s2$-состояниям отвечает 12 доменов: 2 знака ρ_s и 6 значений φ: $\varphi=\pi\ (2n+1)/6$ в $s1$-состоянии и $\varphi=\pi 2n/6$ в $s2$-состоянии, где $n=0, 1, \ldots 5$. $s3$-состоянию отвечает 24 домена: 2 знака ρ_s и 12 разных значений φ. При этом домены, отличающиеся только знаком волнового вектора, тоже считаются различными (ср. [7]).

3. t-состояния I-фазы

Рассмотрим I-фазу в t-состоянии. Минимизируя Φ_t (4) по k и φ, получим три решения. Начнем с решений, для которых $\sin 3\varphi=0$, как и для решения $s2$ (6). Теперь, однако, k определяется из кубического уравнения

$$k\ (k^2-k^2_{s2})-\tau \cos 3\varphi\rho/2\ (\varkappa-2\varkappa'+\varkappa'')=0. \tag{9}$$

Это уравнение имеет два разных решения, которые существуют в разных областях фазовой диаграммы. Одно решение, обозначаемое $t2$, близко к решению $s2$

$$t2.\quad \sin 3\varphi=0,\quad k=k_{s2}+\frac{\tau\cos 3\varphi}{2\,(\delta-\delta')}\,\rho+O\,(\rho^2), \tag{10}$$

$$\Phi_{t2}=\frac{1}{2}\,(\alpha-\alpha_{0s2})\,\rho^2-\tau k_{s2}\cos 3\varphi\rho^3+\frac{1}{4}\,\beta_{t2}\rho^4,\quad \beta_{t2}=\beta_t-\frac{\tau^2}{\delta-\delta'}.$$

Оно существует на фазовой диаграмме в области, почти совпадающей на рисунке с областью решения $s2$. Однако фазовый переход из О-фазы в $t2$-состояние I-фазы возможен лишь как переход первого рода из-за наличия в Φ_{t2} члена $\sim\rho^3$. $t2$-состоянию (10) отвечают два домена: $\varphi=0$, $\tau\rho>0$ и $\varphi=\pi$, $\tau\rho<0$ (см. кубический по ρ член в Φ_{t2}). Остальные четыре значения φ не дают ничего нового, поскольку совпадают со значениями φ' и φ'' в перечисленных случаях.

Другое решение уравнения (9), обозначаемое $t0$, получается, как и (10), разложением по степеням ρ

$$t0.\quad \sin 3\varphi=0,\quad k=\frac{\tau\cos 3\varphi}{-\delta+\delta'}\,\rho+O\,(\rho^3),\quad \Phi_{t0}=\frac{1}{2}\,\alpha\rho^2+\frac{1}{4}\,\beta_{t0}\rho^4, \tag{11}$$

$$\beta_{t0}=\beta_t+2\tau^2/(\delta-\delta'),\quad \rho^2=-\alpha/\beta_{t0},\quad \Phi_{t0}=-\alpha^2/4\beta_{t0}.$$

Этому решению отвечают два домена: $\varphi=0$, $\tau\rho>0$ и $\varphi=\pi$, $\tau\rho<0$. Решение (11) устойчиво при условии $\delta<0$, т. е. в той же области фазовой диаграммы, что и решение c (см. рисунок). Фазовый переход из О-фазы в $t0$-состояние I-фазы мог бы осуществляться как переход второго рода ($\beta t_0>0$) в той же точке $\alpha=0$, что и переход в С-фазу. Однако сравнение потенциалов Φ_{t0} (11) и Φ_c (5) показывает, что всегда решение c энергетически выгоднее, чем решение $t0$. Действительно, потребуем $\beta_c=\beta-b^2 2/K'>0$, тогда

$$\beta_{t0}-\beta_c=\frac{3}{2}\,\beta-\frac{3b^2}{C_{11}}-\frac{4b^2C_{66}}{3C_{11}K\,(1-\delta'/\delta)}>\frac{3b^2}{K'}-\frac{3b^2}{C_{11}}-\frac{4b^2C_{66}}{3C_{11}K\,(1-\delta'/\delta)}=$$

$$=3b^2\left(\frac{1}{K'}-\frac{1}{K}\right)+\frac{3b^2C_{66}}{C_{11}K}\left(1-\frac{4/9}{1-\delta/\delta'}\right)>0,$$

поскольку в последнем выражении оба слагаемых положительны (см. выше). Таким образом, $\beta_{t0}>\beta_c$ и, следовательно, $\Phi_c<\Phi_{t0}$. Подчеркнем, что тот же результат сохраняется и для переходов первого рода, т. е. при любых знаках коэффициентов β_c и β_{t0} [8]. Поэтому при условии $\delta<0$ возможен лишь фазовый переход в С-фазу и исключен в рамках рассматриваемого подхода переход в I-фазу (см. [9], где подобные переходы названы несобственными несоразмерными фазовыми переходами).

Решение, близкое к решениям $s1$ и $s3$ (6) в t-состоянии, одно $t13$. Оно определяется из уравнений

$$t13.\quad k^2\cos^2 3\varphi=\frac{-\delta+2\varkappa k^2}{2\varkappa'},\quad k\cos 3\varphi=\frac{\varkappa'\tau\rho}{-\delta\varkappa''+\delta'\varkappa'+2\left(\varkappa\varkappa''-\varkappa'^2\right)k^2}.\tag{12}$$

Если положить здесь $\tau=0$, то получились бы два решения $s1$ и $s3$ (6). Область существования решения $t13$ на фазовой диаграмме почти совпадает с областью существования решений $s1$ и $s3$ (см. рисунок). Однако линия $\delta\varkappa'-\delta\varkappa=0$, разделяющая решения $s1$ и $s3$, теперь не является линией фазовых переходов. На достаточном удалении от этой линии, определяемом неравенством $\varkappa^2(\varkappa\varkappa''-\varkappa'^2)\tau^2\rho^2/|\delta\varkappa'-\delta'\varkappa|^3\ll 1$, можно решать уравнения (12) разложением по степеням ρ. В результате получим решения, которые ради удобства будем обозначать $t1$ и $t3$, хотя они составляют одно решение $t13$

$$t1.\quad k_{s1}\cos 3\varphi=\frac{\varkappa\tau\rho}{-\delta\varkappa'+\delta'\varkappa}+O(\rho^3),\quad k^2=k_{s1}^2+\frac{\varkappa\varkappa'\tau^2\rho^2}{(-\delta\varkappa'+\delta'\varkappa)^2}+O(\rho^4),$$

$$\Phi_{t1}=\frac{1}{2}(\alpha-\alpha_{0s1})\rho^2+\frac{1}{4}\beta_{t1}\rho^4,\quad \beta_{t1}=\beta_t-\frac{2\varkappa\tau^2}{-\delta\varkappa'+\delta'\varkappa},\quad \Phi_{t1}=-\frac{(\alpha-\alpha_{0s1})^2}{4\beta_{t1}},$$

$$t3.\quad \cos^2 3\varphi=\cos^2 3\varphi_{s3}+\frac{2\delta\left(\varkappa\varkappa''-\varkappa'^2\right)^2\tau k_{s3}\cos 3\varphi_{s3}}{(\delta\varkappa''-\delta'\varkappa')^2(\delta\varkappa'-\delta'\varkappa)}\rho+O(\rho^2),$$

$$k^2=k_{s3}^2+\frac{\varkappa'\tau k_{s3}\cos 3\varphi_{s3}}{\delta\varkappa'-\delta'\varkappa}\rho+O(\rho^2),\quad \Phi_{t3}=\frac{1}{2}(\alpha-\alpha_{0s3})\rho^2-\tau k_{s3}\cos 3\varphi_{s3}\rho^3+$$

$$+\frac{1}{4}\beta_{t3}\rho^4,\quad \beta_{t3}=\beta_t-\frac{\varkappa\tau^2}{\delta\varkappa'-\delta'\varkappa}.\tag{13}$$

Решению $t1$ (13) отвечают 4 домена: $\varphi=\pi/2+\Delta$, $\varphi=3\pi/2+\Delta$, $\tau\rho>0$ и $\varphi=\pi/2-\Delta$, $\varphi=3\pi/2-\Delta$, $\tau\rho<0$, где $\Delta>0$ и мало в меру малости ρ. Решению $t3$ (13) отвечают 4 домена: $\cos 3\varphi>0$, $\tau\rho>0$ и $\cos 3\varphi<0$, $\tau\rho<0$, где каждый раз из шести решений для φ нужно брать два, так как четыре остальных не дают ничего нового (их значения совпадают со значениями φ' и φ'').

Граница между $t2$ и $t13$ смещается относительно границы между $s2$ и $s3$ на малую величину $\sim\rho$

$$\delta=\delta'\,\frac{\varkappa-\varkappa'}{\varkappa'-\varkappa''}-\frac{2}{\delta'}(\varkappa-\varkappa')\,\tau k_{s2-3}\cos 3\varphi\rho,$$

оставаясь линией фазовых переходов второго рода между $t2$- и $t13$-состояниями.

На границе между $s1$ и $s3$: $\delta=\delta'\varkappa/\varkappa'$ можно точно решить уравнения (12) для k и φ. Подставив эти решения в Φ_t, получим

$$\Phi_{t1-3}=\frac{1}{2}\left(\alpha-\frac{\delta^2}{4\varkappa}\right)\rho^2-\frac{3}{4}\left[\frac{\varkappa\tau^4}{2\left(\varkappa\varkappa''-\varkappa'^2\right)}\right]^{1/3}\rho^{10/3}+\frac{1}{4}\beta_t\rho^4.\tag{14}$$

Обратим внимание на неаналитическую зависимость Φ от ρ. Отметим, что из решений $t13$, $t2$ и $t0$ только $t2$ новое по сравнению с результатами работы [3].

4. Сравнение s- и t-состояний I-фазы

Сравним s- и t-состояния I-фазы. Рассмотрим сначала область фазовой диаграммы, занимаемую $s1$-состоянием (см. рисунок). Потребуем $\beta_s>0$, тогда из (4) следует неравенство

$$\beta>\frac{2}{3}\left(\frac{2}{K'}+\frac{1}{C_{11}}\right)b^2.\tag{15}$$

Кроме того, потребуем $\beta_s > \beta_{t1} > 0$, тогда из (4) и (13) следуют соответственно неравенства

$$1 - A < \frac{\delta\varkappa'}{\delta'\varkappa} < 1 - B, \quad A \equiv \frac{C_{66}}{C_{11}K}\left[\frac{1}{K'} - \frac{1}{C_{11}} + \frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\frac{\beta}{b^2} - \frac{2}{K'} - \frac{1}{C_{11}}\right)\right]^{-1},$$

$$B \equiv \frac{C_{66}}{C_{11}K}\left[\frac{1}{K'} - \frac{1}{C_{11}} + \frac{5}{4}\left(\frac{3}{2}\frac{\beta}{b^2} - \frac{2}{K'} - \frac{1}{C_{11}}\right)\right]^{-1}. \tag{16}$$

Поскольку, как следует из (15), $B < A$, то всегда существует область значений $\delta\varkappa'/\delta'\varkappa$, где осуществляется фазовый переход второго рода при $\alpha = \alpha_{0s1}$ (8) из 0-фазы в $t1$-состояние I-фазы. $s1$-состояние в этой области является энергетически менее выгодным (метастабильным), поскольку $\beta_s > \beta_{t1}$.

Если $\beta_s < \beta_{t1}$, то $\delta\varkappa'/\delta'\varkappa < 1 - A$ и в этой области фазовой диаграммы осуществляется фазовый переход второго рода при $\alpha = \alpha_{0s1}$ (8) из 0-фазы в $s1$-состояние I-фазы. $t1$-состояние является энергетически менее выгодным (метастабильным): Φ_{t1}, начинаясь в точке $\alpha = \alpha_{0s1}$, идет при всех значениях $\alpha < \alpha_{0s1}$ выше Φ_{s1}. Вся ось абсцисс ($\delta > 0$) на рисунке попадает в эту область, а поскольку результаты работы [3] отвечают оси абсцисс ($\varkappa' = 0$), то, согласно [3], фазовый переход в t-состояние I-фазы невозможен. Отметим, что область фазовой диаграммы $1 - B < \delta\varkappa'/\delta'\varkappa < 1$ из рассмотрения с самого начала исключается, поскольку в ней $\beta_{t1} < 0$.

Области фазовой диаграммы, занимаемые $s3$- и $s2$-состояниями, можно аналогично разделить каждую на три. Первая область, где $0 < \beta_{t3} < \beta_s$, $0 < \beta_{t2} < \beta_s$,

$$1 + \frac{1}{2}B < \delta\varkappa'/\delta'\varkappa < 1 + \frac{1}{2}A, \quad 1 + \frac{1}{2}B < \delta/\delta' < 1 + \frac{1}{2}A. \tag{17}$$

Вторая область, где $\beta_s < \beta_{t3}$, $\beta_s < \beta_{t2}$,

$$1 + \frac{1}{2}A < \delta\varkappa'/\delta'\varkappa, \quad 1 + \frac{1}{2}A < \delta/\delta'. \tag{18}$$

Третья область, где β_{t3}, $\beta_{t2} < 0$,

$$1 < \delta\varkappa'/\delta'\varkappa < 1 + \frac{1}{2}B, \quad 1 < \delta/\delta' < 1 + \frac{1}{2}B.$$

Эту последнюю область не рассматриваем. В первой (17) и второй (18) областях осуществляется фазовый переход первого рода (член $\sim \rho^3$ в Φ_t) из 0-фазы в I-фазу соответственно в $t3$- и $t2$-состояния. В первой области из $t3$- или $t2$-состояния I-фазы осуществляется последующий переход первого рода в C-фазу. Во второй области может осуществляться сначала переход первого рода из $t3$- или $t2$-состояния в $s3$- или $s2$-состояние I-фазы, а затем первого рода в C-фазу.

Экспериментальные данные для кварца в отсутствие внешних воздействий на кристалл отвечают области фазовой диаграммы (16), где при уменьшении α осуществляется последовательность фазовых переходов второго рода из 0-фазы в $t1$-состояние I-фазы и затем первого рода в C-фазу. Механические напряжения могут индуцировать $s1$-состояние между 0-фазой и $t1$-состоянием I-фазы [10]. Экспериментальные указания [11] на наблюдение в отсутствие напряжений последовательности переходов второго рода 0—I$s1$, первого рода I$s1$—I$t1$ и первого рода I$t1$—C могут свидетельствовать, согласно рассматриваемому подходу, лишь о несовершенстве образцов — возможных остаточных напряжениях в них.

Поскольку область (16) сравнительно узкая, то скалярным внешним воздействием, например всесторонним сжатием P или напряжениями $\sigma_{xx} + \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$, можно изменить коэффициенты термодинамического потенциала настолько, что кристалл выйдет из этой области фазовой диаграммы. Тогда либо фазовый переход 0—I$t1$ станет переходом первого рода, либо, что более интересно, последовательность переходов 0—I$t1$—C сменится на 0—I$s1$—C, а первый переход (0—I$s1$) останется переходом второго рода.

Список литературы

[1] Леванюк А. П., Санников Д. Г. // ФТТ, 1976. Т. 18. № 7. С. 1927—1932; Levanyuk A. P., Sannikov D. G. // Ferroelectrics. 1976. V. 14. P. 643—645; Kopsky V., Sannikov D. G. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 21. P. 4347—4360.

[2] Асланян Т. А., Леванюк А. П. // Письма в ЖЭТФ, 1978. Т. 28. № 2. С. 76—79; Aslanyan T. A., Levanyuk A. P. // Sol. St. Comm. 1979. V. 31. N 7. P. 547—550.

[3] Aslanyan T. A., Levanyuk A. P., Vallade M., Lajzerowicz J. // J. Phys. C. 1983. V. 16. N 23. P. 6705—6712.

[4] Dolino G. Chapt. 16 in Incommensurate phases in dielectrics 2. Materials / Ed. R. Blinc and A. P. Levanyuk. North—Holland, 1986. P. 205—232.

[5] Dolino G., Bachheimer J. P., Berge B., Zeyen C. M. E., Tandeloo G. V., Landuyt J. V., Amelinokx S. // J. Phys. France. 1984. V. 45. N 5. P. 901—912.

[6] Gouhara K., Kato N. // J. Phys. Soc. Jap. 1984. V. 53. N 7. P. 2177—2180; 1985. V. 54. N 5. P. 1868—1881, 1882—1889.

[7] Walker M. B. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 11. P. 6407—6410.

[8] Санников Д. Г. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53. № 7. С. 1242—1248.

[9] Levanyuk A. P., Minyukov S. A., Toledano P., Aslanyan T. A. // Abstracts of the fourth Japanese—Soviet symposium on ferroelectricity. Japan, 1988. P. 89—90.

[10] Dolino G., Bastie P., Berge B., Vallade M., Bethke J., Regnault L. P., Zeyen C. M. E. // Europhysics Lett. 1987. V. 3. N 5. P. 601—609; Zarka A., Capelle B., Petit M., Dolino G., Bastie P., Berge B. // J. Appl. Cryst. 1988. V. 21. N 1. P. 72—73.

[11] Bachheimer J. P. // J. Phys. France. 1988. V. 49. N 3. P. 457—462; Bastie P., Mogeon F., Zeyen C. M. E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 786—788.

Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
25 января 1989 г.