

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P17 85 450

А.М.Балагуров, Н.Попа, Б.Н.Савенко

СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ  
В ФЕРРОДАСТИКЕ  $\text{LiKSO}_4$

Направлено в "physica status solidi"

1985

В последнее время появилось большое число экспериментальных работ, поставленных для выяснения особенностей низкотемпературных фазовых переходов в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$ . В исследованиях <sup>/1+8/</sup>, проведенных самыми различными методами, в области температур от комнатной до 150 К надёжно установлено существование, по крайней мере, двух точек перехода. Первая точка находится между 198 К и 210 К и соответствует переходу из фазы Ш <sup>\*</sup>), в которой кристалл находится при комнатной температуре, в фазу IV; вторая — вблизи 190 К, где происходит переход IV → У. Оба перехода идут с температурным гистерезисом, особенно большим (~50 К) при переходе Ш ↔ IV. Фазы IV и У сегнетоэлектрические <sup>/8,10/</sup>, а фаза У еще и ферроэластическая <sup>/3,4/</sup>. Как следствие, ниже 190 К кристалл разбивается на трансформационные двойники (домены), наблюдавшиеся как в оптических <sup>/7/</sup>, так и в дифракционных экспериментах <sup>/6,11,12/</sup>.

Атомная структура  $\text{LiKSO}_4$  известна только в фазе Ш (пр. гр.  $R\bar{6}_3$  <sup>/II/</sup>), а данные о симметрии фаз IV и У до сих пор противоречивы. Так, в <sup>/6/</sup> предположены  $6mm$  и  $m\bar{m}2$  соответственно для фаз IV и У, а в <sup>/II/</sup> переход IV → У интерпретируется как  $6mm \rightarrow 2$ . Результаты оптических исследований <sup>/8/</sup> противоречат обоим группам  $6mm$  и  $m\bar{m}2$ , и переходы Ш → IV → У в этой работе рассматриваются как  $6 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ . Оптическую активность в  $\text{LiKSO}_4$  искали и в работе <sup>/I/</sup>, но не обнаружили, и для фазы, возникающей ниже 198 К, предположили группу  $3m$ . В недавней нейтронографической работе <sup>/12/</sup> утверждается, что пространственная группа кристалла в фазе IV есть  $P31c$ , а для фазы У предполагается псевдоромбическая симметрия. В этой же работе <sup>/12/</sup> обращается внимание на замедленную кинетику переходов (время установления равновесия — сутки и более), что, возможно, в какой-то степени объясняет противоречивость данных разных экспериментов.

Известно, что доменная структура, образующаяся в ферроэластической фазе, отражает симметрию как пара-, так и феррофазы. Ее геометрия может быть исследована дифракционными методами, позволяющими осуществить сканирование окрестности узлов обратной решетки кристалла. Наиболее удобными методами сканирования сравнительно больших областей обратного пространства являются рентгенометрическая съемка по Вейсенбергу и нейтронная дифрактометрия по методу

<sup>\*</sup>) Обозначения фаз даны по работе <sup>/9/</sup>.



времени пролёта с применением позиционно-чувствительного детектора. Нейтроннографический метод уже успешно применялся в исследованиях доменной структуры различных кристаллов /13,14/, в том числе и для наблюдения доменов в  $\text{LiKSO}_4$  /11/. Однако в случае  $\text{LiKSO}_4$  не удалось дать однозначного ответа на вопрос о симметрии низкотемпературных фаз из-за наличия нескольких возможностей для интерпретации результатов измерений. В настоящей работе проведен симметричный анализ ожидаемых результатов дифракционного эксперимента по наблюдению доменов в  $\text{LiKSO}_4$  для трёх гипотез относительно изменения точечной симметрии кристалла при переходе в фазу  $Y$ :  $6mm \rightarrow mm2$ ,  $6mm \rightarrow 2$  или  $6 \rightarrow 2 \rightarrow I$  (возможность перехода в группу  $3m$  отвергается в большинстве работ). Для анализа использовано предположение о возникновении в ферроэластической фазе "составной обратной решетки" /15/, что связано с сохранением при переходе макроскопической симметрии кристалла /16/. В первом разделе получены основные соотношения, определяющие число и положения компонент для любого узла обратной решетки. Далее анализируются возможные случаи расщепления узлов при фазовом переходе  $IY \rightarrow Y$  в  $\text{LiKSO}_4$ .

Из проведенного рассмотрения следует, что в эксперименте по наблюдению возникающего в фазе  $Y$  расщепления узлов обратной решетки на компоненты возможно практически однозначно установить точечную симметрию исходной и ферроэластической фаз кристалла  $\text{LiKSO}_4$ .

