

Д-40

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

ДЖАВАНОВ НАМИК АЛИ ДЖАВАН ОҒЛИ

МОДЕЛИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СУПЕРИОННЫХ
ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

(01.04.02 - теоретическая и математическая физика)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ДУБНА - 1990

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики
Объединенного института ядерных исследований

Научные руководители:

доктор физико-математических наук

Н. М. Плетин

кандидат физико-математических наук

К. А. Рустамов

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук

И. В. Стасик

доктор физико-математических наук

В. В. Зубкус

Ведущее научно-исследовательское учреждение:

Институт Кристаллографии АН СССР, Москва

Защита диссертации состоится - 19 - декабря 1990 г.
в 15 час. на заседании Специализированного совета К 047.01.01 при
Лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных
исследований, г. Дубна, Московской области, ЛФ ОИЯИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЛФ ОИЯИ.

Автореферат разослан - 12 - ноября 1990 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета

А. В. Дорохов
А. В. Дорохов

Актуальность тем. Суперионные проводники (СП), которые называют также твердыми электролитами, обладают рядом уникальных свойств. Отличительной чертой СП является аномально высокая ионная проводимость. СП обладают своеобразными гибридными свойствами - проводимостью жидкого расплава и раствора и механической прочностью и упругостью твердого тела. Это состояние вещества, в котором одни атомы имеют подвижность такую же, как в жидкости, а другие сохраняют регулярное положение в кристалле. Эта двойственность - "жидкость-твердое тело" - представляет интерес как с позиций фундаментальных проблем физики, так и в связи с чисто прикладными вопросами. СП в последние годы нашли значительные и перспективные применения. Это стимулировало их исследование. Особый интерес как в научном, так и в прикладном отношении представляет эффект скачкообразного изменения ионной проводимости.

Особый интерес представляют СП с протонной проводимостью, которые представлены широким классом веществ. Интерес к исследованию протонных проводников объясняется фундаментальной проблемой роли протонного транспорта в различных физических, физико-химических и биологических процессах, а также - широким практическим применением твердых электролитов в различных электро-химических устройствах, водородной энергетике.

В работах /1,2/ открыты новые семейства протонных проводников с общей химической формулой $MeXAO_4$ и $Me_2X(AO_4)_2$ ($Me = Cs, Rb, K, NH_4$; $X = H, D; A = S, Se$). Эти кристаллы являются сегнетоэластическими, а некоторые из них при более низких температурах - сегнетоэлектриками. Особый интерес вызывает то обстоятельство, что при суперионном фазовом переходе (СП) происходит принципиальное изменение системы

Объединенный институт
ядерных исследований

родородных связей. В перечисленных выше кристаллах фазовый переход (ФП) в суперионную фазу характеризуется скачком проводимости, который сопровождается спонтанной деформацией. Переход происходит на границе зоны Бриллюэна (ЗБ).

Исходя из вышесказанного, представляется актуальным проведение теоретических исследований ФП в суперионных кристаллах для объяснения и понимания природы этого явления.

Цель работы. Целью диссертационной работы является разработка моделей и построение теории СФП в кристаллах семейства MeXAO_4 и семейства $\text{Me}_3\text{X}(\text{AO}_4)_2$.

Научная новизна работы.

В рамках единого подхода впервые описан ФП в протонных суперионных проводниках семейств MeXAO_4 и $\text{Me}_3\text{X}(\text{AO}_4)_2$. Анализ ФП в этих кристаллах на границе ЗБ показывает, что не все протонные позиции охвачены переходом. Возникают так называемые серые позиции. В работе для решения проблемы серых позиций рассматривается ФП, который идет по двум волновым векторам (на границе и в центре ЗБ). В рамках данного положения проведен симметричный анализ. Однозначно определены неприводимые представления (НП) группы волнового вектора (ГВВ), связанные с переходом. Исходя из высокотемпературной структуры указаны направления осей низкотемпературной фазы. Получено значение скачка энтропии. Предложена микроскопическая модель с двумя параметрами порядка (ПП). Рассмотрено приближение кластеров при ФП на границе ЗБ. Приведены возможные фазовые диаграммы (ФД). Указана возможность двух ФП, генетически связанных друг с другом. Для кристаллов типа CaHSO_4 рассматривается СФП как разупорядочение протонов на связях при учете худоновского характера взаимодействия.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Введение содержит обоснование актуальности темы. Сформулирована постановка задачи и кратко излагается содержание диссертации.

Первая глава диссертации посвящена обзору экспериментальных работ. Она состоит из двух параграфов.

В первом параграфе приведены результаты исследования кристаллов семейства MeXAO_4 , а во втором параграфе - кристаллов семейства $\text{Me}_2\text{X}(\text{AO}_4)_2$.

