

УДК 536.42.1

©1993

ПОЛИМОРФИЗМ BeO КАК НОВЫЙ ТИП РЕКОНСТРУКТИВНОГО ПЕРЕХОДА

Ю.М.Гуфан, И.В.Терновский

Предложен новый механизм фазового перехода в окиси бериллия, позволяющий в отличие от рассматривавшихся ранее описать изменение структуры BeO , не противореча модели жестких сфер для ионов. Определен физический смысл симметрических координат, соответствующих микроскопическому параметру порядка, описывающему переход между вюрцитной и тетрагональной фазами. На основе предложенного механизма выведена функциональная зависимость параметра порядка Ландау η от микроскопического параметра γ : $\eta = \sin(4\gamma)$. Построен феноменологический потенциал, позволяющий сделать предсказания о топологии фазовой диаграммы твердых растворов на основе BeO и вычислить аномалии диэлектрических свойств при переходе. Расчет показал принципиальную возможность получения высокотемпературных сегнетоэлектриков на основе BeO .

Высокотемпературное полиморфное превращение в окиси бериллия [1] примечательно целым рядом особенностей. Одна из них состоит в том, что переход в BeO происходит между фазами, группы симметрии которых не связаны соотношением группа-подгруппа. Как известно [2], такие переходы могут быть только переходами первого рода. В случае BeO при фазовом переходе атомы смещаются так, что изменяются тип кристаллической структуры, группа локальной симметрии атомов и число их ближайших соседей. Такие переходы называются реконструктивными. Обычно реконструктивные переходы протекают с большой скрытой теплотой, характеризуются большими смещениями ионов и широким интервалом температурного гистерезиса.

Переход в окиси бериллия выделяется тем, что он характеризуется относительно малым температурным гистерезисом; к тому же гистерезис в BeO слабо зависит от концентрации примесей [3]. Этот факт указывает на необычную близость границ устойчивости фаз BeO к температуре реконструктивного фазового перехода и, следовательно, друг к другу. Таким образом, реконструктивный переход в BeO протекает как переход, близкий к переходу 2-го рода.

Еще одна особенность изучаемого фазового перехода в окиси бериллия связана с потерей инверсии при переходе из высокотемпературной тетрагональной β -фазы в гексагональную α -фазу. Малая проводимость кристалла, близость границ устойчивости фаз к температуре перехода, при которой группа симметрии кристалла теряет инверсию, говорят о возможности проявления пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств в гексагональной фазе BeO хотя бы вблизи температурного перехода. Следовательно, окись бериллия или твердый раствор на ее основе

может оказаться одним из самых высокотемпературных сегнетоэлектриков. Если это так, то кристалл BeO достоин тщательного изучения.

До настоящего времени механизм перехода в BeO не выяснен, и поэтому нельзя с уверенностью говорить о сегнето- или пьезосвойствах окиси бериллия или твердых растворов на ее основе. В частности, это связано с тем, что отсутствует общий подход к пониманию природы реконструктивных переходов, позволяющий однозначно указать, связан ли реконструктивный переход с переупорядочением атомов или со смягчением некоторых обобщенных модулей упругости. Соответственно не представляется возможным вычислить характер аномалий физических свойств, наблюдаемых при приближении к точке перехода. Так, в [1] предположено, что переход в BeO носит характер переупорядочения. При этом обобщенные модули упругости не должны смягчаться при приближении к точке перехода и соответственно не должен наблюдаться аномальный рост пьезомодулей или компонент тензора диэлектрической проницаемости. Выяснению механизма фазового перехода в BeO и посвящена эта работа. Для дальнейшего изложения необходимо опереться на теорию реконструктивных переходов.

В последние годы в серии работ [4-7] были предложены основные принципы построения симметрично-обоснованных моделей реконструктивных фазовых переходов. Подход [4,5] дает геометрический рецепт определения параметра порядка, описывающего заданное изменение структуры, и, следовательно, позволяет указать, какие именно обобщенные модули упругости смягчаются в обоих, не связанных соотношением группа-подгруппа фазах. Этот метод был применен для описания β - ω переходов в никель-титановых сплавах, фазовых переходов между плотноупакованными структурами $A1$ и $A3$, а также $A1-A2$ и $A2-A3$ [6]. Были найдены параметры порядка, соответствующие реконструктивным фазовым переходам типа смещения [4,5], а также типа упорядочения [7]. Важным для нас результатом феноменологической теории [4-7] является доказательство того, что реконструктивные переходы можно описывать в схеме теории Ландау переходов 2-го рода и что они действительно могут быть близки к фазовым переходам 2-го рода.

С первого взгляда может показаться, что фазовый переход в окиси бериллия можно рассматривать как реконструктивный переход между искаженными гексагональной плотноупакованной ($A3$) и объемноцентрированной кубической ($A2$) структурами (ГПУ-ОПК), так как группы симметрии, соответствующие фазам BeO , можно легко представить как подгруппы групп симметрии структур $A3$ и $A2$. Если бы такое описание было возможным, то наша задача сводилась бы к одной из уже решенных. Однако степень тетрагональности ячейки окиси бериллия (отношение $c^T/a^T \approx 1/\sqrt{3}$) в β -фазе слишком велика, для того чтобы структуру β -фазы можно было бы представить как искажение ОПК структуры. Если бы фаза с тетрагональной симметрией D_{4h}^{14} имела бы своей прототипом ОПК структуру, то отношение a^T/c^T было бы близко к единице [8]. Кроме того, как показано ниже, параметр порядка, описывающий переход в BeO , не сводится ни к одному из рассмотренных ранее в [4-8].

В связи с поставленной целью основной задачей данной работы является построение теории реконструктивного фазового перехода в BeO в рамках феноменологической схемы, предложенной в [4-6], а также пред-

сказание аномалий физических характеристик BeO при фазовом переходе.

1. Полиморфизм в BeO открыт в 1961 г. [9]. Переход от α -BeO к β -BeO происходит при $T = 2107 + 7^\circ \text{C}$, а обратный переход α - β при $T = 2097 + 7^\circ \text{C}$, и соответственно ширина температурного гистерезиса составляет 10 – 24°C . Фаза α -BeO имеет структуру типа вюрцита, которую можно представить в виде вложенных друг в друга ГПУ подрешеток кислорода и бериллия [1] (пространственная группа $C_{6v}^4 - P6_3mc$ [2]). Параметры ячейки по [1]: $a^H = 2.698 \text{ \AA}$, $c^H = 4.377 \text{ \AA}$, $c^H/a^H \approx 1.622$ при комнатной температуре и $a^H = 2.76 \text{ \AA}$, $c^H = 4.47 \text{ \AA}$, $c^H/a^H \approx 1.62$ при 2000°C .

Кристаллическая структура β -бериллия тетрагональная с параметрами ячейки: $a^T = a^T = 4.75 \text{ \AA}$, $c^T = 2.74 \text{ \AA}$, $c^T/a^T \approx 0.58 \approx 1/\sqrt{3}$. Пространственная группа $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$. Соотношения между параметрами ячеек α - и β -BeO следующие: $a_2^H = c^T$, $c^H = a_1^T$, $|2a_1^H + a_2^H| = a_2^T$. Кислород занимает кристаллическую позицию $4(f)(u, u, 0)$ в группе D_{4h}^{14} по международной классификации систем правильных точек [10], где $u = 0.310$, а бериллий — $4(g), (v, \bar{v}, 0)$, где $v = 0.336$ [1].

Объем элементарной ячейки тетрагональной фазы BeO в два раза больше, чем объем ячейки α -фазы. Поэтому поиск прафазы проведем путем симметризации структур α -фазы.

Рассмотрим в качестве гипотетической прафазы α -модификации окиси бериллия плотную гексагональную упаковку твердых сфер — ионов кислорода и равномерно внедренных в тетрапоры ионов бериллия. В этом случае расположению атомов кислорода отвечает позиция $2(c)$ пространственной группы D_{6h}^4 , а равновероятно распределенный по тетрапорам Be не понижает симметрии, так как занимает позицию $4(f)$ в D_{6h}^4 . Тетрагональную ячейку можно получить удвоением одной из гексагональных трансляций, перпендикулярных оси c^H (рис. 1). Данный выбор расширенной ячейки отвечает переходу в точку $K = 0$ 1-го луча $1/2 b_1$ трехлучевой звезды $\{K_{12}\}$ в обозначениях Ковалева для гексагональной сингонии [11]. Такой выбор звезды вектора независимо подтверждается тремя типами доменов α -фазы (видны на фотографии, приведенной в [1]), которые возникают в результате циклирования образца через точку перехода. Параметры ячейки описываемой модели подчиняются соотношениям, следующим из геометрии плотноупакованных сфер

$$c^H/a^H = 4/\sqrt{6} \approx 1.633, \quad c^H/|2a_1^H + a_2^H| = \sqrt{8}/3 \approx 0.943,$$

$$a^H/|2a_1^H + a_2^H| = c^T/a^T = 1/\sqrt{3}.$$

Для того чтобы в тетрагональной фазе период $a_1^T (= c^H)$ равнялся периоду $a_2^T (= |2a_1^H + a_2^H|)$, переход в β -фазу должен сопровождаться увеличением на 6% параметра c^H , переходящего в a_1^T , что соответствует эксперименту [1]. Видимо, наблюдаемое растрескивание образца также связано со значительным увеличением размеров кристаллов вдоль оси c^H [9].