### 1. Составная обратная решетка и ее аналитическое представление

Если переход кристалла из пара- в феррофазу сопровождается разбиением его на домены с  $n$  различными ориентациями, то в обратном пространстве происходит расщепление каждого узла обратной решетки в общем случае также на  $n$  компонент. Из компонент узлов можно составить  $n$  идентичных трансляционных решеток, каждая из которых соответствует какому-то одному домену и имеет симметрию феррофазы. Эту совокупность  $n$  решеток удобно рассматривать как одну и называть "составной решеткой" /15/. Известно, что макросимметрия полидоменного кристалла такая же, как и симметрия парафазы /16/, следовательно, точечная симметрия составной решетки и обратной решетки парафазы кристалла должны быть одинаковы. Сохранение симметрии в этом случае необходимо рассматривать в строгом смысле, т.е. как сохранение не только самих операций симметрии, но и как сохранение ориентации в пространстве соответствующих им элементов симметрии, т.е.

поворотных осей и плоскостей зеркального отражения. Операции симметрии феррофазы образуют точечную группу ( $F$ ), которая является подгруппой точечной группы ( $P$ ) парафазы. Некоторые из ( $F$ )-элементов симметрии могут изменить свою ориентацию, остальные же сохраняются при переходе в строгом смысле и образуют ( $I$ )-группу, являющуюся подгруппой как ( $P$ )-, так и ( $F$ )-групп.

Операции ( $I$ )-группы действуют в пределах одного домена, а операции ( $P$ )-группы, не вошедшие в ( $I$ )-группу, связывают домены друг с другом и в общем случае не образуют группу. Обозначим  $m_P$ ,  $m_F$  и  $m_I$  порядки групп ( $P$ ), ( $F$ ) и ( $I$ ) соответственно. Тогда число связывающих домены операций есть  $m_P - m_I$ , но только

$$n = m_P / m_I \geq m_P / m_F \quad (I)$$

из них дают неэквивалентные домены. Действительно, если  $\hat{S}_I$  - элемент ( $I$ )-группы, а  $\hat{S}_E$  - междоменная операция, то  $\hat{S}'_E = \hat{S}_I \cdot \hat{S}_E$  также междоменная операция, но она дает домен, эквивалентный полученному по операции  $\hat{S}_E$ , т.к. домены инвариантны относительно операций ( $I$ )-группы.

Покажем, как условие сохранения симметрии парафазы можно применить для нахождения расщепления данного узла обратной решетки. Если обозначить оси элементарной ячейки кристалла в прямом и обратном пространстве через ( $\vec{a}_i$ ) и ( $\vec{b}_i$ ), то любой элемент  $\hat{S}_N$  точечной группы ( $P$ ) можно записать в виде:

$$\hat{S}_N = \sum_m \sum_l S_{Nml} \vec{b}_l \vec{a}_m, \quad (2)$$

где  $S_{Nml}$  - целые числа (0,  $\pm 1$ ), а символ  $\vec{b}_l \vec{a}_m$  - диадный оператор /17/,  $N = 1, 2, \dots, m_P$ .

Для любого вектора решетки

$$\vec{H}_1 = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3, \quad (3)$$

где  $h_i$  - индексы Миллера, эквивалентные с точки зрения симметрии решетки, векторы получаются с помощью соотношений:

$$\vec{H}_N = \hat{S}_N \cdot \vec{H}_1 = \sum H_{Ne} \vec{b}_e; \quad H_{Ne} = \sum h_m S_{Nme}. \quad (4)$$

При фазовом переходе, рассматриваемом в каком-то одном "исходном" домене, происходит трансформация (малая) системы координат ( $\vec{a}_i$ ) в систему ( $\vec{A}_i$ ) и, соответственно, системы ( $\vec{b}_i$ ) в ( $\vec{B}_i$ ), являющейся обратной по отношению к системе ( $\vec{A}_i$ ). Векторы  $\vec{H}_N$ , которые до перехода в подрешетке исходного домена были эквивалентны вектору  $\vec{H}_1$ , записываются теперь в виде

$$\vec{H}'_N = \sum H_{Ne} \vec{B}_e. \quad (5)$$

Принимая во внимание малость деформации исходной системы координат, можно записать

$$\vec{b}_k = \sum (\delta_{ek} + \alpha_{ek}) \vec{b}_{k0}, \quad (6)$$

где  $\delta_{ek}$  - символ Кронекера, а  $|\alpha_{ek}| \ll 1$  и, таким образом,

$$\vec{H}'_N = \sum X_{Nk} \vec{b}_k; \quad X_{Nk} = \sum H_{Ne} (\delta_{ek} + \alpha_{ek}). \quad (7)$$

Если теперь подействовать оператором  $\hat{S}_N^{-1}$  на векторы  $\vec{H}'_N$ , то получатся векторы

$$\vec{H}^*_N = \hat{S}_N^{-1} \cdot \vec{H}'_N = \sum Y_{Nj} \vec{b}_j; \quad Y_{Nj} = \sum X_{Nk} S_{N^{-1}kj}, \quad (8)$$

концы которых расположены в окрестности конца вектора  $\vec{H}^*_1$ , и которые, следовательно, представляют компоненты расщепленного узла  $\vec{H}^*_1$  (если  $\hat{S}_N$  - операция не из (I)-группы). Подставляя в (8) соотношения (7) и (4), получим окончательно искомое расщепление узла  $\vec{H}^*_1$  в виде совокупности векторов:

$$\vec{H}^*_N = \sum Y_{Nj} \vec{b}_j; \quad Y_{Nj} = h_j + \sum_m h_m \left( \sum_l \sum_l S_{Nml} \alpha_{li} S_{N^{-1}ij} \right). \quad (9)$$

Здесь индекс  $N$  пробегает  $n = m_F / m_I$  значений, т.е. учитываются единичная операция и все междоменные операции, дающие неэквивалентные домены.

Матричные элементы  $\alpha_{ij}$  зависят от некоторого числа параметров, описывающих изменение элементарной ячейки кристалла при переходе из пара- в феррофазу. Эти параметры можно разделить по трем типам изменений: вращение всей элементарной ячейки, изменение длин осей, изменение величины межосевых углов. В самом общем случае может быть по три параметра каждого типа, если происходит переход с понижением симметрии до триклинной. Но некоторые из них могут равняться нулю, а некоторые - быть связанными друг с другом. При рассмотрении конкретного фазового перехода надо учитывать ещё, что преобразуемую элементарную ячейку зачастую удобно выбрать не стандартной для кристаллографической системы парафазы, а такой, чтобы изменение её симметрии было минимально. В этом случае индексы Миллера  $H_{N1}$ ,  $H_{N2}$ ,  $H_{N3}$  (формула (4)) компонентов расщепленного узла  $\vec{H}^*_N$  также должны быть преобразованы в индексы нестандартной ячейки.

## 2. Домены в $LiKSO_4$

Применим теперь полученные соотношения к нахождению расщепления узлов обратной решетки  $LiKSO_4$  при переходе  $6mm \rightarrow f$ , который включает (по изменению симметрии) все другие возможные переходы.

Точечная группа  $6mm$  может быть записана как произведение двух циклических групп  $(\hat{6})$  и  $(\hat{2}')$  /17/, чьи генераторы (в диадном представлении) есть:

$$\hat{6} = \frac{1}{2} (\hat{I} + \vec{u} \vec{u}) - \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{I} \times \vec{u} \quad (10a)$$

$$\hat{2}' = \hat{I} - 2 \vec{u}' \vec{u}' \quad (10b)$$

Здесь  $\hat{I} = \sum \vec{b}_i \vec{a}_i$  - единичный элемент,  $\vec{u}$  - единичный вектор вдоль оси шестого порядка,  $\vec{u}'$  - единичный вектор вдоль одной из осей второго порядка ( $\vec{u} \cdot \vec{u}' = 0$ ). Полагая  $\vec{u} = \vec{a}_3 / a_3$  и  $\vec{u}' = \vec{a}_1 / a_1$ , получим из (10):

$$\hat{6} = \vec{b}_1 \vec{a}_1 + \vec{b}_2 \vec{a}_2 - \vec{b}_2 \vec{a}_1 + \vec{b}_3 \vec{a}_3 \quad (11a)$$

$$\hat{2}' = -\vec{b}_1 \vec{a}_1 + \vec{b}_2 \vec{a}_2 + \vec{b}_2 \vec{a}_1 + \vec{b}_3 \vec{a}_3 \quad (11b)$$

Все двенадцать элементов группы (P) могут быть легко получены из (11) последовательным перемножением.

Для рассмотрения перехода в триклинную (ромбическую или моноклинную) решетку удобно исходить из ромбической ячейки исходной фазы, образованной векторами (рис. I).

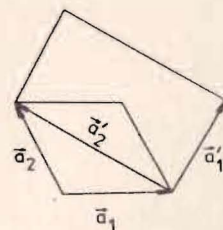


Рис. I. Связь обычной гексагональной ячейки ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ) с ромбической ячейкой ( $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2$ ), которая рассматривается при переходе кристалла из (P)- в (F)-фазу.

$$\vec{a}'_1 = \vec{a}_1 + \vec{a}_2; \quad \vec{a}'_2 = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2; \quad \vec{a}'_3 = \vec{a}_3 \quad (12)$$

где  $\vec{a}_i$  - векторы гексагональной решетки. Обозначим через  $\varepsilon_i = \Delta a'_i / a'_i$  - относительное изменение длин  $\vec{a}'_i$ , через  $\omega_i$  - малое вращение ячейки как целого вокруг  $i$ -й оси, и через  $2\chi_i$  - малое изменение угла между осями, противо-

ложного  $\vec{a}'_i$ . Векторы новой системы  $\vec{A}'_i$  могут быть записаны теперь через векторы старой системы  $\vec{a}'_i$  и введенные параметры следующим образом (рис. 2а, б)

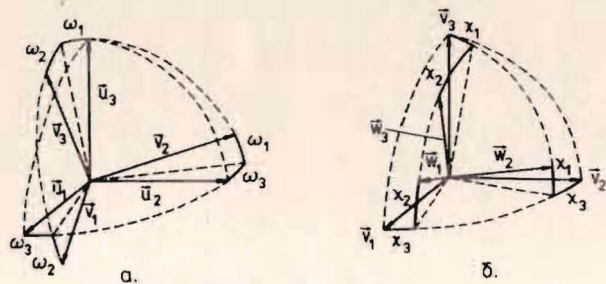


Рис. 2. Изменение направлений осей элементарной ячейки при а) вращении ячейки как целого, б) при изменении углов между осями ( $\vec{u}_i = \vec{a}'_i / a'_i$ ;  $\vec{w}_i = \vec{A}'_i / A'_i$ ).

$$\begin{aligned} \vec{A}'_1 &= (1+\varepsilon_1) \vec{a}'_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} (\chi_3 + \omega_3) \vec{a}'_2 + \frac{a}{c} (\chi_2 - \omega_2) \vec{a}'_3 \\ \vec{A}'_2 &= \sqrt{3} (\chi_3 - \omega_3) \vec{a}'_1 + (1+\varepsilon_2) \vec{a}'_2 + \sqrt{3} \frac{a}{c} (\chi_1 + \omega_1) \vec{a}'_3 \\ \vec{A}'_3 &= \frac{c}{a} (\chi_2 + \omega_2) \vec{a}'_1 + \frac{c}{a\sqrt{3}} (\chi_1 - \omega_1) \vec{a}'_2 + (1+\varepsilon_3) \vec{a}'_3, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ ;  $c = |\vec{a}_3|$ .

Принимая во внимание (12), получаем матрицу ( $\alpha$ ) преобразования (6):

$$(\alpha) = \begin{pmatrix} -\frac{\xi}{2} + 2\sigma_3 - \psi_3 & -\eta - \sigma_3 + 2\psi_3 & \rho^2(-\sigma_2 - \psi_2 + \frac{\sigma_1}{3} - \frac{\psi_1}{3}) \\ -\eta + \sigma_3 - 2\psi_3 & -\frac{\xi}{2} - 2\sigma_3 + \psi_3 & \rho^2(-\sigma_2 - \psi_2 - \frac{\sigma_1}{3} + \frac{\psi_1}{3}) \\ -\sigma_2 + \psi_2 + \sigma_1 + \psi_1 & -\sigma_2 + \psi_2 - \sigma_1 - \psi_1 & -\varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (14)$$

Здесь использованы обозначения:

$$\begin{aligned} \xi &= (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2 & \eta &= (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/2 & \rho &= \sqrt{2} c/a \\ \psi_1 &= \sqrt{3} a \omega_1 / (2c) & \psi_2 &= a \omega_2 / (2c) & \psi_3 &= \omega_3 / \sqrt{3} \\ \sigma_1 &= \sqrt{3} a \chi_1 / (2c) & \sigma_2 &= a \chi_2 / (2c) & \sigma_3 &= \chi_3 / \sqrt{3}. \end{aligned} \quad (15)$$

Теперь с помощью (9) можно вычислить положения компонентов расщепленного узла. Эти двенадцать компонентов удобно сгруппировать в пары следующим образом: A = (1,4), B = (2,5), C = (3,6), D = (7,10), E = (8,11), F = (9,12). Вектор компонента любого узла обратной решетки запишем теперь как

$$\vec{H}_{N\pm}^* = \vec{H}_1 + h_3 \alpha_{33} \vec{b}_3 + \vec{R}_N \pm h_3 \vec{U}_N \pm V_N \vec{b}_3, \quad (16)$$

где N здесь пробегает значения A, B, ..., F, а + или - соответствуют первому или второму члену пары. Векторы  $\vec{R}_N$ ,  $\vec{U}_N$  и скаляры  $V_N$  есть:

$$\begin{aligned} \vec{R}_A &= (h_1 \alpha_{11} + h_2 \alpha_{21}) \vec{b}_1 + (h_1 \alpha_{12} + h_2 \alpha_{22}) \vec{b}_2 \\ \vec{R}_B &= [h_1(\alpha_{12} - \alpha_{22}) - h_2 \alpha_{12}] \vec{b}_1 + [h_1(\alpha_{11} - \alpha_{21} + \alpha_{12} - \alpha_{22}) + h_2(\alpha_{11} + \alpha_{12})] \vec{b}_2 \\ \vec{R}_C &= [h_1(\alpha_{21} + \alpha_{22}) - h_2(\alpha_{11} - \alpha_{21} + \alpha_{12} - \alpha_{22})] \vec{b}_1 + [-h_1 \alpha_{21} + h_2(\alpha_{11} - \alpha_{21})] \vec{b}_2 \\ \vec{R}_D &= [h_1(\alpha_{11} - \alpha_{21}) - h_2 \alpha_{21}] \vec{b}_1 + [-h_1(\alpha_{11} - \alpha_{21} + \alpha_{12} - \alpha_{22}) + h_2(\alpha_{21} + \alpha_{22})] \vec{b}_2 \\ \vec{R}_E &= (h_1 \alpha_{22} + h_2 \alpha_{12}) \vec{b}_1 + (h_1 \alpha_{21} + h_2 \alpha_{11}) \vec{b}_2 \\ \vec{R}_F &= [h_1(\alpha_{11} + \alpha_{12}) + h_2(\alpha_{11} - \alpha_{21} + \alpha_{12} - \alpha_{22})] \vec{b}_1 + [-h_1 \alpha_{12} - h_2(\alpha_{12} - \alpha_{22})] \vec{b}_2 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \vec{U}_A &= \alpha_{31} \vec{b}_1 + \alpha_{32} \vec{b}_2 & \vec{U}_D &= -\alpha_{31} \vec{b}_1 + (\alpha_{31} + \alpha_{32}) \vec{b}_2 \\ \vec{U}_B &= -\alpha_{32} \vec{b}_1 + (\alpha_{31} + \alpha_{32}) \vec{b}_2 & \vec{U}_E &= \alpha_{32} \vec{b}_1 + \alpha_{31} \vec{b}_2 \\ \vec{U}_C &= -(\alpha_{31} + \alpha_{32}) \vec{b}_1 + \alpha_{31} \vec{b}_2 & \vec{U}_F &= (\alpha_{31} + \alpha_{32}) \vec{b}_1 - \alpha_{32} \vec{b}_2 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} V_A &= h_1 \alpha_{13} + h_2 \alpha_{23} & V_D &= -h_1(\alpha_{13} - \alpha_{23}) + h_2 \alpha_{23} \\ V_B &= h_1(\alpha_{13} - \alpha_{23}) + h_2 \alpha_{13} & V_E &= h_1 \alpha_{23} + h_2 \alpha_{13} \\ V_C &= -h_1 \alpha_{23} + h_2(\alpha_{13} - \alpha_{23}) & V_F &= h_1 \alpha_{13} + h_2(\alpha_{13} - \alpha_{23}) \end{aligned} \quad (19)$$

В таблице выписаны элементы симметрии  $\hat{S}_i$ , дающие расщепление при переходе  $6mm \rightarrow I$  и индексы Миллера  $H_1, H_2, H_3$ , связанные с узлами решетки в (P) и (F) фазах.

Таблица

i	$\hat{S}_i$	(P)			(F)		
		$H_1$	$H_2$	$H_3$	$H_1$	$H_2$	$H_3$
1	$\hat{I}$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_1+h_2$	$-h_1+h_2$	$h_3$
2	$\hat{C}_2$	$h_1+h_2$	$-h_1$	$h_3$	$h_2$	$-2h_1-h_2$	$h_3$
3	$\hat{C}_2^2$	$h_2$	$-h_1-h_2$	$h_3$	$-h_1$	$-h_1-2h_2$	$h_3$
4	$\hat{C}_3$	$-h_1$	$-h_2$	$h_3$	$-h_1-h_2$	$h_1-h_2$	$h_3$
5	$\hat{C}_3^2$	$-h_1-h_2$	$h_1$	$h_3$	$-h_2$	$2h_1+h_2$	$h_3$
6	$\hat{C}_6$	$-h_2$	$h_1+h_2$	$h_3$	$h_1$	$h_1+2h_2$	$h_3$
7	$\hat{\sigma}_v$	$-h_1$	$h_1+h_2$	$h_3$	$h_2$	$2h_1+h_2$	$h_3$
8	$\hat{C}_2 \cdot \hat{\sigma}_v'$	$h_2$	$h_1$	$h_3$	$h_1+h_2$	$h_1-h_2$	$h_3$
9	$\hat{C}_2^2 \cdot \hat{\sigma}_v'$	$h_1+h_2$	$-h_2$	$h_3$	$h_1$	$-h_1-2h_2$	$h_3$
10	$\hat{C}_3 \cdot \hat{\sigma}_v'$	$h_1$	$-h_1-h_2$	$h_3$	$-h_2$	$-2h_1-h_2$	$h_3$
11	$\hat{C}_3^2 \cdot \hat{\sigma}_v'$	$-h_2$	$-h_1$	$h_3$	$-h_1-h_2$	$-h_1+h_2$	$h_3$
12	$\hat{C}_6 \cdot \hat{\sigma}_v'$	$-h_1-h_2$	$h_2$	$h_3$	$-h_1$	$h_1+2h_2$	$h_3$

Центры тяжести пар A, B, ..., F, которые удобно обозначить той же буквой, даются векторами  $\vec{H}_1 + h_3 \alpha_{33} \vec{b}_3 + \vec{R}_N$ . Эти шесть точек обладают особыми свойствами. Они компланарны и могут быть сгруппированы в два равносторонних треугольника ABC и DEF со сторонами

$$AB = DE = \sqrt{3} b_1 (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2)^{1/2} (\eta^2 + 3\sigma_3^2)^{1/2} \quad (20)$$

Центры тяжести треугольников лежат на конце векторов ("+" для ABC и "-" для DEF)

$$\vec{G}_{\pm} = \vec{H}_1 - h_3 \epsilon_3 \vec{b}_3 + [(\frac{2}{3} \pm \chi_3) h_1 \mp 2\chi_3 h_2] \vec{b}_1 + [\pm 2\chi_3 h_1 - (\frac{2}{3} \mp \chi_3) h_2] \vec{b}_2 \quad (21)$$

Эти две точки симметричны относительно плоскости, проходящей через  $\vec{H}_1$  и  $\vec{b}_3$ , расстояние между ними

$$|\Delta \vec{G}| = 2\sqrt{3} b_1 (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2)^{1/2} |\chi_3| \quad (22)$$

Вектор общего центра тяжести треугольников

$$\vec{G} = \vec{H}_1 - h_3 \epsilon_3 \vec{b}_3 - \xi (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2) \quad (23)$$

Для векторов  $\vec{H}_1$ , расположенных в плоскостях зеркального отражения фазы (P), и компоненты узла и сами треугольники симметричны относительно этих плоскостей. Для  $\sigma_3 = 0$  и  $\sigma_3 = \pm \eta$  появляются ещё два свойства: одна из сторон треугольника перпендикулярна зеркальной плоскости, если  $\vec{H}_1$  лежит в этой плоскости; треугольники совмещаются, если  $\chi_3 = 0$  для любого  $\vec{H}_1$ .

Векторы  $\pm \vec{U}_N$  лежат в плоскости двух треугольников и дают дополнительное расщепление точек A, B, ..., F, только для  $h_3 \neq 0$ ,  $\omega_1 \neq \chi_1$ ,  $\omega_2 \neq \chi_2$ . Последние два условия означают, что плоскость ( $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2$ ) изменяет свою ориентацию. Эти векторы имеют одинаковую длину

$$|\vec{U}_N|^2 = \alpha_{31}^2 + \alpha_{32}^2 + \alpha_{31} \alpha_{32} \quad (24)$$

и образуют два пучка ( $\pm (\vec{U}_A, \vec{U}_B, \vec{U}_C)$  и  $\pm (\vec{U}_D, \vec{U}_E, \vec{U}_F)$ ), симметричные относительно зеркальной плоскости. В каждом пучке соседние векторы образуют угол  $60^\circ$ . Если пучки идентичны, то все векторы лежат в зеркальной плоскости.

Величины  $\pm \sqrt{V_N}$  дают дополнительное расщепление вдоль  $\vec{b}_3$  только для  $h_1, h_2 \neq 0$ ,  $\omega_1 \neq \chi_1$  и  $\omega_2 \neq \chi_2$ . Последние два условия означают, что ось  $\vec{a}'_3$  изменяет свою ориентацию. В противном случае все компоненты лежат в плоскости (0, 0,  $h_3(1 - \epsilon_3)$ ).

Проведем теперь анализ трех существующих гипотез относительно изменения точечной симметрии при переходе в фазу  $\gamma$  в  $LiKS0_4$ :

а)  $6mm \rightarrow mm2$ , б)  $6mm \rightarrow 2$  и в)  $6 \rightarrow 2 \rightarrow I$ .

Для случаев а) и б)  $\chi_1 = \chi_2 = 0$ , и, следовательно, если ось  $\vec{a}'_3$  изменяет свою ориентацию, то одновременно изменяется ориентация плоскости ( $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2$ ), и как  $\vec{U}_N$ , так и  $\sqrt{V_N} \vec{b}_3$  векторы отличны от нуля. Внутридоменная точечная группа (I) есть  $\bar{4}$ , и расщепление произойдет так, как рассмотрено выше, т.е. на двенадцать компонент в общем случае. Если же  $\vec{a}'_3$  сохраняет своё направление ( $\omega_1 = \omega_2 = 0$ ), то ориентация плоскости ( $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2$ ) также неизменна, и группа (I) есть  $2$  при  $\chi_3 \neq 0$ , или  $mm2$  при  $\chi_3 = 0$ , для случая а), и  $2$  при любом  $\chi_3$  для случая б). Таким образом, может быть расщепление на шесть или три компоненты каждого узла в случае а) и шесть компонент в случае б). Если векторы  $\vec{U}_N$  и  $\sqrt{V_N} \vec{b}_3$  равны нулю, то компоненты совпадают с точками A, B, ..., F. Возможность различить

случаи а) и б) не зависит от поведения вектора  $\vec{a}_3'$  и определяется ориентацией треугольников ABC и DEF относительно вектора  $h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2$ , если этот вектор лежит в зеркальной плоскости. Для случая а) ( $\chi_3 = 0$ ) одна сторона треугольников перпендикулярна этому вектору. Для б) — в общем случае это не так, кроме ситуации, когда  $\chi_3 = \pm\sqrt{3}\eta$ . Если же  $\chi_3 = \pm\sqrt{3}\eta$ , то нельзя различить случаи а) и б) исходя только из геометрии доменной структуры.

Переход  $6 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  можно рассматривать как  $6 \rightarrow 1$ , что следует из принципа суперпозиции. В этом случае группа (P) состоит только из шести элементов (первые шесть элементов таблицы), т.е., в общем случае должно наблюдаться шесть компонент расщеплённого узла и только один треугольник ABC. Всё предыдущее рассмотрение симметрии компонент теперь несправедливо, т.к. компоненты 7, 8, ... 12 не существуют. Так как симметрия фазы (F) триклинная, то  $\chi_1, \chi_2 \neq 0$ , и или ось  $\vec{a}_3'$  или плоскость ( $\vec{a}_1', \vec{a}_2'$ ), или обе вместе меняют свою ориентацию при переходе, и, следовательно, в случае в) векторы  $\vec{U}_N$  или  $V_N\vec{b}_3$ , или оба вместе не равны нулю.

Из проведенного рассмотрения следует, что переход принадлежит к случаям а) или б), если все векторы в группах  $\vec{U}_N$  и  $V_N\vec{b}_3$  нулевые. Если вектора  $\vec{U}_N$  нулевые, но  $V_N\vec{b}_3$  не равны нулю, или наоборот, то переход, несомненно, принадлежит случаю в). Если же  $\vec{U}_N$  и  $V_N\vec{b}_3$  не равны нулю, то переход может принадлежать а), б) или в) случаям. При этом различить случаи в) и а), б) менее просто, но в принципе возможно, если принять во внимание, что для а) и б) число компонент всегда больше шести, а для в) меньше или равно шести (две или более компонент могут совпадать по случайным причинам). Векторы  $\vec{U}_N$  и  $V_N\vec{b}_3$  можно определить независимо друг от друга. Действительно, для узлов (0, 0,  $h_3$ ) расщепление определяется только векторами  $\vec{U}_N$ , а для узлов ( $h_1, h_2, 0$ ) их вклад равен нулю.

На рис. 3 представлены некоторые возможные расщепления для трёх случаев а), б) и в). Рис. 3 имеет только иллюстративный смысл, т.к. величины параметров, по которым рассчитывалось расщепление, были выбраны случайным образом.

Рассмотрение реальных экспериментальных результатов может затрудняться различными обстоятельствами. Например, некоторые типы доменов могут занимать только очень маленький объём в образце или совсем отсутствовать. Недостаточная разрешающая способность экспериментальной установки или большая мозаичность образца могут сделать

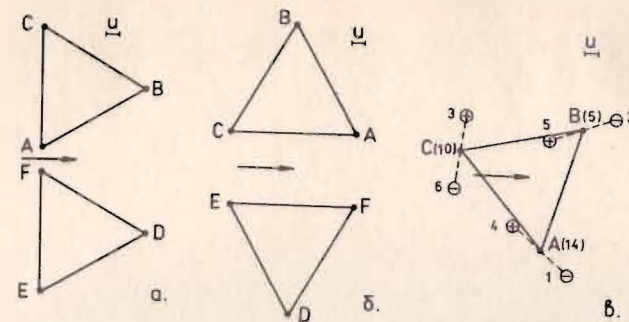


Рис. 3. Некоторые возможные расщепления:

- а) узел (100), переход  $6mm \rightarrow mm2$ , параметры  $\xi = 0, \eta = 5, \psi_3 = 3$ , остальные равны нулю;
- б) узел (100), переход  $6mm \rightarrow 2$ , параметры  $\xi = \eta = 0, \psi_3 = \sigma_3 = 3$ , остальные равны нулю;
- в) узел (101), переход  $6 \rightarrow 1$ , параметры  $\xi = 0, \eta = 4, \psi_1 = 2, \psi_2 = 1,5, \psi_3 = 0, \sigma_1 = 0,5, \sigma_2 = 1, \sigma_3 = 2, \xi = 2,2$ , + или - означает  $\pm V$  (см. текст), величина  $V$  указана в скобках, цифры означают номера компонент. Стрелка означает проекцию конца вектора  $h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$  на плоскость рисунка, величины параметров приведены в единицах, представленных отрезком  $u$ .

неразрешенными отдельные компоненты. Поскольку мозаичность приводит к размыву узла по сферической поверхности с радиусом  $|\vec{H}^*|$ , то компоненты, лежащие на поверхности, перпендикулярной  $\vec{H}$ , могут слиться. Возможно, что именно по этой причине не видны отдельные компоненты на рис. 4 (левая сторона) из работы /6/. Однозначная интерпретация данных по расщеплению узлов решетки  $LiKSO_4$ , представленных в работе /11/, также затруднительна из-за недостаточного разрешения компонент. Для успешного применения изложенного в настоящей работе метода желательно, улучшив разрешающую способность, провести измерение расщепления по крайней мере нескольких узлов обратной решетки  $LiKSO_4$ . Работа в этом направлении нами ведётся.

Авторы благодарны Л.А.Шувалову за интерес к работе и полезные обсуждения.

### Литература

1. Bansal M.L. et al. Solid St.Comm. 1980, 36, p.1047.
2. Sharma D.P. Pramana, 1979, 13, p. 223.
3. Brezowski T., Krajewski T., Mroz B. Ferroelectrics, 1981, 33, p. 9.
4. Mroz B. et al. Ferroelectrics, 1981, 36, p. 379.
5. Holuj F., Drosowski M., Ferroelectrics, 1981, 36, p. 379.
6. Tomaszewski P.E., Lukaszewicz K. Phase Transitions, 1983, 4, p.37.
7. Cach R. et al. Ferroelectrics, 1984, 53, p. 337.
8. Ivanov N. Ferroelectrics, 1985, 62, p. 431
9. Bansal M.L. et al. Pramana, 1983, 20, p. 183.
10. Fujimoto S. et al. J.Phys., D: Appl. Phys., 1984, 17, p. L35.
11. Balagurov A.M. et al., phys. stat. sol. (a), 1984, 83, p.K117.
12. Bhakay-Tamhane S., Sequeira A., Chidambaram R. HMI, B411, Berlin, 1984, p.163.
13. Balagurov A.M. et al., Ferroelectrics, 1983, 48, p. 163.
14. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, I4-84-69, Дубна, 1984.
15. Parry G.S. Acta Cryst., 1962, 15, p. 596.
16. Shuvalov L.A. J.Phys.Soc.Japan, 1969, 28 (Suppl.), p.38.
17. Zachriassen W.H. Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, J.Wiley, New York, 1945.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 июня 1984 года

Балагуров А.М., Попа Н., Савенко Б.Н. P17-85-450  
Симметричный анализ низкотемпературной  
доменной структуры в ферроэластике  $\text{LiKSO}_4$

На основе принципа сохранения макроскопической симметрии при фазовом переходе проведен анализ доменной структуры, возникающей в ферроэластических кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  при  $T \lesssim 190$  К. Рассмотрены случаи переходов из кристаллографических классов  $6mm$  или  $6$  в классы  $mm2$ ,  $2$  и  $1$ . Показано, что в эксперименте по наблюдению расщепления узлов обратной решетки  $\text{LiKSO}_4$  на компоненты возможно практически однозначно установить точечную симметрию исходной и ферроэластической фаз кристалла.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод Т.Ф.Дроздовой

Balagurov A.M., Popa N.C., Savenko B.N. P17-85-450  
Symmetry Analysis of Low Temperature  
Domain Structure in Ferroelastic  $\text{LiKSO}_4$

The domain structure appearing in ferroelastic  $\text{LiKSO}_4$  at  $T \lesssim 190$  K has been analysed starting from the principle of macroscopic symmetry conservation. The transitions from the point groups  $6mm$  or  $6$  into  $mm2$ ,  $2$  or  $1$  are considered in detail. It is shown that by the measurement of the split of reciprocal lattice node it is possible to determine the point group of the para- and ferroelastic phase in  $\text{LiKSO}_4$ .

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985