Приведены экспериментальные данные по ОП, структуре и физическим свойствам в указанных соединениях. Обсуждается механизм протонного транспорта.

Во второй главе диссертации на основе симметричного анализа проводится описание упорядочения протонов при СОП в кристаллах семейства MeXAO_4 и $\text{Me}_2\text{X}(\text{AO}_4)_2$. Она состоит из четырех параграфов.

В первом параграфе главы предлагается модель СОП в вышеуказанных кристаллах. В кристаллах семейства MeXAO_4 происходит фл $D_{2h}^{19} \rightarrow C_{2v}^5$, который является несобственным сегнетоэластическим. ОП идет с удвоением объема примитивной ячейки по одному лучу двухлучевой звезды $\{k_{11}\}$: $k_{11,1} = 1/2b_2$; $k_{11,2} = 1/2(b_1 \sim b_2)$; X-точка 3В /3/. В кристаллах семейства $\text{Me}_2\text{X}(\text{AO}_4)_2$ происходит фл $D_{2h}^6 \rightarrow C_{2v}^5$. Переход является несобственным сегнетоэластическим и идет с удвоением объема примитивной ячейки по одному лучу трехлучевой звезды $\{k_1\}$: $k_{1,1} = 1/2b_2$; $k_{1,2} = 1/2b_2$; $k_{1,3} = 1/2b_1$; (ромбоэдрическая сингония); L-точка 3В /4/. Для решения проблемы серых позиций, которые обсуждались выше, рассматривается модель ОП типа заряды-беспорядок, который идет по двум возможным векторам: на

границе 3В и в центре 3В ($k_{1,1}$ и $k_{1,2} = 0$ для кристаллов типа MeXAO_4 и $k_{1,1}$ и $k_{1,2} = 0$ для кристаллов типа $\text{Me}_2\text{X}(\text{AO}_4)_2$; $k_{1,3}$ - Г-точка 3В).

Взаимодействие протонов в модели представим в виде

$$H = 1/2 \sum_{i,j} \phi_{ij}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \rho_i(\mathbf{R}) \rho_j(\mathbf{R}'), \quad (1)$$

где $\rho_i(\mathbf{R})$ - одночастичная функция заполнения протонной позиции i в ячейке с координатой \mathbf{R} , а $\phi_{ij}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ - потенциал взаимодействия.

Положим в гамильтониане $\rho_i(\mathbf{R}) = \bar{\rho}_i(\mathbf{R}) + \delta \rho_i(\mathbf{R})$, где $\bar{\rho}_i(\mathbf{R})$ - среднее число заполнения узла i при $T > T_c$, отбрасывая флуктуационные члены и учитывая вклад хвостов потенциала, получим выражение для свободной энергии. Из условия минимальности свободной энергии получим систему самосогласованных уравнений по $\bar{\rho}_i(\mathbf{R})$ решение которой имеет в виде суперпозиции статических волн /5/

$$\bar{\rho}_i(\mathbf{R}) = c + \sum_{\mathbf{k}} X_i(\mathbf{k}, \mathbf{R}), \quad (2')$$

$$X_i(\mathbf{k}, \mathbf{R}) = \eta_i(\mathbf{k}_i) \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}). \quad (2'')$$

$X_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{R})$ - отклоняется от среднего распределения протонов при $T > T_c$, $\bar{\rho}_i(\mathbf{R}) = c$. Разлагая полученные самосогласованные уравнения относительно $\eta_i(\mathbf{k}_i)$, получим линейное уравнение

$$\eta_i(\mathbf{k}_i) = (c(c-1)/T) \sum_j \phi_{ij}(\mathbf{k}_i) \eta_j(\mathbf{k}_i), \quad (3)$$

где $\phi_{ij}(\mathbf{k}_i)$ - фурье-представление матрицы взаимодействия, симметричное относительно ГВВ.

Разлагая от $\eta_i(\mathbf{k}_i)$ и имея нормировку

$$\eta_i(\mathbf{k}_i) = \sum_j U_{ij}(\mathbf{k}_i) \eta_j(\mathbf{k}_i). \quad (4)$$

$U_{ij}(k_s)$ - матрица, определяемая базисными функциями (БФ) ГВВ для перестановочного представления. Учитывая условие, что при $T = T_c$ $\bar{n}_s = 0$ исключаем химпотенциал. В результате разложение свободной энергии вблизи T_c будет иметь вид

$$F = F_0 + 1/2 \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \sum_{\nu} |y_{\alpha, \nu}|^2 + o(|y_{\alpha, \nu}|^4), \quad (4')$$

$$\lambda_{\alpha} = \lambda_{\alpha} (1 - \lambda_{\alpha} c(c-1)/T), \quad (5')$$

Здесь $y_{\alpha, \nu}(k_s)$ - соответствующие собственному значению λ_{α} параметры. ФП второго рода в упорядоченное состояние происходит, когда становится равным нулю минимальное значение функции λ_{α} . Энтропия определяется

$$S = \sum_{R} \{n(R) \ln n(R) + (1-n(R)) \ln (1-n(R))\}. \quad (6)$$

Во втором параграфе главы на основе предлагаемой модели, описывается упорядочение протонов при ФП в кристаллах типа CaHSO_4 . Вискозиметрическая структура кристалла (пространственная группа (пр. гр.) D_{2h}^{19}) образована тетраэдрами SO_4 , связанными между собой водородными связями. Протоны расположены на 16х позициях с заселенностью $\bar{n}_s = 1/4$. На рис. 1 показана проекция сетки водородных связей на плоскость XY. Внутри квадратных (SO_4 группы) указаны значения проекции центра тетраэдра на ось Z. В ячеюх выделены два тетраэдра: типа А₁ и типа В. ФП на тетраэдрической основе в координатную (пр. гр. C_{2v}^1) связь с упорядочением протонов, при котором образуется одномерные цепочки водородных связей. На рис. 1 показан выбранный базис в протонных узлах, эквивалентных относительно ГВВ.

Из среднего анализа упорядочения протонов при другом

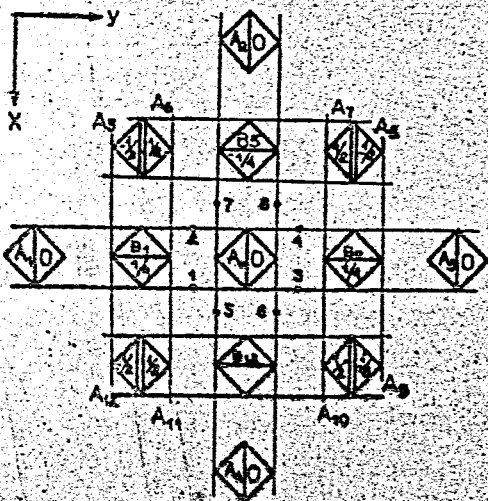


Рис. 1. Проекция сетки водородных связей на плоскость XY. Квадратики условно изображают тетраэдры, а точки - протонные позиции в ячейке.

псевдоспиновом виде. Выбор знака параметра B (соответствующее волновому вектору k_{11}) и двух параметров $\phi_{1,2}(k_{12,1})$ определяет возможные упорядочения протонов. При этом может образовываться димерная структура (как в кристалле KNO_2) или структура с цепочкой водородных связей (как в кристалле CaHPO_4).

Значение скачка энтропии, согласно (6) $\Delta S/R=1.1$, что меньше наблюдаемого на эксперименте $\Delta S/R=1.32$. Повидимому это связано с пренебрежением вкладом в энтропию других степеней свободы.

В третьем параграфе главы рассматривается модель с учетом протон-фононного взаимодействия, которое приводит к замене в (1)

выбранном базисе протонных позиций, проведенного в Приложении к диссертации, получаем $\phi_{12}(k_{12,1}) = \phi_{17}(k_{12,1}) = \dots$. Согласно этому условию, НП τ_2 , по которому идет переход /3/, соответствует одно собственное значение $\lambda = \phi_{11}(k_{12,1}) - \phi_{18}(k_{12,1})$, которое четырехкратно вырождено. Учитывая, что

$$\sum_i \bar{n}_i(x) = 2, \quad \text{получим}$$

уравнение для среднего протонного заполнения, которое представим в

$$\Phi_{11}(R-R') \rightarrow \mathcal{F}_{11}(K-K') \rightarrow \Phi_{11}(R-R') + \sum_{k_3, q} \frac{V_{k_3, q}^1(R) V_{k_3, q}^1(K')}{\omega_{k_3, q}^2} \quad (7)$$

где $V_{k_3, q}^1(R)$ — описывает взаимодействие протонов, находящегося в узле l с q -ой модой смещения атомов тетраэдра группы AO_4 при ОП по волновому вектору k_3 для соответствующего НП.

Результаты анализа показывают, что теперь НП τ_2 соответствуют две собственных значения каждое из которых дважды вырождено:

$$\lambda_2(k_{12,1}) = \lambda_6(k_{12,1}) = \Phi_{11}(k_{12,1}) - \Phi_{18}(k_{12,1}) + 4(Q_{k_{12,1,1}} + Q_{k_{12,1,5}});$$

$$\lambda_7(k_{12,1}) = \lambda_8(k_{12,1}) = \Phi_{11}(k_{12,1}) - \Phi_{18}(k_{12,1}) + 4(Q_{k_{12,1,2}} + Q_{k_{1,6}}).$$

Здесь $Q_{k_3, q}$ — вклад фононного взаимодействия, описываемый последним членом в (7). Собственному значению $\lambda_7(k_{12,1}) = \lambda_8(k_{12,1})$ соответствует димерная структура, а $\lambda_2(k_{12,1}) = \lambda_6(k_{12,1})$ соответствует структуре с образованием цепочек водородных связей. Таким образом, учет протон-фононного взаимодействия снимает вырождение.

В табл. 1 (а) и 1 (б) приведена унитарная матрица, диагонализирующая матрицу $J(k_2)$, соответственно для ГВВ $G_{k_{12,1}}$ и $G_{k_{14}}$. Внизу указано НП для соответствующего собственного вектора $V_n(k_2)$, которому, очевидно, соответствует собственное значение $\lambda_n(k_2)$. Для среднего протонного заполнения получается теперь

$$\bar{H}_1(R) = c + 1/4 \sum_{n=5}^6 V_{k_2, n}^1(k_{14}) S_n + 1/4 \sum_{n=5}^6 V_{k_2, n}^1(k_{12,1}) \sigma_n \exp(ik_{12,1} R), \quad (8)$$

где $S_5 = 0$ (при рассмотрении перехода по $k_{12,2}$ $S_5 \neq 0$, а $S_6 = 0$).

Отметим, что знак параметра S определяет направление цепочки, а знак параметра σ_n — направление поворота тетраэдра AO_4 вокруг оси Z .

1	1 1 1 1	1 1 1 1
2	1 1 -1 -1	-1 -1 1 1
3	1 -1 -1 1	1 -1 -1 1
4	1 -1 1 -1	-1 1 -1 1
5	1 -1 1 -1	1 -1 1 -1
6	1 -1 -1 1	-1 1 1 -1
7	1 1 -1 -1	1 1 -1 -1
8	1 1 1 1	-1 -1 -1 -1
	τ_1	τ_2

1	1 1 1 1 1 1 1 1
2	1 -1 1 -1 1 1 -1 -1
3	1 -1 1 -1 -1 -1 1 1
4	1 1 1 1 -1 -1 -1 -1
5	1 1 -1 -1 1 -1 1 -1
6	1 -1 -1 1 1 -1 -1 1
7	1 -1 -1 1 -1 1 1 -1
8	1 1 -1 -1 -1 1 -1 1
	$\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4 \Gamma_5 \Gamma_6 \Gamma_7 \Gamma_8 \Gamma_9 \Gamma_{10} \Gamma_{10}$

Табл. 1 (а). Унитарная матрица $U^{-1}(k_{13})$ диагонализующая матрицу взаимодействия $\sigma^{\sigma}(k_{13})$.

Табл. 1 (б). Унитарная матрица $U^{-1}(k_{14}=0)$ диагонализующая матрицу взаимодействия $\sigma(k_{14})$.

Знак же параметра σ_6 определяется как $\text{sign}(\sigma_6) = \text{sign}(S) \text{sign}(\sigma_5)$. Мотивы смещения атомов кислорода (молы Q_2 и Q_3) также вытекают из собственного значения $\lambda_6(k_{13,1})$ согласуется с экспериментом.

Цепочки направлены вдоль оси $[1, -1, 1]$ (в ячейках при $\exp(ik_{13,1}R) = 1$ заполняются позиции 1 и 7, а при $\exp(ik_{13,1}R) = -1$ позиции 2 и 8 или наоборот в зависимости от знака параметра σ_2) или направлены вдоль оси $[-1, 1, 1]$ (заполняются позиции 3 и 5 или 4 и 6, соответственно). При рассмотрении ОП по волновому вектору $k_{13,2}$ цепочка связей направлена вдоль оси $[1, 1, 1]$ или вдоль оси $[-1, -1, 1]$. Образование четырех доменов и наблюдается на эксперименте. Ось c_0 параллельна направлению цепочки связей. Так при направлении связей вдоль оси $[1, -1, 1]$ оси моноклинной фазы определяются как:

$a = a_0 - b_0 = a_2 - a_1$; $b = a_0 + b_0 = a_1 + 2a_2$; $c = 1/2(a_0 + b_0 + c_0) = a_1$. Отметим, что $\exp(ik_{13,1}a) = \exp(ik_{13,1}b) = \exp(ik_{13,1}c) = 1$

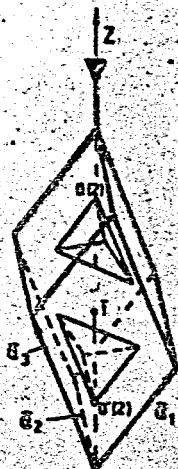


Рис. 2. Прimitивная ячейка высокотемпературной фазы.
 Γ - центр инверсии.

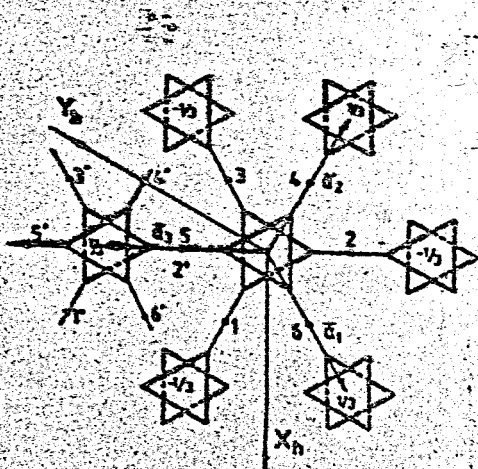


Рис. 3. Проекция протонных позиций на плоскость XY. Вершины треугольников представляют эквивалентные положения атомов кислорода O(2) и O(2').

1/2b

1	1	a	b	a	b
1	1	-2a	0	-2a	0
1	1	a	-b	a	-b
1	-1	a	b	-a	-b
1	-1	-2a	0	2a	0
1	-1	a	-b	-a	b

A_{1g} A_{2g} E_g E_u

	1	3	4	6	2	5
τ_1	1	1	1	1	0	0
τ_2	1	-1	-1	1	0	0
τ_3	1	1	-1	-1	0	0
τ_0	1	1	-1	-1	0	0
τ_1	0	0	0	0	1	1
τ_2	0	0	0	0	1	-1

Табл. 2. Унитарная матрица, $U^{-1}(k, -0)$, диагонализующая матрицу $J(k_0)$: $a=1/\sqrt{2}$; $b=\sqrt{6}/2$.

Табл. 3. Базисные функции неприводимых представлений группы волнового вектора G_{k_0} : $k_0=1/2 b_0$.

В четвертом параграфе главы рассматривается упорядочение в кристаллах типа $Rb_3H(SO_4)_2$. На рис. 2 показана примитивная ячейка высокотемпературной фазы, а на рис. 3 проекция протонных позиций на плоскость XY. Вершины треугольников представляют эквивалентные положения атомов кислорода O(2) и O(2') при $T > T_c$, которые образуют водородные связи. Внутри указано значение проекции центра ячейки на ось Z.

Рассмотрен ОП с волновым вектором $k_4 = 1/3 \nu_2$. НП E_7 и E_8 ГВВ G_{K_4} соответствуют по три БО, из которых две независимые. В табл. 2 приведена унитарная матрица $U^{-1}(k_4=0)$. Внизу указаны НП. Выбор двух независимых БО двумерных НП E_7 и E_8 не влияет на конечный результат. Протонные позиции относительно ГВВ G_{K_4} разбиваются на две орбиты: 1, 3, 4, 6 и 2, 5 (табл. 3).

ОП $D_{3d}^6 \rightarrow C_{2v}^6$ может идти по НП τ_2 или по τ_3 ГВВ G_{K_4} . Анализ возможных упорядочений с учетом условия $\sum \bar{n}_i(R) = 2$ показывает, что переход может идти по τ_2 и E_7 или по τ_3 и E_8 . Согласно структуре низкотемпературной фазы реализуется вторая возможность.

Для среднего протонного заполнения протонных позиций получим

$$\bar{n}_i(R) = s + 1/6 V_{3,1}(k_0) s + 1/2 V_{3,1}(k_{4,1}) \sigma \exp(ik_{4,1} R). \quad (9)$$

Отметим, что $B < 0$ не имеет физического смысла. Из (11) следует, что при $s=1$ и $\sigma=+1$ (-1) в ячейках, для которых выполняется условие $\exp(ik_{4,1} R) = 1$, заполняются позиции 1 и 4 (3 и 6), а при $\exp(ik_{4,1} R) = -1$ заполняются позиции 3 и 6 (1 и 4). Образование трех доменов (эгоза k_4 является трехлучевой) и наблюдается на эксперименте.

При этом направление осей моноклинной ячейки определяется к-

$\exp(ik_{1,1} a) = \exp(ik_{1,1} b) = \exp(ik_{1,1} c) = 1$.

Вычисленное значение скачка энтропии $\Delta S/R = 1.27$ хорошо согласуется с экспериментом ($\Delta S/R = 1.26$).

В третьей главе рассматривается микроскопическая модель ФП в кристаллах MeXAO_4 и $\text{Me}_2\text{X}(\text{AO}_4)_2$.

В первом параграфе рассматривается приближение молекулярного поля (ПМП) для кристаллов семейства MeXAO_4 с учетом результатов суммарного анализа. Выделяя в гамильтониане (1) короткодействующие взаимодействия при $R \ll R'$ и взаимодействии с протонами в других ячейках, выражение для свободной энергии на одну ячейку в ПМП получим в виде

$$F = -T \ln(\text{Sp}(\exp(-\beta H_{\text{ПМП}}))) = -T \ln \sum_{\text{ПМП}} (\theta_{p,\alpha} (A, B_1, B_2) + \gamma_1 S^2 + \gamma_2 \sigma_1^2 + \gamma_3 \sigma_2^2) \quad (10)$$

где γ_1 и γ_2 соответствуют волновым векторам $k_{1,4}$ и $k_{1,5}$; параметры молекулярного поля, $\sum_{\text{ПМП}} (\theta_{p,\alpha} (A, B_1, B_2))$ — статистическая сумма, определяемая 256 всевозможными расположениями протонов в ячейке. Здесь $A = 2\gamma_4 B$; $B_1 = 2\gamma_5 \sigma_1$; $B_2 = 2\gamma_6 \sigma_2$; $\theta_{p,\alpha} = \exp(-\beta \epsilon_{p,\alpha})$. $\epsilon_{p,\alpha}$ — энергия состояния, соответствующего α конфигурации расположения p протонов.

В рассматриваемой модели два ПП: S и $\sigma_1 = \sigma_2$. T_c^S и T_c^σ температура ФП по параметрам S и σ , соответственно. Температурная зависимость ПП определяется уравнениями, получаемыми из условий $\partial F / \partial S = 0$ и $\partial F / \partial \sigma_k = 0$. На рис. 4 приведена фазовая диаграмма (ФД) в случае $T_c^S > T_c^\sigma$. Возможные ФД, соответствующие случаю когда $T_c^S < T_c^\sigma$ приводятся на рис. 5.

Из анализа следует, что ПП S не может стать равным нулю во тех

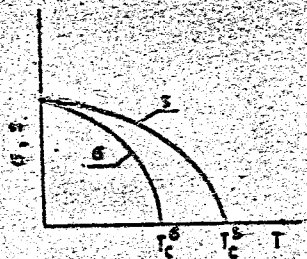


Рис. 4. Фазовая диаграмма в случае $T_c^a > T_c^b$.

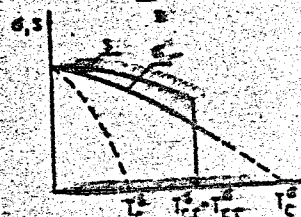
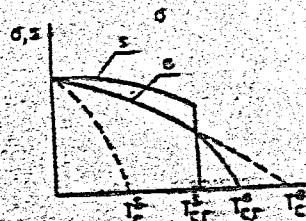
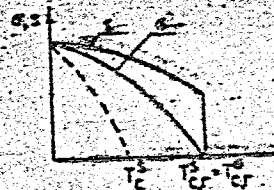


Рис. 5. Возможные фазовые диаграммы при $T_c^a < T_c^b$.

пор пока не станет равным нулю параметр σ . Переход по ПП σ затягивается до T_c^a (рис. 5 (а)). Однако ~~частное~~ частное решение, когда σ отлична от нуля, а $S \neq 0$, при этом температура ОП по ПП σ ($T_{c,r}^a$) становится меньше T_c^a , и даже меньше $T_{c,r}^b$. На рис. 5 (б) приведен случай, когда $T_{c,r}^a < T_{c,r}^b$, а на рис. 5(в), когда $T_{c,r}^a > T_{c,r}^b$.

Таким образом, приведены возможные ФД рассматриваемой модели. Как видно, в рамках ПП возможен ОП первого рода, индуцируемый ПП σ . Переход по параметру σ второго рода, или близкий к нему. Полученный результат согласуется с экспериментами по некогерентному неупругому рассеянию нейтронов и по проводимости. Необходимо отметить, что параметр S , связанный с НП Z , возможно является сопутствующим ПП, связанным с деформацией, на что указывалось в работе [3].

Во втором параграфе главы рассматривается приближенные кластеров для кристаллов типа CaSO_4 . Рассматривается восьмичастичный кластер (рис. 1). Для свободной энергии, приходящуюся на одну ячейку получим

$$F = T(\ln Z'(\sigma_{1,\alpha}, A, B_1, B_2) - 2 \ln Z_2(a, b_1, b_2)) + \gamma_1 S^2 + \gamma_2 \sigma_1^2 + \gamma_3 \sigma_2^2, \quad (11)$$

где $Z_2(a, b_1, b_2)$ - статистическая сумма двухчастичного гамильтониана, а $Z'(\sigma_{1,\alpha}, A, B_1, B_2)$ имеет вид аналогичный $Z_{\text{ПП}}$. В (16) приняты обозначения

$$a = \mu E_1 + \gamma_1 S + \varphi; \quad b_1 = \mu E + \gamma_2 \sigma_1 + \xi; \quad b_2 = \mu E + \gamma_3 \sigma_2 + \xi; \quad (12')$$

$$A = 2(\mu E_1 + \gamma_1 S + \varphi/2); \quad B_1 = 2(\mu E + \gamma_2 \sigma_1 + \xi); \quad B_2 = 2(\mu E + \gamma_3 \sigma_2 + \xi - \psi); \quad (12'')$$

где φ, ψ, ξ - эффективные поля определяемые как

$$\sum_{j=1,2} J_{1,j}(0) V_{2,1}(k_{1,j}) = \varphi; \quad (13')$$

$$\sum_{j=1,2} J_{1,j}(0) V_{2,1}(k_{1,j}) \exp(ik_{1,2} r) = J_{1,3}(0) + J_{1,4}(0) = \psi; \quad (13'')$$

$$\sum_{j=1,2} J_{1,j}(0) V_{2,1}(k_{1,j}) \exp(ik_{1,2} r) = -2(J_{1,3}(0) + J_{1,4}(0)) - (J_{1,3}(0) + J_{1,4}(0)) = \xi - \psi, \quad (13''')$$

r - соответствующая i -ой позиции координата ближайшей ячейки. В (13) учтено взаимодействие с внешним полем E_1 , сопряженным параметру S , и полем E , сопряженным параметрам σ_1 и σ_2 .

Из условия минимальности свободной энергии по параметрам модели $B, \sigma_1, \sigma_2, \varphi, \psi, \xi$ получим систему самосогласованных уравнений, откуда следует, что ПП в не может стать равным нулю до тех пор, пока не станет равным нулю параметр $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$. Решая систему уравнений, получаем выражение для восприимчивости по ПП в $(\chi_{\text{ПП}} = \partial S / \partial E_1)$ и по σ $(\chi_{\Sigma} = \partial S / \partial E)$. Полученные уравнения определяют термодинамику кристалла

/6/. Соотношения между параметрами определяют тип ОП, который может быть как первого рода, так и второго.

Проведен анализ модели, аналогично модели Слетера-Тагаги в КДР, в которой рассматриваются также электронейтральные двухчастичные конфигурации при $\gamma = \gamma' = 0$. Согласно результатам исследования в рамках указанного приближения, ОП по ПП σ второго рода, а по ПП σ - первого.

В третьем параграфе главы рассматривается ПМП для кристаллов типа $\text{M}_2\text{X}(\text{AO}_4)_2$. Аналогично первому параграфу главы получено выражение для свободной энергии

$$F = T \ln Z'_{\text{ПМП}}(\theta'_{p,\alpha}, A', B') + \gamma' S^2 + \gamma \sigma^2, \quad (14)$$

где γ' и γ соответствующие волновые векторам k_1 и $k_{\pm 1}$ параметры молекулярного поля, $Z'_{\text{ПМП}}(\theta'_{p,\alpha}, A', B')$ - статистическая сумма, определяемая 64 всевозможными расположениями протонов в ячейке. Здесь $A = 2\gamma' B$; $B_1 = 2\gamma' \sigma$; $\theta'_{p,\alpha} = \exp(-\beta \epsilon'_{p,\alpha})$. $\epsilon'_{p,\alpha}$ - энергия состояния α конфигурации, описывающей расположение p протонов в ячейке (рис. 3). Получаемые возможные ОП аналогичны получаемым в первом параграфе.

Как и для кристаллов семейства M_2XAO_4 параметр B , принадлежащий ПП Z_1 , может быть сопутствующим параметром, связанным с деформацией /4/. Однако наблюдаемая последовательность ОП в кристалле $\text{Ca}_2\text{H}(\text{BaO}_4)_2$ указывает, что B может быть независимым ПП. Таким образом возможны два ОП, генетически связанных друг с другом.

В последнем параграфе главы рассматривается микроскопическая модель ОП с учетом булоновского характера взаимодействия для кристаллов типа Ca_2HBO_4 . Аналогично /8/ получим для безразмерной свободной энергии на молекулу

$$f(n) = \tau_0 + \Delta n + 2S(\ln n + (1-n)\ln(1-n)) - n(1 - \frac{2}{\alpha}) + \frac{2}{\alpha} \ln(1+n) \quad (15)$$

$$\text{где } \Delta = \frac{2D}{\mu}; \quad \epsilon = \frac{E}{\mu}; \quad \chi = \chi_0 = (6\pi n/\epsilon)^{1/2}; \quad \nu = 4\pi a^2/3V_0; \quad k = (6\pi a^2 n/\chi \epsilon)^{1/2}$$

обратный дебаевский радиус. Здесь $2D$ — энергия образования дефекта, n — плотность дефектов. В протонных проводниках образование "дефекта" происходит при перескоке протона с одной позиции на другую. $\mu = e^2/\epsilon a$ — характеристика кулоновской энергии пары валентии-ион на расстоянии a в кристалле с диэлектрической проницаемостью ϵ .

Равновесная концентрация дефектов $n(T)$ находится из уравнения $\delta f/\delta n = 0$, решение которой крота графически.

Согласно результатам симметричного анализа, для конфигурации с наименьшей энергией возбужденного состояния имеем $\alpha = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$. Полагая $\epsilon = 10$ и решая уравнение для равновесной концентрации определяем область ССР ($350 < T < 430$), что близко к значениям СР для этого класса кристаллов. Нижняя граница определяется из условия $\Delta \approx 1$, т.е. энергия образования дефекта не может быть меньше кулоновской, а верхняя граница определяется точкой перегиба функции $\delta f/\delta n$.

Полагая для кристалла CaSO_4 $\Delta = 1.035$ находим, что при $T = 414 \text{ K}$ равновесное значение концентрации, удовлетворяющее уравнению

$$f(n_1, T_0) = f(n_2, T_0) \text{ равно}$$

$$n_1 = 10^{-1.5} = 3.1 \cdot 10^{-3}, \quad n_2 = 0.18. \quad (16)$$

Полученные параметры, характеризующие проводимость кристалла согласуются с экспериментом.

В заключении сформулированы основные результаты получения в диссертации:

1. В рамках единого подхода в работе предложена модель супермоного ФП в кристаллах с водородными связями семейств MeXAO_4 и $\text{Me}_3\text{X}(\text{AO}_4)_2$. Рассматривается переход по двум волновым векторам на границе и в центре ЗБ: k_{13} и $k_{14} = 0$ для кристаллов группы MeXAO_4 ; k_4 и $k_7 = 0$ для кристаллов группы $\text{Me}_3\text{X}(\text{AO}_4)_2$. Учет ПП соответствующий волновому вектору в центре ЗБ позволяет решить проблему серых позиций.

2. На основе метода концентрационных волн проведен симметричный анализ для обеих групп вышеуказанных кристаллов. Получено выражение для среднего числа заполнения протонных позиций. Определены возможные упорядочения протонов по водородным связям при ФП. Получаемые упорядочения при переходе и число способов их реализации (доженность) согласуются с экспериментом. Определены направления осей низкотемпературной фазы. Значение скачка энтропии при переходе в этих кристаллах также хорошо согласуется с экспериментом.

3. Из анализа собственного значения матрицы взаимодействия, определена конфигурация расположения протонов по связям с наименьшей энергией возбужденного состояния для соответствующему ПП ответственного за переход.

4. Для кристаллов типа CaB_2O_4 проведен анализ с учетом протон-фононного взаимодействия, который позволил снять выражения по возможным типам упорядочения при ФП $D_{\infty}^{19} \rightarrow C_2^5$ по ПП τ_2 ГВБ C_{k13} .

5. Из анализа упорядочения протонов в кристаллах типа $\text{Me}_3\text{X}(\text{AO}_4)_2$ однозначно определено ПП ГВБ C_{k4} , по которому идет переход.

6. На основе симметричного анализа рассмотрено ПП с двумя ПП для кристаллов группы MeXAO_4 и $\text{Me}_3\text{X}(\text{AO}_4)_2$. Получено выражение для

свободной энергии, приведены возможные ФД рассматриваемой модели. Определены соотношения параметров, приводящие к реализации соответствующей диаграммы. Указана принципиальная возможность в рассматриваемых кристаллах типа Cu_2S , гетерогенных структурах и др. с другими.

7. Показано, что в рамках ПМП возможен ФД первого рода. Первый род индуцируется ПП S , соответствующий волновому вектору в центре ЗБ, а переход по ПП σ (волновой вектор на границе ЗБ) - второго рода или близкий к нему. Полученный результат согласуется с результатами исследования проводимости в этих кристаллах. Параметр S может быть сопутствующим ПП связанным с деформацией.

8. Для кристаллов типа MeXSO_4 рассматривается кластерное приближение, которое позволяет учесть короткодействующие корреляции. Определены эффективные поля при ФД на границе ЗБ. Получено выражение для восприимчивости. Рассмотрена модель в приближении типа Слэтера.

9. Для кристаллов типа CuXSO_4 предложена микроскопическая модель СФП с учетом кулоновского взаимодействия. На основе этой модели проведены оценки параметров, характеризующих проводимость в этих кристаллах, которые согласуются с экспериментальными данными.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

1. Джавадов Н.А., Плакида Н.М. