

ПОЛНОСИММЕТРИЧНЫЙ ПАРАМЕТР ПОРЯДКА В ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ. СЕГНЕТОЭЛАСТИКИ

*А. Ю. Гуфан**

*Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета
344002, Ростов-на-Дону, Россия*

Предлагается новый подход к построению феноменологической теории фазовых переходов, который основан на классической теории Ландау, дополненной учетом параметра порядка, соответствующего изменению плотности вероятности распределения заряда в кристалле и не меняющего симметрию высокосимметричной фазы. Показано, что такой подход позволяет ограничиться использованием полиномиального неравновесного потенциала четвертой степени по компонентам параметров порядка. Работоспособность предложенного подхода продемонстрирована на примере трех систем, претерпевающих сегнетоэластичский фазовый переход.

PACS: 61.50.Ks, 61.50.Ah

1. ВВЕДЕНИЕ

Теория Ландау фазовых переходов (ФП) второго рода получила широчайшее распространение в физике твердого тела. Она послужила основой для объяснения целого ряда свойств, проявляющихся в результате ФП: скачка теплоемкости, упорядоченного состояния твердых растворов и сплавов, сверхпроводимости, упорядочения дипольных моментов в сегнетоэлектриках, скачка модулей упругости, состояния антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом. На основе теории Ландау ФП второго рода был предсказан, а затем и обнаружен ряд необычных эффектов, характерных для веществ в упорядоченном состоянии: линейный по магнитному полю пьезомагнитный эффект в антиферромагнетиках, линейный магнитоэлектрический эффект с однородным и неоднородным распределением поляризации. Теория Ландау с определенной модификацией, т. е. с учетом слагаемых потенциала Ландау высокой (выше чем четвертой) степени по компонентам параметров порядка, успешно применялась для описания изменения свойств и структуры веществ и структуры фазовых диаграмм, характерных для ФП первого рода и последовательностей ФП, описываемых заданным параметром порядка Ландау.

Несмотря на неоспоримые успехи теории Ландау, при ее модификации с целью описания изменений свойств при ФП первого рода и при последовательностях ФП, индуцированных одним параметром порядка, возник ряд вопросов. Обсуждение некоторых из них составляет содержание этой работы.

С точки зрения физической реализации параметра порядка в феноменологической теории структурных ФП, принято различать переходы типа упорядочения и переходы типа смещения. При переходах типа упорядочения компоненты параметра порядка формируются как величины, пропорциональные симметрическим линейным комбинациям вероятностей заполнения заданных систем правильных точек в группе G_0 симметрии высокосимметричной фазы кристалла атомами определенного сорта α .

Феноменологические теории ФП типа упорядочения обычно строятся для предсказания свойств упорядоченных фаз в упорядочивающихся сплавах, твердых растворах (например, водорода в металлах и соединениях), катионов многокомпонентных оксидов и т. п. В последних двух примерах упорядочение проявляется в том, что орбиты точек, принадлежащих одной системе правильных точек группы G_0 , в низкосимметричной фазе с симметрией $G_1 \subset G_0$ разделяются на орбиты меньшей кратности. При этом каждая из орбит группы G_1 характеризуется своей вероятностью заселения атомами или вакансиями.

*E-mail: ag_ag@mail.ru, alexander.gufan@gmail.com

При переходах, характеризуемых как ФП типа смещения, параметр порядка предполагается пропорциональным определенным линейным симметрическим комбинациям малых смещений атомов, образующих структуру кристалла. Частным случаем переходов типа смещения являются переходы типа смятия в перовскитах. Кроме этого, в отдельный класс ФП типа смещения выделяют сегнетоэластические ФП, при которых параметр порядка пропорционален линейным симметрическим комбинациям компонент тензора деформации.

Приведенная классификация ФП в значительной степени условна и относится к моделям, применяемым для их описания. Переходы типа упорядочения могут сопровождаться смещениями атомов и деформацией решетки в соответствии с принципом Кюри. Возможно и обратное, так как вырожденная система правильных точек в высокосимметричной фазе после ФП типа смещения может расслоиться на несколько систем правильных точек группы G_1 симметрии низкосимметричной фазы. Такое расслоение нарушает условие энергетической эквивалентности позиций, доступных для атомов (ионов), которые могут участвовать в процессе упорядочения.

Несмотря на отмеченную условность разделения переходов на переходы типа смещения и типа упорядочения, для задачи, решаемой в этой работе, мы сохраняем описанную выше классификацию ФП по возможной физической реализации параметра порядка.

Для ФП типа смещения по тем или иным экспериментально установленным причинам в качестве модели перехода рассматривается модель, в которой атомы, смещаясь, переходят из одной системы правильных точек группы G_0 в другую систему правильных точек. При этом считается, что при ФП остаются неизменными вероятности заселения атомами всех сортов как начальных позиций в группе G_0 , так и в образовавшихся из них позиций в группе G_1 .

В теории Ландау и ниже рассматриваются ФП между двумя фазами вещества, при которых группа G_0 симметрии одной (высокосимметричной) фазы, является надгруппой группы G_1 .

2. ОБЩАЯ СХЕМА ТЕОРИИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДАМ ПЕРВОГО РОДА

Рассмотрим общий вид изменения плотности вероятности распределения заряда, $\Delta\rho(x, y, z)$, при

ФП, описываемом однокомпонентным параметром порядка Ландау [1, 2]:

$$\Delta\rho(x, y, z) = \eta\varphi_B(x, y, z) + \xi\varphi_A(x, y, z). \quad (1)$$

Здесь η — параметр порядка Ландау, меняющий знак при некоторых преобразованиях $g_i \in G_0$, φ_A и φ_B — компоненты плотности вероятности распределения заряда, имеющие симметрию соответственно высоко- и низкосимметричной фаз. Если равновесное значение $\eta \neq 0$, то группа симметрии кристалла $G_1 \subset G_0$, причем $|G_0|/|G_1| = 2$ [2, 3]. Второе слагаемое в выражении (1) пропорционально ξ — параметру порядка Ландау, инвариантному относительно всех преобразований $g_i \in G$. Физической реализацией параметра ξ могут служить, например, плотность вещества, полносимметричные смещения атомов в молекулах, образующих кристаллический остов молекулярного кристалла, неравновесная концентрация компонент в распадающихся растворах и сплавах [1, 4, 5]. В общепринятом варианте теории Ландау второе слагаемое не учитывается [1, 2, 4, 5] или учитывается по теории возмущений [6].

Если учесть оба слагаемых в выражении для $\Delta\rho(x, y, z)$, то полиномиальный потенциал Ландау с точностью до слагаемых четвертой степени имеет вид

$$\Phi = a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + d_1\xi\eta^2 + d_2\xi^2\eta^2 + f_1\xi + f_2\xi^2 + f_3\xi^3 + f_4\xi^4. \quad (2)$$

Константа f_1 представляет собой аналог коэффициента теплового расширения и/или химического потенциала [1] в идеальном твердом растворе. Требование ограниченности потенциала (2) снизу, имеющее смысл, например, в случае, когда параметр порядка ξ реализуется смещениями атомов, приводит к условиям

$$a_2 > 0, \quad 4a_2f_4 - d_2^2 > 0. \quad (3)$$

Решениям уравнений состояния, полученным при минимизации потенциала (2), соответствуют две фазы:

$$\text{I} - \eta = 0, \quad \xi = 0, \quad \text{II} - \eta \neq 0, \quad \xi \neq 0.$$

В фазе I параметр порядка ξ (полностью симметричное изменение $\Delta\rho(x, y, z)$) определяется из уравнения

$$f_1 + 2f_2\xi + 3f_3\xi^2 + 4f_4\xi^3 = 0, \quad (4)$$

а условие устойчивости фазы I определяется соотношением

$$a_1 \geq -d_1\xi - d_2\xi^2 \equiv a_1^\sigma. \quad (5)$$

Будем полагать, что вещество при достижении термодинамического равновесия находится в однофазном состоянии. Для значений a_1 , соответствующих равенству в соотношении (5), система уравнений (4), (5) определяет цилиндрическую поверхность σ_1 , которая ограничивает слева область стабильности фазы I в пространстве $\mathbb{R}^{(3)}(f_1, a_1, a_2)$.

Существуют два условия, ограничивающих область стабильности фазы II ($\eta \neq 0, \xi \neq 0$). В пространстве $\mathbb{R}^{(3)}(f_1, a_1, a_2)$ они соответствуют двум соприкасающимся поверхностям σ_{2_1} и σ_{2_2} . Параметрическая запись поверхности σ_{2_1} совпадает с уравнениями (4), (5). Уравнение состояния, определяющее значение ξ в фазе II,

$$\Delta \xi^3 + 3 \left(f_3 a_2 - \frac{1}{2} d_1 d_2 \right) \xi^2 + \left(-d_2 a_1 + \frac{1}{2} \Delta \right) \xi + \left(f_1 a_2 - \frac{1}{2} a_1 d_1 \right) = 0, \quad (6)$$

при $a_2 > a_2^{tr}$ и $a_1 < 0$ имеет единственное действительное решение, устойчивое относительно малых флуктуаций, т. е. описывающее стабильную фазу II, в которой

$$\eta^2 = -\frac{1}{2a_2} (a_1 + d_1 \xi + d_2 \xi^2), \quad \xi \neq 0.$$

В уравнении (6) введено обозначение $\Delta \equiv 4a_2 f_4 - d_2^2$.

Поверхность σ_{2_2} может быть записана в параметрическом виде:

$$a_1 = \frac{P_4(\xi)}{P_3(\xi)}, \quad a_2 = \frac{(d_1 + 2d_2\xi)^3}{4P_3(\xi)}, \quad (7)$$

где

$$P_4(\xi) = \xi^4 (3d_2 f_3 - d_1 f_4) + 4\xi^3 (-d_1^2 f_4 + d_2^2 f_2) + 3\xi^2 (d_2^2 f_1 + d_1 d_2 f_2 - d_1^2 f_3 / 2) + 3\xi d_2 f_1 f_2 + d_1^2 f_1 / 2, \quad (8)$$

$$P_3(\xi) = 8\xi^3 d_2 f_4 + 3\xi^2 (d_2 f_3 + 2d_1 f_4) + 3\xi d_1 f_3 + (d_1 f_2 - d_2 f_1). \quad (9)$$

Поверхность (7)–(9) имеет ребро возврата Q , параллельное оси f_1 , которое определяется пересечением двух плоскостей, $a_1 = d_1^2 / 4d_2$ и $a_2 = 0$. Линия, определяемая касанием поверхностей σ_1 и σ_{2_2} , параметрическая запись которой имеет вид

$$f_1^{tr} = -2f_2 \xi - 3f_3 \xi^2 - 4f_4 \xi^3, \quad (10)$$

$$a_1^{tr} = -d_1 \xi - d_2 \xi^2, \quad (11)$$

$$a_2^{tr} = \frac{d_1 + 2d_2 \xi}{4(f_4 \xi^3 + 3f_3 \xi + f_2)}, \quad (12)$$

разделяет поверхность σ_1 на две области. При $a_2^{\sigma_1} > a_2^{tr}$ система уравнений состояния в фазе II имеет в пространстве $\mathbb{R}^3(f_1, a_1, a_2)$ единственное решение, определяющее η^2 . Это решение является действительным при $a_1 < 0$. При $a_2^{\sigma_1} < a_2^{tr}$ и $a_1 < a_1^{tr}$ существуют два действительных решения уравнений состояния, η_1^2 и η_2^2 . Меньшее из них, η_1^2 , неустойчиво по отношению к малым флуктуациям параметров порядка η и ξ . Большее значение, η_2^2 , стабильно по отношению к малым флуктуациям. При определенных соотношениях между f_1, a_1 и a_2 (например, на поверхности σ_1) решению η_2^2 соответствует свободная энергия $F_2^{\sigma_2}$, которая меньше свободной энергии $F_1^{\sigma_1}$ фазы I. На поверхности (7)–(9) соотношение обратное: $F_1^{\sigma_1} < F_2^{\sigma_2}$.

Таким образом, между фазами I ($0, \xi$) и II (η, ξ) при определенных соотношениях между f_1, a_1, a_2 , вытекающих из правила Максвелла, при $a_1 < a_1^{tr}$ и $a_2 < a_2^{tr}$ происходит ФП второго рода. Линия (10)–(12) в пространстве $\mathbb{R}^3(f_1, a_1, a_2)$ — это линия трикритических точек, в которых поверхность ФП второго рода, разделяющая области стабильности фаз I и II, переходит (с непрерывной первой производной по f_1, a_1, a_2) в поверхность ФП первого рода между стабильными фазами I и II. Следовательно, в рамках теории ФП Ландау, построенной на основе потенциала четвертой степени, можно описывать ФП первого рода с минимальным понижением симметрии, если учитывать, что изменение плотности вероятности распределения заряда при ФП содержит не только асимметричную, но и симметричную составляющую.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕОРИИ К ОПИСАНИЮ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

Данный раздел посвящен демонстрации того, что возможности теории, построенной в соответствии с предложенным принципом, не хуже возможностей традиционной теории Ландау в том, что касается ФП второго рода.

При комнатной температуре и атмосферном давлении кристалл TeO_2 имеет структуру слегка искаженного рутила. Симметрия рутила описывается пространственной группой D_{4h}^{14} с числом формульных единиц в примитивной ячейке $z = 2$ [7]. По уточненным данным кристалл TeO_2 имеет симметрию D_4^4 и $z = 4$, причем отношение периодов решетки α -парателлурифта вдоль тетрагональной оси и в перпендикулярном направлении примерно в два

раза превосходит аналогичное отношение, характеризующее решетку рутила [8–12]. Парателлуриит сохраняет свою структуру при нормальном давлении и понижении температуры до 10 К [13]. Однако при комнатной температуре и давлении $p = 8.86$ кбар кристалл TeO_2 претерпевает ФП с понижением симметрии до орторомбической (D_2^4) с сохранением числа формульных единиц в примитивной ячейке кристалла [8–13]. Следовательно, трансляционная симметрия параметра порядка Ландау, описывающего ФП, характеризуется звездой вектора $\mathbf{k} = 0$ (точка Γ зоны Бриллюэна [14]). Симметрия параметра порядка η относительно поворотов ($C_4^z|\tau$) и ($C_2^x|\tau$), определяющих группу D_4^4 , совпадает с симметрией разности диагональных компонент $u_{xx} - u_{yy}$ тензора деформаций [13] (или $e_1 - e_2$ в обозначениях Фойгта [15]). Зависимость скорости поперечных звуковых волн, распространяющихся в направлении $[1, 1, 0]$ и поляризованных вдоль направления $[1, \bar{1}, 0]$, от давления указывает на то, что ФП с понижением симметрии от D_4^4 до D_2^4 (ФП $D_4^4 - D_2^4$) является собственно-сегнетоэластическим [10, 11, 13]. Возможность выращивать большие (сантиметрового размера) монокристаллы TeO_2 [16] позволила на основе геометрической теории [17] установить с точностью не хуже нескольких процентов значения всех шести независимых констант жесткости парателлуриита второго порядка (c_{ik} в обозначениях Фойгта или компонент тензора жесткости четвертого ранга $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ в декартовых координатах) [9, 11, 18, 19]. Затем, интерпретируя изменение скорости различных «чистых звуковых мод» под влиянием одноосного давления, в работе [20] на основе геометрической теории [21] с относительно хорошей точностью были установлены все константы жесткости третьего порядка c_{ikl} ($c_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda\mu}$). В ряде работ уточнялись и перепроверялись зависимости параметров решетки кристалла TeO_2 и координат атомов от давления и температуры [9–13, 22]. Столь полный набор данных сделал кристаллы парателлуриита уникальным объектом исследования, допускающим возможность проверять и сравнивать разные теоретические подходы к описанию ФП.

4. КОНЦЕПЦИЯ НЕСОБСТВЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К TeO_2

Зависимость констант жесткости второго порядка кристалла TeO_2 от давления [9, 11, 18, 19] показывает, что концепция мягкой моды [23] полностью

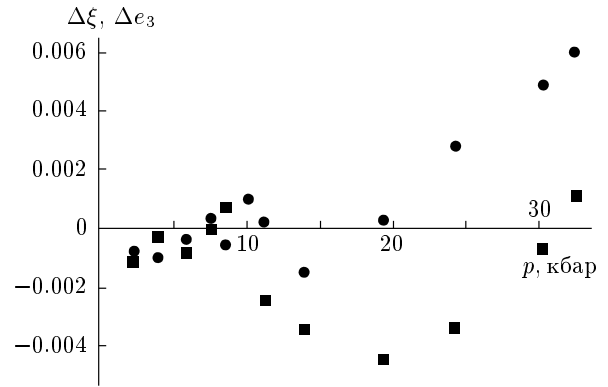


Рис. 1. Зависимость от давления добавки к полностью симметричной части изменения плотности вероятности распределения заряда, обусловленной ФП $D_4^4 - D_2^4$: ● — Δe_3 ; ■ — $\Delta \xi$

применима для описания ФП в TeO_2 . Первую теорию изменения свойств парателлуриита при понижении симметрии от D_4^4 до D_2^4 построили Фриц и Пирси [24]. Реально в работе [24] рассматривалось изменение симметрии от D_{4h}^{14} до D_{2h}^{12} . В теории Фрица и Пирси потенциал Ландау Φ зависит от η и от полностью симметричного параметра порядка ξ , однако все вычисления проведены в рамках концепции, предполагающей малость «несобственных» искажений структуры [23]. В работе [24], как и во всех последующих теориях свойств TeO_2 [13, 19], в отличие от работ [25, 26], предположено, что потенциал Ландау не содержит слагаемых, линейных по ξ . Тем самым в работах [13, 19] значительно занижены возможности теории Ландау в предсказании поведения системы. Из-за отсутствия данных о константах жесткости четвертого порядка пришлось дополнительно принимать гипотезу о малых значениях несобственных параметров порядка и вместо прямого решения уравнений состояния и сопоставления их решений с экспериментом предположить, что $\xi \sim \eta^2$ [13] и $e_3 \sim \eta^2$ [27] (e_3 — средняя по кристаллу компонента u_{zz} тензора деформаций в обозначениях Фойгта). Как показано ниже, эта гипотеза противоречит результатам, получаемым путем решения уравнений состояния, и известным экспериментальным данным о зависимости размеров элементарных ячеек TeO_2 от давления [11, 22]. Кроме того, теория, предлагаемая в работах [13, 27], вместо того чтобы предсказывать зависимость скорости звука от давления, опирается на экспериментально полученную [22, 27] зависимость разности $c_{11} - c_{12}$ от температуры и зависимость $\eta^2(p)$ из работы [22].

Для того чтобы проиллюстрировать, насколько

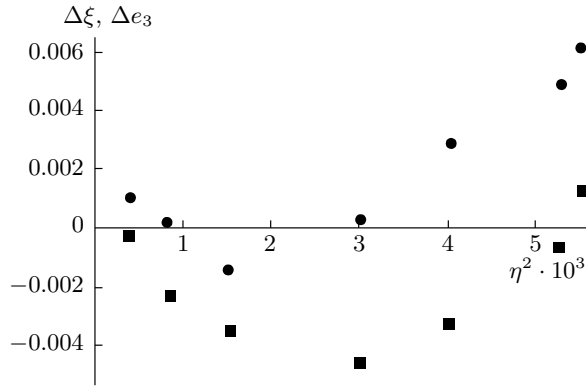


Рис. 2. Зависимости $\Delta\xi$ (■) и Δe_3 (●) от η^2 (см. текст)

концепция малого несобственного параметра порядка, использованная во всех предшествующих нашей работе теориях ФП в TeO_2 , не соответствует экспериментальным данным, мы приводим два рисунка. На рис. 1 представлены зависимости $\Delta\xi(p)$ и $\Delta e_3(p)$, построенные по численным данным о зависимости периодов кристаллической решетки TeO_2 от давления [22]. Обозначения $\Delta\xi$ и Δe_3 соответствуют тому, что в теориях работ [13, 27] принципиально не учитывается «регулярная» составляющая изменения величин ξ и e_3 под действием изотропного давления, использованного в экспериментах [10, 11, 13, 22]:

$$\Delta\xi = \xi - \xi^0, \quad \Delta e_3 = e_3 - e_3^0,$$

где ξ^0 и e_3^0 — значения в точке ФП. Основная гипотеза концепции, разделяющей параметры порядка на собственные и несобственные по симметричным признакам, состоит (применительно к TeO_2) в предположении, что $\Delta\xi \propto \eta^2$ и $\Delta e_3 \propto \eta^2$. Рисунок 2 позволяет увидеть, насколько такое предположение не соответствует данным для TeO_2 .

5. ПОТЕНЦИАЛ ЛАНДАУ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПЕРЕХОДА D_{4h}^4 – D_2^4 В TeO_2

Ниже будут обсуждаться только те данные о ФП в TeO_2 , которые получены в отсутствие внешних электрических полей. Учтем также относительно высокую электропроводность TeO_2 . В совокупности эти два факта позволяют нам ограничиться рассмотрением ФП с понижением симметрии от D_{4h}^{14} до D_{2h}^{12} вместо описания реального перехода между пьезоэлектрическими фазами с понижением симметрии от D_4^4 до D_2^4 . Будем пренебрегать также изменением координат атомов внутри примитив-

ной ячейки TeO_2 [22], считая ФП чисто собственно-сегнетоэластическим. Заметим, что эти же гипотезы принимались в работах [14–17, 20, 28]. Неравновесный потенциал, зависящий от средних по кристаллу компонент u_{xx}, u_{yy}, u_{zz} тензора деформаций (e_1, e_2, e_3 в обозначениях Фойгта) имеет вид

$$F = \sum_{i=1}^3 k_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 c_{ik} e_i e_k + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^3 c_{ijk} e_i e_j e_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,m} c_{ijkl} e_i e_j e_k e_m. \quad (13)$$

При суммировании здесь учитываются как внешняя симметрия тензоров констант жесткости, навязанная точечной тетрагональной симметрией кристаллического класса (например, $k_1 = k_2$ в первой сумме, $c_{11} - c_{22}$ во второй и т. д.), так и внутренняя симметрия, обусловленная соотношением $u_{\alpha\beta} = u_{\beta\alpha}$ и возможностью изменять порядок сомножителей в выражении (13). Если ввести в рассмотрение симметрические координаты $\eta = e_1 - e_2$ (η — ведущий параметр порядка), $\xi = e_1 + e_2$ и e_3 , то выражение для полного потенциала Ландау принимает вид

$$\Phi = a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + f_1 \xi + f_2 \xi^2 + f_3 \xi^3 + f_4 \xi^4 + g_1 \eta^2 \xi + g_2 \eta^2 \xi^2 + j_1 e_3 + j_2 e_3^2 + j_3 e_3^3 + j_4 e_3^4 + g_3 \eta^2 e_3 + g_4 \eta^2 e_3^2 + h_1 \xi e_3 + h_2 \xi^2 e_3 + h_3 \xi e_3^2 + h_4 \xi^2 e_3^2 + h_5 \xi^3 e_3 + h_6 \xi e_3^3 + g_5 \eta^2 \xi e_3. \quad (14)$$

Соотношение между феноменологическими параметрами потенциалов (13) и (14) следующие:

$$\begin{aligned} f_1 &= k_1, \quad j_1 = k_3, \quad a_1 = \frac{c_{11} - c_{12}}{4}, \\ f_2 &= \frac{c_{11} + c_{12}}{4}, \quad j_2 = \frac{c_{33}}{2}, \quad h_1 = \frac{c_{13}}{2}, \\ f_3 &= \frac{c_{111} + 3c_{112}}{24}, \quad g_1 = \frac{c_{111} - c_{112}}{8}, \\ j_3 &= \frac{c_{333}}{6}, \quad g_3 = \frac{c_{113} - c_{123}}{4}, \\ h_2 &= \frac{c_{113} + c_{123}}{4}, \quad h_3 = \frac{c_{132}}{2}, \\ a_2 &= \frac{c_{1111} + 3c_{1122} - 4c_{1112}}{192}, \\ f_4 &= \frac{c_{1111} + 3c_{1122} + 4c_{1112}}{192}, \\ g_2 &= \frac{c_{1111} - c_{1122}}{32}, \quad j_4 = \frac{c_{3333}}{24}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_4 &= \frac{3c_{1133} - 2c_{1233}}{24}, & h_4 &= \frac{3c_{1133} + 2c_{1233}}{24}, \\
h_5 &= \frac{c_{1113} + 2c_{1123}}{24}, & h_6 &= \frac{c_{1333}}{6}, \\
g_5 &= \frac{3c_{1113} - 2c_{1123}}{24}.
\end{aligned} \quad (15)$$

Пренебрежем изменением e_3 при ФП. Этот шаг оправдан тем, что из всех известных данных следует, что дополнительное изменение e_3 , обусловленное ФП, не превышает точности измерения e_3 . Такое предположение позволяет записать потенциал Ландау, зависящий от η и ξ , в виде, принятом в работе [24]:

$$\begin{aligned}
\Phi &= a_1\eta^2 + a_2\eta^4 + f_1\xi + f_2\xi^2 + \\
&+ f_3\xi^3 + f_4\xi^4 + g_1\eta^2\xi + g_2\eta^2\xi^2. \quad (16)
\end{aligned}$$

Соотношения (15) остаются в силе для феноменологических параметров (16).

Потенциал (16) может показаться в некотором смысле «избыточным». Действительно, известно, что для большинства исследованных веществ установленные экспериментально зависимости $\xi(p)$ или $\xi(T)$ выглядят линейными [29] либо, при наличии сегнетоэластического перехода, могут быть представлены как ломаная с прямыми звеньями [30]. Это указывает на то, что уравнения состояния для определения ξ , по всей видимости, могут быть линейными, а значит в потенциале (16) константы f_3 и f_4 могут быть положены равными нулю. Это, однако, противоречит следующим фактам:

1) экспериментальные данные о коэффициенте теплового расширения парателлурита [31] показывают, что в данном случае предположение линейности уравнений для определения $\xi(T)$ не является реалистичным;

2) выражения (15) для феноменологических параметров «упрощенного» потенциала (16), очевидно, сохраняются, а условие $f_3 = f_4 = 0$ с необходимостью приводит к соотношению $c_{111} = -3c_{112}$, тогда как из эксперимента [18] известно, что $c_{111} = -16$, $c_{112} = -60$.

Воспользуемся значениями констант жесткости α -парателлурита при комнатной температуре и давлении 1 бар:

$$\begin{aligned}
c_{11} &= 5.6 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, & c_{12} &= 5.16 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\
c_{33} &= 10.51 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \\
c_{111} &= -1.6 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2, \\
c_{112} &= -6 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2.
\end{aligned} \quad (17)$$

Они приведены в работе [27] со ссылкой на [18]. Ниже нами использованы именно эти единицы изме-

рения для значений плотности потенциала Ландау и давления. Учитывая, что температура в интересующих нас экспериментах [8–13, 22, 27] оставалась постоянной, положим $f_1 = 10^{-2}p$ [29, 30], где p — численное значение внешнего давления в килобарах. Аппроксимация с учетом значений констант жесткости второго и третьего порядков, экспериментальных данных по изменению объема и критическому значению давления позволила получить следующие феноменологические параметры и соответствующие им константы жесткости:

$$\begin{aligned}
a_2 &= 36.419, & g_2 &= -148.239, & f_4 &= 403.933, \\
g_1 &= 5.5, & a_1 &= 0.11, & f_2 &= 2.69, & f_1 &= 0.01p, \\
c_{1111} &= 6.986 \cdot 10^3, & c_{1122} &= 11.73 \cdot 10^3, \\
c_{1112} &= 8.796 \cdot 10^3.
\end{aligned} \quad (18)$$

6. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Таким образом, в теории, основанной на сокращенном потенциале (16), на базе части экспериментальных данных из работ [18, 23] установлено значение всех феноменологических параметров.

Константы жесткости второго порядка c_{ik} определялись по анизотропии скоростей распространения ультразвука [18] при нормальном давлении. Константы жесткости третьего порядка вычислялись как предельные значения производных констант жесткости второго порядка по внешним одноосным напряжениям при внешних нагрузках, стремящихся к нулю. Учитывая методы определения феноменологических параметров, мы можем проверить полученные значения констант жесткости четвертого порядка, сравнивая предсказания теории с установленными зависимостями от давления следующих величин:

- 1) эффективной константы жесткости второго порядка $c_{eff} = (c_{11} - c_{12})/4 = \xi(p)$;
- 2) ведущего параметра порядка η ;
- 3) сжимаемости в орторомбической фазе. Последние два предсказания теории можно сопоставить с зависимостями от давления величин a и b — постоянных решетки TeO_2 в фазе высокого давления, приведенными в виде таблиц [23] и в виде рисунков [9, 10, 12, 13]. Сопоставление измеренной и вычисленной частот медленного звука в фазах высокого и низкого давления α -парателлурита приведены на рис. 3. На рис. 4 приведено сопоставление зависимостей $\eta(p)$ и $\xi(p)$, предсказываемых развитой выше теорией и установленных экспериментально [23].

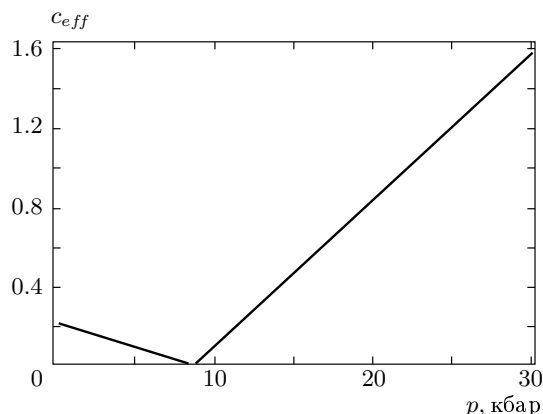


Рис. 3. Вычисленная по уравнению (16) зависимость эффективной константы жесткости $c_{eff} = (c_{11} - c_{12})/4$ парателлурита от давления

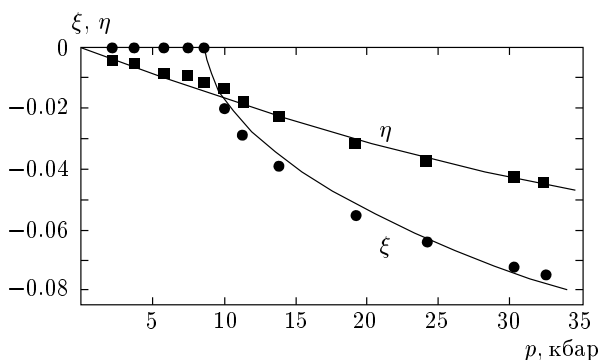


Рис. 4. Зависимость от давления параметра порядка $\eta \sim u_{xx} - u_{yy}$ и полностью симметричной части плотности вероятности распределения заряда ξ : точки — эксперимент; кривые — результаты теории

Совпадение этих зависимостей на уровне качественного сравнения очевидно. Ошибка измерений, приведенная в работе [13], исключает количественное сравнение.

Таким образом, основанная на предлагаемом нами подходе феноменологическая теория ФП в TeO_2 позволяет получить

- 1) значения констант жесткости четвертого порядка в TeO_2 при нормальном давлении;
- 2) зависимость от давления параметров решетки в низкосимметричной фазе;
- 3) частоту мягкой моды в высоко- и низкосимметричной фазах.

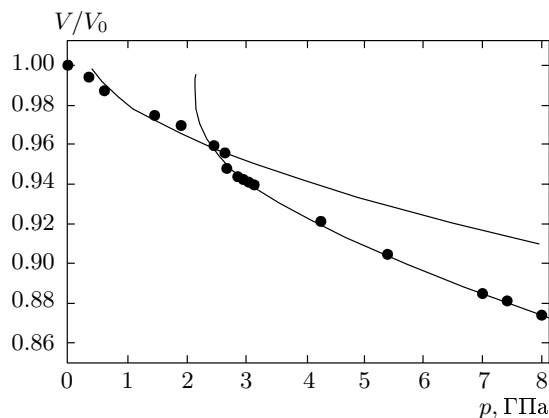


Рис. 5. Зависимость изменения объема элементарной ячейки $\text{BaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ от давления: точки — экспериментальные значения [35], кривые — теоретическая аппроксимация до и после фазового перехода

7. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА В ЭФФЕНБЕРГЕРИТЕ

Возвращаясь к вопросу об эффективности предлагаемой нами концепции для описания ФП первого рода, остановимся на примере перехода, происходящего в $\text{BaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$.

Эффенбергерит ($\text{BaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) и родственные ему минералы состава $\text{ABSi}_4\text{O}_{10}$, такие как природные и искусственные джиллеспиты, претерпевают обратимый ФП первого рода, индуцируемый давлением от 1.2 до 2.3 ГПа [28, 32, 33]. Кроме изменения структуры, этот переход сопровождается также изменением цвета монокристаллического образца, что дает богатую пищу для разнообразных гипотез [34]. Нас, однако, будут интересовать в основном именно структурные изменения. ФП со сменой симметрии элементарной ячейки с тетрагональной на орторомбическую, происходящий в эффенбергерите, описывается однокомпонентным параметром порядка, что позволяет употребить здесь без существенных изменений все описанные выше вычисления. Следует заметить, что собственный параметр порядка здесь определяется некоторыми оптическими характеристиками кристалла и, в отличие от случая TeO_2 , фактически не поддается прямому измерению.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные [35] по зависимости относительного изменения объема элементарной ячейки $\text{BaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ от давления (точки) и результаты их аппроксимации (кривые), проведенной в терминах предлагаемой нами методики. К сожалению, в нашем распоряжении нет

достоверных данных о константах жесткости для эффенбергерита. Поэтому достоверность полученных при аппроксимации феноменологических параметров (коэффициентов полинома (2)) в качестве линейных комбинаций констант жесткости находится под некоторым сомнением. Приведем, однако, эти значения:

$$\begin{aligned} f_2 &= -4.31, & f_3 &= 5.69, & f_4 &= -2.11, \\ d_1 &= -5.28, & d_2 &= 2.10, \\ a_1 &= 3.22, & a_2 &= 1.95. \end{aligned} \quad (19)$$

На рис. 6а изображено сечение фазовой диаграммы в пространстве феноменологических параметров теории плоскостью, соответствующей значениям коэффициентов полинома (2) без учета значения a_1 . Стрелкой показан термодинамический путь, соответствующий изменению давления на кристалл $\text{BaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$. Изменение значения ведущего параметра порядка на этом термодинамическом пути показано на рис. 6б.

8. СЛУЧАЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СОБСТВЕННОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

В заключение кратко коснемся естественного вопроса о применимости идеи учета полностью симметричного параметра порядка в неравновесном потенциале четвертой степени в случае, когда ведущий параметр порядка многокомпонентный. Если ФП описывается однокомпонентным параметром порядка, то симметрия кристалла понижается в два раза [2]. Если симметрия при ФП понижается в три или более раз, то ведущий (собственный) параметр порядка, описывающий понижение симметрии, многокомпонентный. Для многокомпонентных параметров порядка задачи феноменологической теории можно условно разделить на два типа, названных [4] «угловой» и «радиальной» задачами. Угловая задача состоит в том, чтобы перечислить симметрии всех фаз, которые могут быть описаны заданным параметром порядка. Эта задача нашла точное геометрическое и аналитическое решение [4]. При геометрическом решении угловой задачи в рассмотрение вводится группа L всех различных матриц неприводимого m -мерного представления T_η пространственной группы G_0 симметрии высокосимметричной фазы, базис для которого образуют компоненты параметра порядка. Действие этих матриц в пространстве ε_m ($\dim \varepsilon_m = m$) интерпретируется как действие операций точечной группы L . В книге [4] доказывается, что задача перечисления всех низкосимметричных фаз, которые мо-

гут возникнуть в результате ФП с заданным ведущим параметром порядка взаимнооднозначно сводится к задаче перечисления всех подпространств $\varepsilon_k \subset \varepsilon_m$, неэквивалентных относительно действия операций $l_i \in L$. Пространственные группы соответствующих низкосимметричных фаз определяются как произведения ядра гомоморфизма K_η представления $T_\eta(G_0 = K_\eta \otimes T_\eta)$ и группы $H_j \subset L_\eta$ симметрии подпространства $\varepsilon_j \subset \varepsilon_m$. Предполагается, что, если $h \in H_j$, то $h\varepsilon_j \equiv \varepsilon_j$. Аналитическое решение задачи перечисления всех фаз разной симметрии, индуцируемых заданным параметром порядка $\eta \equiv (\eta_1, \dots, \eta_m) \equiv \{\eta_i\}_m$, сводится к вычислению целого рационального базиса векторных инвариантов группы L_η (полиномы, входящие в этот базис, являются функциями компонент вектора η). Также доказано [4], что каждой фазе, перечисленной геометрическим методом, соответствует изменение ранга матрицы вторых производных неравновесного потенциала Ландау ($\Phi(\{\eta_i\}_m)$) и что каждая фаза, индуцируемая заданным параметром порядка, имеет область устойчивости в пространстве коэффициентов $\Phi(\{\eta_i\}_m)$. Был предложен [36] простейший вариант потенциала Ландау, позволяющего описать все низкосимметричные фазы, индуцируемые заданным параметром порядка, как устойчивые. Такой потенциал $\Phi(\{\eta_i\}_m)$ содержит только слагаемые, линейно и квадратично зависящие от всех алгебраически независимых инвариантов, входящих в целый рациональный базис, и слагаемые, линейные по алгебраически зависимым инвариантам, которые входят в этот же базис, если группа L не является группой, порожденной отражениями. Таким образом, чтобы перечислить все низкосимметричные фазы, которые могут быть порождены заданным параметром порядка и определить условия устойчивости этих фаз в пространстве коэффициентов $\Phi(\{\eta_i\}_m)$, достаточно, основываясь на потенциале Ландау $\Phi(\{\eta_i\}_m)$ высокой степени, определяемой степенью инвариантов, входящих в целый рациональный базис, перечислить геометрическим методом все возможные типы решений уравнений состояния и установить области положительной определенности матрицы вторых производных потенциала.

Для получения всех тех же результатов относительно возможной структуры фазовой диаграммы, характерной для многокомпонентного ведущего параметра порядка η , которые могут быть получены на основе теории, оперирующей одним параметром порядка и потенциалом $\Phi(\{\eta_i\}_m)$ высокой степени, следует рассмотреть потенциал $\Phi(\{\eta_i\}_m, \{\xi_j\}_p, \dots)$, зависящий от всех параметров порядка, образу-

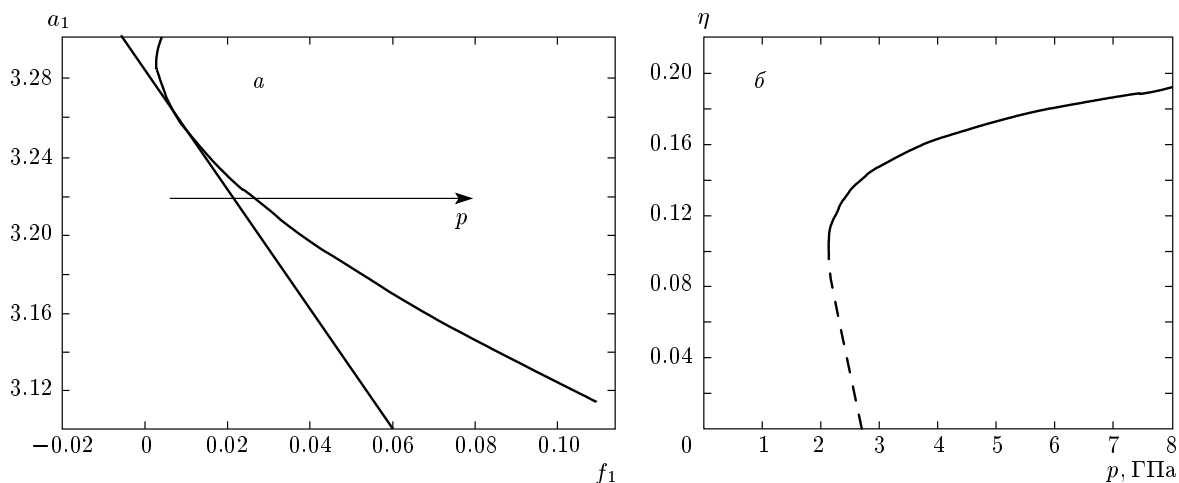


Рис. 6. а) Фрагмент сечения фазовой диаграммы в пространстве феноменологических параметров, соответствующего поведению $\text{BaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ при изменении давления (стрелкой показан термодинамический путь, соответствующий изменению давления; конец стрелки отвечает давлению 8 ГПа). б) Изменение собственного параметра порядка, описывающего ФП в $\text{BaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$

щих базисы для всех неприводимых представлений группы L_η , но содержащей слагаемые, не выше четвертой степени по компонентам $\{\eta_i\}_m, \{\xi_j\}_p, \dots$. Необходимость учета всех, в том числе несобственных, параметров порядка можно обосновать следующим. Пусть в разложение $\Delta\rho(x, y, z)$ входит многокомпонентный параметр порядка $\{\eta_i\}$, определяющий изменение симметрии $\rho(x, y, z)$ при рассматриваемом ФП. Из компонент $\{\eta_i\}$ можно составить набор полиномов степени u , образующих базис для того же представления L_η , что и параметр порядка ξ . Тогда среди слагаемых $\Phi(\{\eta_i\}_m, \{\xi_j\}_p, \dots)$ есть слагаемое, линейное по компонентам ξ_j и имеющее степень u по компонентам $\{\eta_i\}_m$. При минимизации потенциала $\Phi(\{\eta_i\}_m, \{\xi_j\}_p, \dots)$ по ξ_l получим, что в тех низкосимметричных фазах, в которых некоторые из $z_k \neq 0$, отличны от нуля и ξ_k . Параметры порядка ξ_k , обладающие этим свойством, принято называть несобственными. Из сказанного следует, что несобственные параметры порядка, для которых можно составить наборы полиномов $\{z_k\}_p$, в общем случае с необходимостью присутствуют в разложении $\Delta\rho(x, y, z)$ по базисным функциям неприводимых представлений G_0 .

В качестве иллюстрации рассмотрим теорию фазовых диаграмм твердых растворов хромитов со структурой шпинели, $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$. Твердые растворы тройных оксидов на основе NiCr_2O_4 со структурой шпинели давно стали предметом пристального внимания

теоретиков [37–39]. Это определялось тем, что экспериментальные работы выявили целый ряд особенностей фазовых T - x -диаграмм твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. Во-первых, оба твердых раствора претерпевают ФП с одинаковым изменением симметрии и формы элементарной ячейки, выявляя четыре разные фазы: кубическую, две изоструктурные тетрагональные и орторомбическую. Анализ геометрии структур упорядоченных фаз позволяет установить, что собственный параметр порядка в Cu-Ni - и Fe-Ni -хромитах характеризуется одинаковой симметрией. Из этого следует, что фазовые диаграммы этих веществ должны быть подобны приведенной в книге [4]. T - x -диаграммы $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ не содержат областей распада твердых растворов, поэтому характеристику x в феноменологической теории можно рассматривать, как внешнее условие на термостате. Интересным фактом является то, что на обеих фазовых T - x -диаграммах проявляется и самая низкосимметричная орторомбическая фаза, которую можно ассоциировать с параметром порядка описывающим антиизоструктурные фазы [4].

При переходе из самой высокосимметричной (кубической) фазы в самую низкосимметричную симметрия понижается в шесть раз. В этих системах ФП описываются собственным параметром порядка $\eta(\eta_1, \eta_2)$, группа симметрии которого $L = B6\alpha$ изоморфна группе C_{3V} . Потенциал Ландау Φ , опи-

сывающий ФП в $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$, зависит от (η_1, η_2) , как полином F от двух однородных полиномов $I_1(\eta_1, \eta_2)$ и $I_2(\eta_1, \eta_2)$, составляющих целый рациональный базис инвариантов группы L :

$$\begin{aligned} \Phi(\eta_1, \eta_2) &= F(I_1, I_2), \quad I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2, \\ I_2 &= \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2. \end{aligned} \quad (20)$$

Для того чтобы по классической схеме Ландау построить теорию фазовой диаграммы, на которой есть область стабильности самой низкосимметричной фазы, необходимо опираться на потенциал Ландау шестой степени по компонентам собственного параметра порядка, а для полного анализа фазовой диаграммы необходимо использовать потенциал Ландау не ниже восьмой степени [4]:

$$\begin{aligned} F &= a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + \\ &+ d_{12} I_1 I_2 + d_{112} I_1^2 I_2 + d_{22} I_1 I_2^2 + a_4 I_1^4. \end{aligned} \quad (21)$$

На основе такого потенциала в работах [4, 6, 40] были получены фазовые диаграммы трех принципиально различных типов, схематично изображенные на рис. 7.

В соответствии с основной идеей данной работы следует рассмотреть неравновесный потенциал четвертой степени, зависящий от двухкомпонентного собственного параметра порядка (η_1, η_2) , имеющего симметрию $B6\alpha$, однокомпонентного параметра порядка, образующего базис для инвариантного представления $B6\alpha$, и однокомпонентного несобственного параметра порядка, образующего базис для одномерного неинвариантного представления $B6\alpha$. В силу того что сейчас нас интересуют не конкретные выводы теории, а только лишь демонстрация ее работоспособности, прибегнем к следующему упрощению. Рассмотрим отдельно системы с неравновесным потенциалом четвертой степени, учитывающим как несобственный, так и полностью симметричный параметры порядка. В первом случае (собственный двухкомпонентный параметр порядка $\eta(\eta_1, \eta_2)$ имеет симметрию $B6\alpha$, а несобственный параметр порядка ξ образует базис для одномерного неинвариантного представления $B6\alpha$) неравновесный потенциал четвертой степени имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi(\eta_1, \eta_2, \xi) &= a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + b_1 I_2 + d_1 I_3 + \\ &+ c_1 \xi^2 + c_2 \xi^4 + d_2 I_1 \xi^2, \\ I_1 &= \eta_1^2 + \eta_2^2, \quad I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2, \\ I_3 &= (\eta_2^3 - 3\eta_1^2\eta_2)\xi. \end{aligned} \quad (22)$$

Для второго неравновесного потенциала, учитывающего полностью симметричный параметр порядка φ , получаем

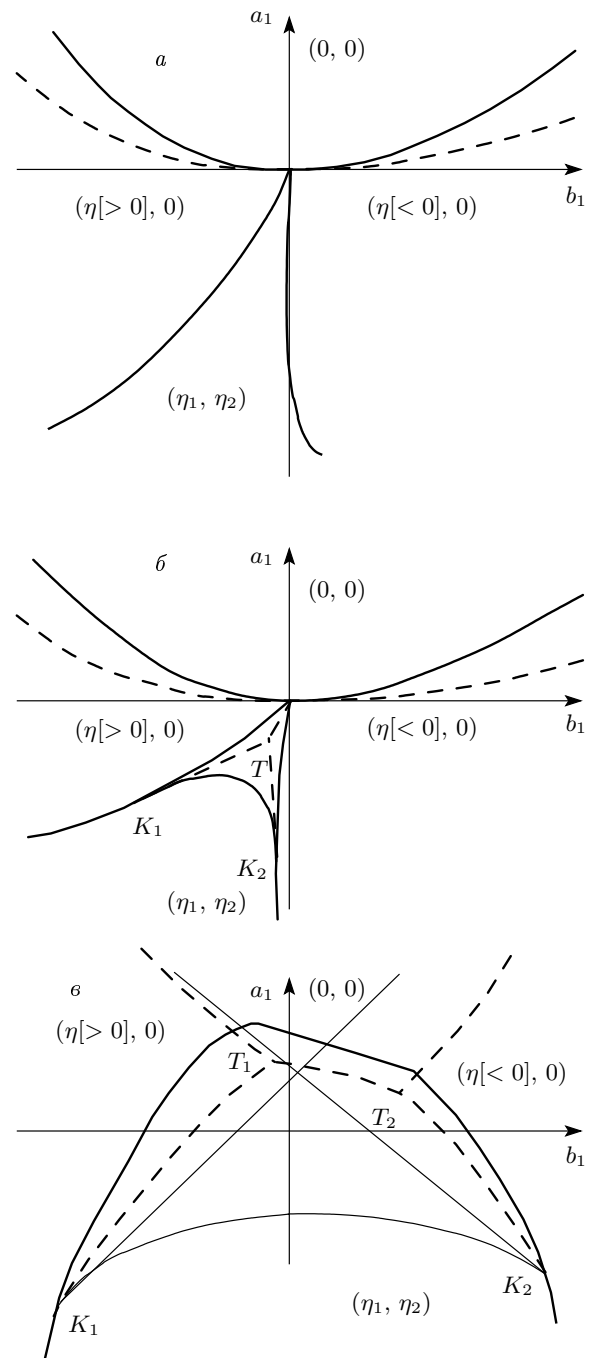


Рис. 7. Схематичное изображение фазовых диаграмм трех различных типов, которые могут быть получены на основе потенциала (21): K_i — критические точки; T_i — трикритические

$$\begin{aligned} \Phi(\eta_1, \eta_2, \varphi) &= a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + b_1 I_2 + \alpha(T - T_0)\varphi + \\ &+ k_2 \varphi^2 + k_3 \varphi^3 + k_4 \varphi^4 + \gamma_{13} \varphi I_1 + \gamma_{23} \varphi I_2 + \gamma_{133} \varphi^2 I_1. \end{aligned} \quad (23)$$

В случае теории структурных ФП, когда параметр

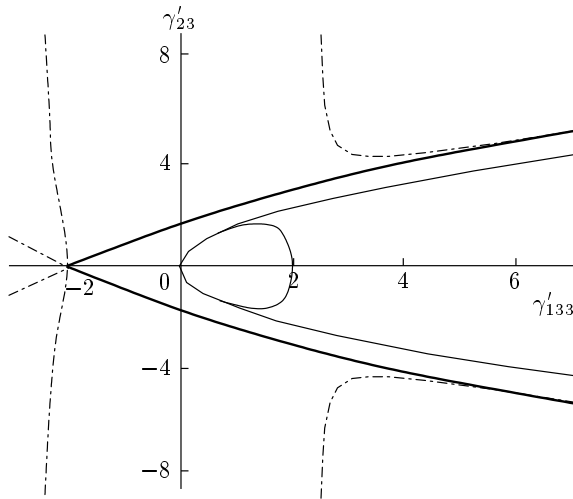


Рис. 8. Фазовая диаграмма на плоскости ($\gamma'_{23} = \gamma_{23}\alpha_2^{-1/4}a_2^{-3/4}$, $\gamma'_{133} = \gamma_{133}\alpha_2^{-1/2}a_2^{-1/2}$). Жирной линией показана область, в которой потенциал (23) ограничен снизу, тонкая линия разделяет области пространства, фазовые диаграммы для которых представлены на рис. 9

ры порядка выражают те или иные смещения частиц в кристалле, важным условием, которое должно быть наложено на коэффициенты потенциала Ландау, является условие ограниченности потенциала снизу (он не должен стремиться к $-\infty$ при бесконечных смещениях). В нашем случае это условие эквивалентно условию ограниченности снизу полинома

$$P_4(\eta_1, \eta_2, \varphi) = a_2 I_1^2 + k_4 \varphi^4 + \gamma_{23} \varphi I_2 + \gamma_{133} I_1 \varphi^2. \quad (24)$$

Не останавливаясь на выяснении вида этого условия в терминах коэффициентов потенциала, подробно описанного в работе [41], приведем только конечный результат, см. рис. 8. На рис. 9 изображены фазовые диаграммы, полученные на основе потенциала (23) для разных областей пространства ($\gamma'_{23}, \gamma'_{133}$), разделенных на рис. 8 тонкой линией. Диаграмма, изображенная на рис. 9а качественно совпадает с диаграммой на рис. 7а.

Поменяв обозначения, рис. 8, очевидно, можно отнести к вопросу об ограниченности снизу полинома (22) (часть полинома (22), содержащая только члены четвертой степени по компонентам параметра порядка, формально совпадает с полиномом (24)). Одно из сечений фазовой диаграммы, соответствующей потенциалу (22), изображено на рис. 10 [41]. Таким образом, упрощенные модельные потенциалы четвертой степени, фактически соответствующие двум многомерным сечениям пространства феноменологических параметров,

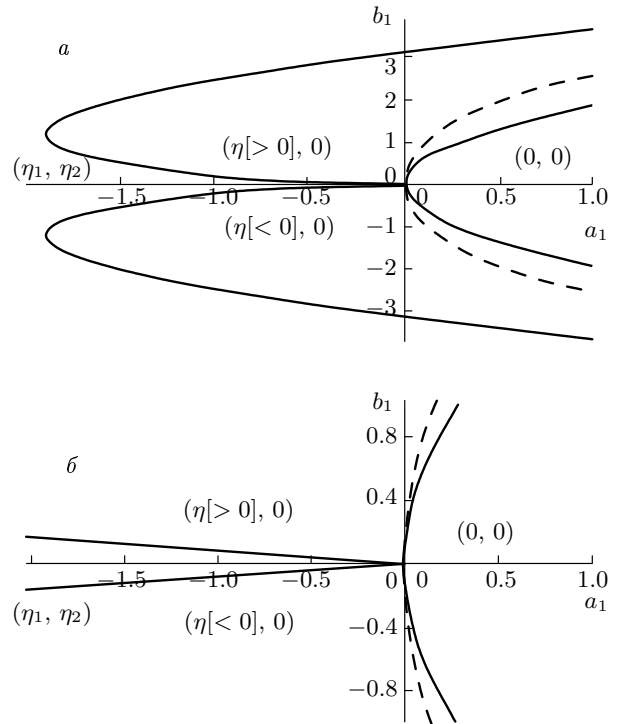


Рис. 9. Фазовые диаграммы в пространстве (a_1, b_1) , полученные на основе потенциала (23) при различных значениях феноменологических параметров

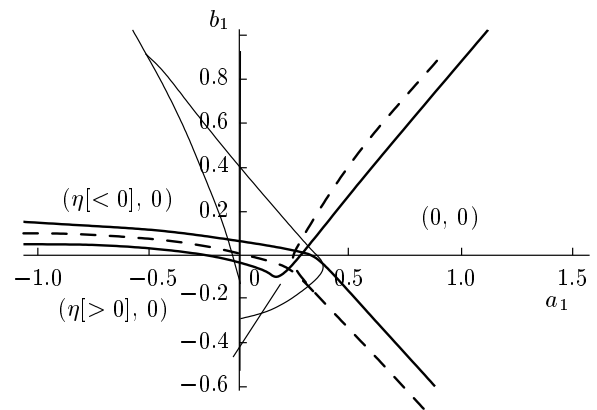


Рис. 10. Фазовая диаграмма в пространстве (a_1, b_1) , полученная на основе потенциала (22)

дают возможность получить два из трех типов диаграмм, предсказываемых теорией, основанной на неравновесном потенциале высокой степени. Это позволяет на основании соображений непрерывности утверждать, что третий тип, являющийся в определенном смысле промежуточным относительно двух уже полученных вариантов фазовой

диаграммы, также может быть получен в системе с полным потенциалом четвертой степени, учитывающим несобственный и полносимметричный параметры порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-16858а). Автор также выражает благодарность Фонду некоммерческих программ «Династия» за присуждение стипендии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Физматлит, Москва (2001).
2. Л. Д. Ландау, *Собрание трудов*, т. I, Наука, Москва (1969).
3. Л. М. Михельсон, Ю. И. Сиротин, *Кристаллография* **14**, 573 (1969).
4. Ю. М. Гуфан, *Структурные фазовые переходы*, Наука, Москва (1982).
5. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов*, Физматлит, Москва (1958).
6. В. П. Сахненко, В. М. Таланов, *ФТТ* **21**, 2435 (1979); **22**, 785 (1980).
7. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience Publ., New York (1963).
8. B. R. Sahu and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **69**, 193101 (2004).
9. Hirotsugu Ogi, Masashi Fukunaga, and Masahiko Hirao, *Phys. Rev. B* **69**, 024104 (2004).
10. D. V. McWhan, R. J. Birgeneau, W. A. Bonner et al., *J. Phys. C* **8**, L81 (1975).
11. P. S. Peercy, I. J. Fritz, and G. A. Samara, *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, 1105 (1975).
12. Hiromoto Uwe and Hiroshi Tokumoto, *Phys. Rev. B* **19**, 3700 (1979).
13. E. F. Skelton, J. L. Feldman, C. Y. Liu, and I. L. Spain, *Phys. Rev. B* **13**, 2605 (1976).
14. О. В. Ковалев, *Таблицы неприводимых представлений пространственных групп*, Наукова Думка, Киев (1961).
15. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики*, Наука, Москва (1975).
16. А. В. Виноградов, В. А. Ломонов, Ю. А. Першин, Н. Л. Сизова, *Кристаллография* **47**, 1105 (2002).
17. K. Brugger, *J. Appl. Phys.* **36**, 759 (1965).
18. G. Arilt and H. Schweppe, *Sol. St. Comm.* **6**, 783 (1968).
19. Ledbetter Hassel, Leisure Robert G., and H. Ogi, *J. Appl. Phys.* **96**, 6201 (2004).
20. А. М. Антоненко, М. Д. Волнянский, А. Ю. Кудзин, *Кристаллография* **24**, 1071 (1979).
21. R. N. Thurston and K. Brugger, *Phys. Rev.* **133**, A1604 (1964).
22. T. G. Worlton and R. A. Beyerlein, *Phys. Rev. B* **12**, 1899 (1975).
23. J. C. Toledano and P. Toledano, *The Landau Theory of Phase Transitions*, World Sci., Singapore, New Jersey, Hong Kong (1986).
24. I. J. Fritz and P. S. Peercy, *Sol. St. Comm.* **16**, 1197 (1975).
25. А. Ю. Гуфан, *Кристаллография* **49**, 515 (2004).
26. А. Ю. Гуфан, М. Б. Стрюков, *Изв. РАН, сер. физ.* **66**, 791 (2002).
27. P. T. Toledano, M. M. Fejer, and B. A. Auld, *Phys. Rev. B* **27**, 5717 (1983).
28. R. M. Hazen, *Amer. Mineralogist* **62**, 528 (1977).
29. Цянь Сюэ-сень, *Физическая механика*, Мир, Москва (1965).
30. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
31. Y. Ohmachi and N. Uchida, *J. Appl. Phys.* **41**, 2307 (1970).
32. R. M. Hazen and C. W. Burnham, *Amer. Mineralogist* **59**, 1166 (1975).
33. R. M. Hazen and L. W. Finger, *Amer. Mineralogist* **68**, 595 (1983).
34. R. G. J. Stern, *Chem. Comm.* **21**, 777 (1966).
35. A. Trister, W. Schranz, and R. Miletich, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 055503 (2002).
36. Ю. М. Гуфан, В. И. Снежков, С. Б. Рошаль, *Фазы Ландау в плотноупакованных структурах*, Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону (1990).
37. M. Katoaka and J. Kanamori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 113 (1972).
38. H. J. Levinstein, M. Robbins, and C. Capio, *Mat. Res. Bull.* **7**, 27 (1972).
39. J. D. Axe and Y. Yamada, *Phys. Rev. B* **24**, 2567 (1981).
40. А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, *Письма ЖЭТФ* **11**, 68 (1970).
41. А. Ю. Гуфан, *Изв. РАН, сер. физ.* **68**, 1652 (2004).