Если считать, что радиусы ионов в гипотетической прафазе такие же, как и в вюрцитной фазе, то модель касающихся сфер (ионов кислорода)

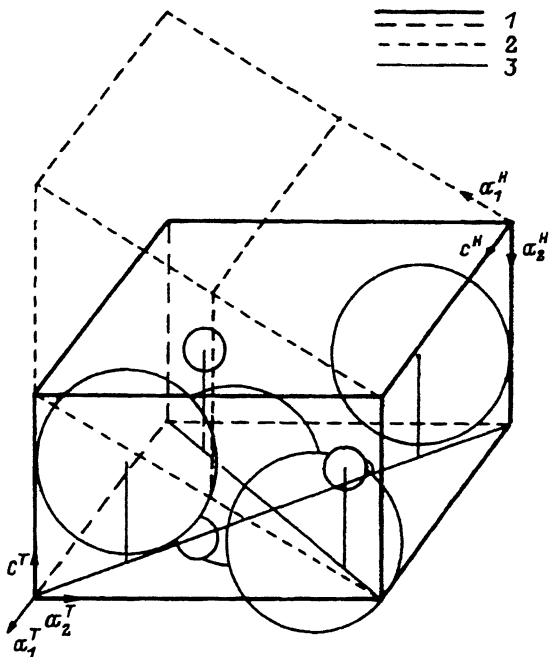
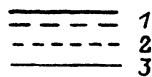


Рис. 1. Соотношения параметров ячеек тетрагональной и гексагональной фаз ВеО.

В β -фазе: большие кружки — кислород, маленькие — бериллий. 1 — элементарная ячейка β -фазы; 2 — примитивная ячейка α -фазы; 3 — вспомогательные линии, указывающие на расположение ионов.

приводит к $R(O) = 1.37 \text{ \AA}$, что почти совпадает с радиусом O по Белову и Бокию ($R(O) = 1.36 \text{ \AA}$) [3]. Максимальный радиус твердой сферы, которую можно разместить в тетраэдрических порах ГПУ решетки твердых сфер с $R = 1.37 \text{ \AA}$, не деформируя ее, составляет $r = 0.31 \text{ \AA}$, что меньше радиуса бериллия ($r(\text{Be}) = 0.34 \text{ \AA}$) по Белову и Бокию. Как видим, уменьшение радиуса ионов бериллия по сравнению с табличными незначительно и его можно объяснить в рамках концепции «напряженной связи» [12], тем более, что кратчайшее расстояние между позициями ионов кислорода в тетрагональной фазе составляет приблизительно $2 \cdot 1.28 \text{ \AA}$. Следовательно, учет деформации связей при дальнейшем развитии теории будет необходим.

Таким образом, наш выбор гексагональной прафазы можно считать подтвержденным как качественно, так и количественно по размерам ионов, отношениям трансляций ячеек и типу доменной структуры α -фазы.

Если принятая модель верна, то из приведенного описания структуры фаз видно, что механизм перехода в ВеО, предложенный в [1], не выдерживает критики, поскольку требует перескока ионов бериллия через узкие каналы в плотноупакованной структуре кислорода. Такой механизм, если бы он реализовался, должен был бы приводить к широкой, сильно зависящей от примесей области температурного гистерезиса, что не соответствует экспериментальным данным [2]. Поэтому рассмотрим другой возможный механизм перехода, основанный на учете особенностей предложенной модели и согласующийся с симметрией и структурой фаз.

2. Чтобы уточнить описание фазового перехода, т.е. записать соответствующий параметр порядка, а также чтобы описать в единой схеме разупорядочение бериллия и реконструктивный переход из D_{6h}^4 в D_{4h}^4 ,

Позиция иона	D_{6h}^4						D_{4h}^{14}		
	гексагональные координаты			тетрагональные координаты					
	2(c)						4(f)		
O1	1/3	2/3	1/4	1.4	5/6	1/2	1/2 - u,	1/2 + u,	1/2
O2	1/3	2/3	1/4	3/4	3/3	0	1 - u,	1 - u,	0
O3	1/3	2/3	1/4	1/4	1/3	0	u,	u,	0
O4	1/3	2/3	1/4	3/4	1/6	1/2	1/2 + u,	1/2 - u,	1/2
	4(f)						4(g)		
Be 1	1/3	2/3	7/8	7/8	5/6	1/2	1/2 + v,	1/2 + v,	1/2
Be 2	2/3	1/3	3/8	3/8	2/3	0	v,	1 - v,	0
Be 3	4/3	2/3	5/8	5/8	1/3	0	1 - v,	v,	0
Be 4	5/3	1/3	1/8	1/8	1/6	1/2	1/2 - v,	1/2 - v,	1/2
Be 5	1/3	2/3	5/8	5/8	5/6	1/2	-		
Be 6	2/3	1/3	1/8	1/8	2/3	0	-		
Be 7	4/3	2/3	7/8	7/8	1/3	0	-		
Be 8	5/3	1/3	3/8	3/8	1/6	1/2	-		

рассмотрим примитивную ячейку D_{6h}^4 , расширенную в соответствии со звездой вектора K_{12} , и пронумеруем в ней атомы кислорода и бериллия. Чтобы не загромождать текст, в таблице приведена не полная нумерация разных атомов в расширенной ячейке, а только половина из них, та, которая нужна для описания наблюдаемого перехода. Принятое в таблице сокращение описания расширенной ячейки звезды вектора K_{12} возможно в связи с тем, что из эксперимента известно, что только один луч звезды K_{12} описывает реконструкцию структуры. Симметрическая координата, которая описывает упорядочение ионов Be, приводящее к вюрцитной фазе, соответствует однокомпонентному параметру порядка и имеет вид

$$\Psi(\text{Be}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Be}1}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Be}2}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Be}3}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Be}4}) - \\ - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Be}5}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Be}6}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Be}7}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{Be}8}).$$

В результате упорядочения, описываемого Ψ , ионы Be локализируются в позициях 1, 2, 7, 8 в расширенной ячейке, проекция которой на плоскость (2100) изображена на рис. 2, а. Из этого рисунка видно, что в прафазе, в которой ионы Be равновероятно распределены по двум позициям (например, Be4 и Be8), центр тяжести квазимолекулы (1/2(Be4, Be8)-O3) почти совпадает с центром тяжести квазимолекулы BeO (Be4-O3) в тетрагональной фазе. Вычисления показывают, что расстояние между центрами тяжести в тетрагональной β -фазе и гексагональной прафазе порядка 0.08 Å. Расстояние между центрами ионов кислорода и бериллия при переходе из α - в β -фазу не изменяется и составляет 1.68(5) Å [1]. В то же

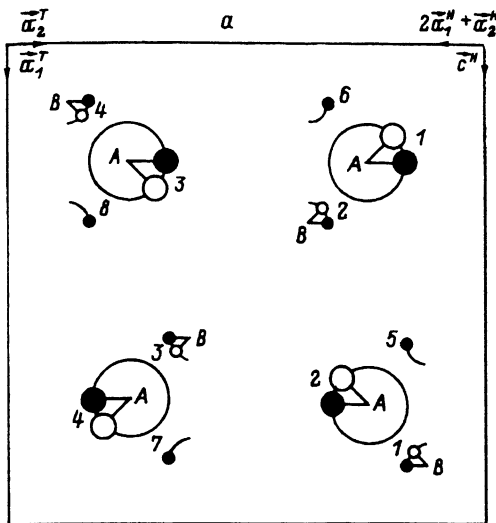


Рис. 2. Проекция элементарных ячеек праразы и β -фазы на тетрагональную плоскость (001).

а: большие кружки — позиции ионов кислорода, маленькие кружки — бериллия, светлые кружки — расположение ионов в β -фазе, темные кружки — в праразе;

б: восемь возможных доменов β -фазы и праразы при изменении параметра порядка γ от 0 до 2π , последовательно i, j, k, l, m, n, p, q . Ионы O и Be во всех позициях одного домена обозначены одной и той же буквой. i, k, m, p — домены праразы; j, n, l, q — тетрагональной фазы.

время ионы кислорода смещаются на расстояние порядка 0.31 \AA , а для бериллия это смещение без учета разупорядочения составляет 0.19 \AA .

Эти факты позволяют предположить, что реконструкция в действительности осуществляется за счет вращения квазимолекулы BeO, представляющей собой цепочку из связанных между собой ионов кислорода и бериллия, вытянутую вдоль оси c^T (рис. 1). В тетрагональной ячейке образуются четыре такие квазимолекулы. Оси вращения этих квазимолекул параллельны оси c^T и проходят через выделенные кристаллографические точки

$$(1/4, 1/4, 0) - (O3 - Be4), (3/4, 1/4, 1/2) - (O4 - Be3),$$

$$(1/4, 3/4, 1/2) - (O1 - Be2), (3/4, 3/4, 0) - (O2 - Be1) \quad (1)$$

(рис. 2, а, б), выбор которых определяется не только близостью центров тяжести квазимолекул к указанным выше осям (порядка $0.05-0.1 \text{ \AA}$), но и эквивалентностью размещения гексагональной решетки праразы по отношению к направлениям (100) и (010) в тетрагональной β -фазе.

В рассматриваемом механизме предполагается, что некоторые связи между кислородом и бериллием при повороте квазимолекулы разрушаются. Косвенным доказательством возможности существования такого механизма является то, что в β -фазе расстояние в связи Be-O, параллельной оси c^H , оказывается больше ($1.70(0) \text{ \AA}$), чем в остальных, и с ростом температуры различие в связях увеличивается [1]. Поскольку ионы бериллия разупорядочиваются, а координаты центра тяжести квазимолекулы при повороте незначительно изменяются, будем считать, что

движение кислорода происходит по окружностям с центрами в точках A , а бериллий движется соответственно по дугам окружностей с центрами в точках B . Соответствующие траектории для ионов O и Be приведены на рис. 2.

Для описания механизма перехода рассмотрим симметрические координаты малых смещений в прафазе с симметрией D_{6h}^4 , которые направлены по касательным к окружностям, соответствующим смещениям атомов для предложенного механизма реконструкции. Такие симметрические координаты для малых смещений могут быть записаны в виде

$$\Psi(O) = \Delta x[-\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{O1}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{O2}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{O3}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{O4})],$$

$$\Psi(Be) = \Delta x[-\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be1}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be2}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be3}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be4}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be5}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be6}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be7}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be8})]. \quad (2)$$

При этом происходит упорядочение Be по позициям 1, 2, 3, 4. Здесь Δx обозначает малое смещение ионов вдоль направления x (вращение происходит от белого кружка к черному; рис. 2,а). В квадратных скобках записана плотность вероятности распределения этих смещений, причем смысл $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{O1})$ состоит только в том, что эта плотность вероятности сферически-симметрично распределена вокруг соответствующей позиции, а знак перед δ -функцией указывает на направление смещения.

Смещения (2) образуют базис для представления $\tau_5(K_{12})$. Это трехмерное неприводимое представление. Потеря устойчивости прафазы по отношению именно к такому искажению структуры с симметрией D_{6h}^4 может привести при малых смещениях к шести разным симметриям низкосимметричных фаз: C_i^1 , C_{2h}^5 , C_{2h}^3 , D_{2h}^{18} , D_{2h}^{12} , D_{3d}^3 . Однако нас интересует фаза D_{2h}^{12} , которая возникает (как это наблюдается в эксперименте), если только один луч звезды K_{12} участвует в формировании низкосимметричной фазы. Переход в фазу с симметрией D_{2h}^{12} без изменения объема примитивной ячейки из фазы с симметрией D_{4h}^{14} возможен, если параметр порядка образует базис для одномерного представления $\tau_5(K_{17} = 0)$. Легко вычислить, что это следующие линейные комбинации малых смещений ионов кислорода и бериллия в тетрагональной фазе BeO

$$\Psi(O) = \Delta(x+y)[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{O1}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{O4})] + \delta(x-y)[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{O2}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{O3})],$$

$$\Psi(Be) = \Delta(x+y)[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be2}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be3})] + \Delta(x-y)[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be1}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Be4})]. \quad (3)$$

Учитывая соотношения между элементарными трансляциями в тетрагональной и гексагональной фазах, видим, что смещения (3) тоже являются касательными смещениями к рассматриваемым в данной модели окружностям, по которым смещаются ионы при реконструкции структуры (рис. 2,а).

Следовательно, выбор в качестве микроскопического параметра порядка реконструктивного перехода в окиси бериллия вращения квазимолекулы BeO не противоречит геометрии структур, модели жестких сфер и экспериментальным фактам.

В соответствии с этим замечанием рассмотрим микроскопический параметр порядка γ — угол поворота иона кислорода вокруг оси, проходящей через одну из точек (1). При этом ионы кислорода перемещаются

по окружности радиуса $a^T/12$ вокруг точки A (рис. 2, а, б), а ионы бериллия — на такой же угол по дуге окружности радиуса $a^T/24$ (вокруг точки B). Если угол поворота равен $0, \pi/2, \pi, 3/2\pi$ в соответствии с рис. 2, б, то образуются разные домены прафазы D_{6h}^4 , оси c^H которых должны быть попарно развернуты по отношению друг к другу на $\pi/2$. Пара доменов с параллельными осями c^H является трансляционной по отношению друг к другу.

Эксперимент действительно обнаруживает такие домены после нагревания монокристалла до его перехода в β -фазу и последующего охлаждения. Как отмечается в [1], всего обнаружено восемь различных доменов α -фазы, отличающихся, кроме указанного выше разворота на $\pi/2$, еще и полярностью оси c^H . Если угол поворота равен $\pi/4, 3/4\pi, 5/4\pi, 7/4\pi$, то образующаяся структура соответствует четырем трансляционным доменам тетрагональной фазы. При всех остальных значениях угла должна наблюдаться фаза с симметрией D_{2h}^{12} . Однако нужно помнить, что если значительное смещение центра тяжести квазимолекулы BeO по какой-либо причине энергетически невыгодно, то фаза с симметрией D_{2h}^{12} будет всегда метастабильной.

3. Для того чтобы определить области стабильности фаз, рассмотрим фазовую диаграмму, соответствующую двум параметрам порядка: один описывает переход $D_{6h}^4 - C_{6v}^4$, а другой — реконструктивный переход $D_{6h}^4 - D_{4h}^{14}$. Термодинамический потенциал, описывающий эти переходы, есть функция четырех инвариантов

$$\Phi(I_1, I_2, I_3, I_4), \quad (4)$$

где

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2, \quad I_2 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2, \\ I_3 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2, \quad I_4 = \xi^2,$$

η_i — трехкомпонентный макроскопический параметр порядка Ландау, образующий базис для представления $\tau_5(\text{K}_{12})$ группы D_{6h}^4 . Анализ геометрии изучаемых структур, проведенный выше, позволяет легко установить зависимость параметра порядка Ландау от макроскопического параметра порядка — угла γ : $\eta = \sin(4\gamma)$ (см. Приложение).

При достижении предельного значения $\eta = 1$ симметрия кристалла становится тетрагональной (D_{4h}^{14}). Таким образом, фазе D_{6h}^4 соответствует решение уравнения состояния ($\eta_1 = 0, \eta_2 = 0, \eta_3 = 0, \xi = 0$), фазе C_{6v}^4 — $(0, 0, 0, \xi)$, различным доменам фазы с симметрией D_{2h}^{12} — решения $(\eta, 0, 0, 0)$, $(0, \eta, 0, 0)$ и $(0, 0, \eta, 0)$, а различным доменам фазы D_{4h}^{14} — соответственно $(1, 0, 0, 0)$, $(0, 1, 0, 0)$ и $(0, 0, 1, 0)$.

Фазовая диаграмма, соответствующая полному потенциалу (4), как минимум четырехмерная. Для упрощения ее наглядного представления рассмотрим эффективный модельный потенциал с двумя однокомпонентными параметрами порядка, который позволяет представить топологию трансверсального сечения полной фазовой диаграммы, содержащего все фазы, необходимые для описания фазового перехода в BeO . Как было показано в [13], для получения симметрично обусловленной фазовой диаграммы достаточно рассмотреть следующий полином шестой степени по

компонентам параметров порядка:

$$\Phi(\eta, \xi) = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + a_3\eta^6 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + b_3\xi^6 + c\eta^2\xi^2. \quad (5)$$

Случай, когда оба параметра порядка малы по сравнению с единицей, подробно рассматривался в [13]. Характерным для фазового перехода в ВeO является то, что в одной из фаз (β) η достигает своего предельного значения $\eta = 1$, а следовательно, в соотношении $\eta = \sin(4\gamma)$ нельзя ограничиваться, как обычно, линейной аппроксимацией. И потенциал (5) необходимо минимизировать по γ

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma} = \frac{\partial\Phi}{\partial\eta^2} \cdot 2\eta \frac{\partial\eta}{\partial\gamma} = 0. \quad (6)$$

Решению уравнения состояния (6) -

$$\frac{\partial\eta}{\partial\gamma} = 4 \cos(4\gamma) = 0$$

соответствует $|\eta| = 1$, что выражается в появлении новых элементов симметрии кристалла. Фазу, соответствующую такому решению, принято называть предельной.

Для того чтобы не повторять результаты [13], ниже приводятся только результаты, связанные с наличием предельной фазы $\eta = 1$. На фазовой диаграмме (a_1, b_1) область устойчивости фазы ($\eta = 1, \xi = 0$) ограничена прямыми, пересекающимися в точке D (рис. 3, а, б). Условия устойчивости этой фазы имеют вид

$$\begin{aligned} a_1 + 2a_2 + 3a_3 &< 0, \\ b_1 + c &> 0. \end{aligned}$$

Фаза ($\eta = 1, \xi \neq 0$) устойчива при условии

$$\begin{aligned} b_1 + 2b_2\xi^2 + 3b_3\xi^4 + c &= 0, \\ a_1 + 2a_2 + 3a_3 + c\xi^2 &> 0, \\ b_1 + 3b_2\xi^2 &> 0. \end{aligned}$$

На плоскости (a_1, b_1) эта область ограничена параболой

$$b_1 + c - (a_1 + 2a_2 + 3a_3) \cdot 2b_2/c + (a_1 + 2a_2 + 3a_3) \cdot 3b_3/c^2 > 0$$

(кривая AD на рис. 3, а, б). Эта линия представляет собой линию устойчивости фазы ($\eta = 0, \xi \neq 0$), сдвинутую на вектор ($a_1 = -2a_2 - 3a_3, b_1 = -c$). Линия границы устойчивости фазы ($\eta \neq 0, \xi \neq 0$) представляет собой кривую степени 3/2 (кривая K_1, K_2, K_3). Точки K_1 и K_3 являются трикритическими, в этих точках линия перехода 1-го рода преобразуется в линию перехода 2-го рода. На рис. 3, а жирными линиями изображены переходы 1-го рода между фазами ($\eta = 0, \xi$), ($\eta, \xi = 0$) и (η, ξ), подробно описанные в [13]. Фазовый переход непосредственно между фазами ($\eta = 1,$

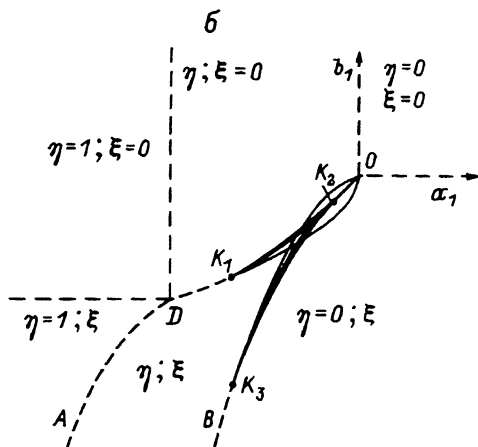
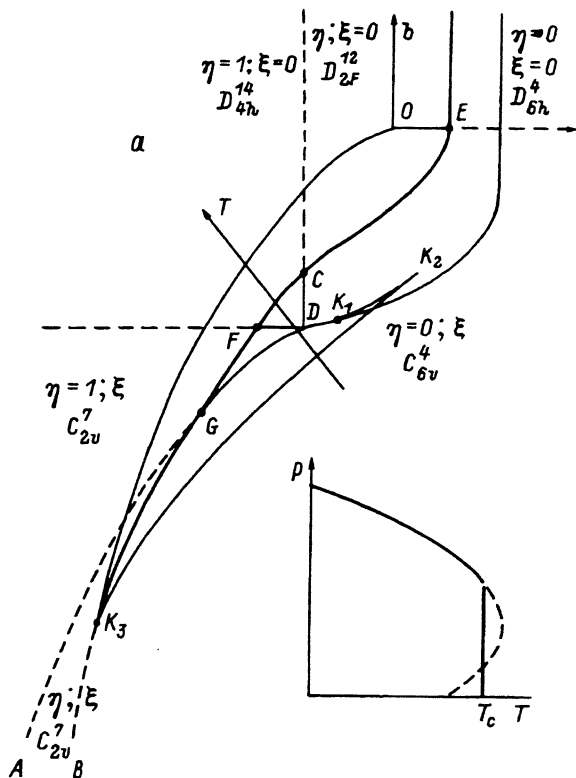


Рис. 3. Фазовая диаграмма потенциала (5).

Штриховые линии — линии переходов 2-го рода, жирные — 1-го рода, сплошные — линии границ устойчивости фаз. *a* — условие (7) не выполняется; *b* — условие (7) выполняется. На вставке — поведение поляризации на термодинамическом пути, изображенном стрелкой.

$\xi = 0$) и ($\eta = 0, \xi$) возможен только в том случае, если выполняются следующие условия:

$$\begin{aligned} c &> -b_2^2/(3b_3), \quad b_2 < 0, \\ c &> 0, \quad b_2 > 0, \\ -(2a_2 + 3a_3) &> \left(b_2 - \sqrt{b_2^2 + 3b_3c} \right) c/(3b_3), \end{aligned} \quad (7)$$

а линия перехода (непрерывно 1-го рода) представляет собой кривую степени $3/2$ (линия CF на рис. 3,б)

$$a_1 = -a_2 - a_3 - 2(b_2^2 - 3b_1b_3)^{3/2}/(27b_3^2) - b_1b_2/(3b_3) + 2b_2^3/(27b_3^2).$$

Эта кривая гладко переходит в линию перехода 1-го рода между фазами ($\eta = 0, \xi$) и ($\eta, \xi = 0$) (линия CE на рис. 3,б) и в линию перехода 1-го рода между ($\eta = 1, \xi$) и ($\eta = 0, \xi$) FG , которую можно представить в виде разности кривых степени $3/2$

$$a_1 = -a_2 - a_3 + cb_2/(3b_3) + 2((b_2^2 - 3(b_1 + c)b_3)^{3/2} - (b_2^2 - 3b_1b_3)^{3/2})/(27b_3^2).$$

Из приведенного выше анализа ясно, что переход между фазами C_{6v}^4 и D_{4h}^{14} проходит вблизи границ устойчивости (возможной термодинамический путь изображен стрелкой на рис. 3,б; поведение поляризации на этом пути, которая в фазе ($\eta = 0, \xi$) пропорциональна ξ^2 , представлено на вставке к рис. 3,б). При нарушении условий (7) либо при изменении термодинамического пути фазовый переход может идти через одну или две промежуточные фазы $C_{2v}^7, D_{2h}^{12}, D_{6h}^4$.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Трансцендентная зависимость $\eta = f(\sin(\xi))$ макроскопического параметра порядка Ландау от микроскопических смещений ξ , сравнимых с размерами ячейки, выбиралась в [4] на основе простых геометрических рассуждений. В [14] для перехода в титано-никеливых сплавах удалось показать, как получается зависимость, предложенная в [4], при разложении смещений атомов по представлениям группы симметрии трансляций кристаллической решетки. Аналогичный вывод возможен для предложенного механизма перехода в BeO .

В низкосимметричной фазе с симметрией D_{2h}^{12} поворот квазимолекул вокруг соответствующих осей на один и тот же произвольный угол γ (с учетом направления вращения) не изменяет симметрии плотности вероятности распределения заряда ρ . Следовательно, ρ преобразуется по представлениям группы поворотов вокруг фиксированной оси R_2 , неприводимые представления которой имеют вид

$$\exp(-im\gamma), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

При этом надо учесть, что нумерация точек в (1) выбрана произвольно и любая кристаллографически допустимая перестановка не может изменить ρ . Таким образом, плотность вероятности преобразуется по представлениям произведения $R_2 \times D_{2h}^{12}$.

Как известно, плотность вероятности ρ можно разложить по неприводимым представлениям высокосимметричной фазы

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho = \rho_0 + \sum_n' \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (\text{П.1})$$

(в (П.1) использованы обозначения [2]). В то же время при $\delta\rho$, не равной тождественно нулю, $\delta\rho$, а следовательно, и ρ преобразуется по единичному представлению низкосимметричной фазы с симметрией D_{2h}^{12} , в которую произошел переход [2].

Произведение групп $R_2 \times D_{2h}^{12}$, оставляющее инвариантной зарядовую плотность в низкосимметричной фазе, изоморфно произведению z -компоненты псевдовекторного представления, характеризующего поворот квазимолекулы, на перестановочное представление. По единичному представлению преобразуется следующая симметрическая координата:

$$\Psi = \Delta z_1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \Delta z_2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) - \Delta z_3 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3) + \Delta z_4 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_4). \quad (\text{П.2})$$

Здесь z_1 -компонента псевдовектора в точке 1. Преобразования группы D_{2h}^{12} меняют направления поворота в точках 2, 3 и сохраняют в точках 1 и 4. Это позволяет записать $\delta\rho$ в виде.

$$\delta\rho = \varphi(\gamma)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \varphi(-\gamma)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) - \varphi(-\gamma)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3) + \varphi(\gamma)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_4), \quad (\text{П.3})$$

где

$$\varphi(\gamma) = \sum_m \mathbf{a}_m(\mathbf{r}) \exp(-im\gamma), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

— разложение плотности вероятности по неприводимым представлениям группы R_2 . Такая запись плотности вероятности распределения заряда аналогична записи для спиновой плотности, предложенной в [15].

Для выяснения вида параметра порядка вслед за [14] совместим оси вращения в (П.3), учитывая трансляции на соответствующие доли ребер ячейки

$$\begin{aligned} \delta\rho = & \left[\varphi(\gamma) - \varphi(-\gamma) \exp \left\{ -i \left(\frac{2\pi}{a_1^T} \frac{a_1^T}{2} + \frac{2\pi}{c^T} \frac{c^T}{2} \right) \right\} - \right. \\ & \left. - \varphi(-\gamma) \exp \left\{ -i \left(\frac{2\pi}{a_2^T} \frac{a_2^T}{2} + \frac{2\pi}{c^T} \frac{c^T}{2} \right) \right\} + \varphi(\gamma) \exp \left\{ -i \left(\frac{2\pi}{a_1^T} \frac{a_1^T}{2} + \frac{2\pi}{a_2^T} \frac{a_2^T}{2} \right) \right\} \right] \times \\ & \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) = \left[\sum_m (-4ia_m(\mathbf{r}) \sin(m\gamma)) \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1). \quad (\text{П.4}) \end{aligned}$$

Поскольку при достижении углов $\gamma = \gamma_1 = \pi/2$ ($n = 0, \pm 1, \dots$) как трансляционная, так и поворотная симметрия системы повышается до D_{6h}^4 , потребуем, чтобы $\delta\rho$ при $\gamma = \gamma_1$ обращалась в нуль. При достижении угла $\gamma = \gamma_2 = \pi/4 + \pi/2$ ($n = 0, \pm 1, \dots$) трансляционная симметрия не меняется (D_{4h}^{14}), а симметрическая координата произведения z -компоненты псевдовектора на перестановочное представление точек (1) при переходе из D_{4h}^{14} ,

индуцированном $\tau_5(K_{12} = 0)$, в D_{2h}^{12} точно совпадает с (П.2). Это позволяет потребовать, чтобы при значениях $\gamma = \gamma_2$ достигался экстремум при $\delta\rho \neq 0$.

Для того чтобы описанные выше условия выполнялись, коэффициенты $a_m(\mathbf{r})$ для всех m , кроме $m = \pm 4$, должны обращаться в нуль. Тогда $\delta\rho$ будет иметь вид

$$\delta\rho = \sin(4\gamma)[4i(a_{-4}(\mathbf{r}) - a_4(\mathbf{r}))\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)]. \quad (\text{П.5})$$

Сравнивая (П.1) и (П.5) в предположении, что переход в (П.1) идет по одному представлению, непосредственно получим, что $\varphi(\mathbf{r})$ соответствует выражению в квадратных скобках, а $\eta = \sin(4\gamma)$.

Список литературы

- [1] Smith D.K., Cline C.F., Austerman S.B. // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 392-397.
- [2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 586 с.
- [3] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В.Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- [4] Гуфан Ю.М., Дмитриев В.П., Толедано П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1057-1064.
- [5] Dmitriev V.P., Rochal S.B., Gufan Yu.M., Toledano P. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 19. P. 1958-1961.
- [6] Dmitriev V.P., Gufan Yu.M., Toledano P. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 14. P. 7248-7255.
- [7] Dmitriev V.P., Rochal S.B., Gufan Yu.M., Toledano P. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 21. P. 2495-2498.
- [8] Гуфан Ю.М., Дмитриев В.П., Рошаль С.Б., Снежков В.И. Фазы Ландау в плотноупакованных структурах. Ростов-на-Дону, 1990. 256 с.
- [9] Беляев Р.А. Окись бериллия. М.: Атомиздат, 1980. 224 с.
- [10] International Tables for X-ray Crystallography Birmingham: Kynoch Press, 1965. 580 p.
- [11] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [12] Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
- [13] Гуфан Ю.М., Ларин Е.С. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 8-15.
- [14] Horovitz B., Gooding R.J., Krumhans J.A. // Phys. Rev. 1989. V. 62. N 7. P. 843.
- [15] Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. № 4. С. 1420-1437.

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

Поступило в Редакцию
24 июня 1992 г.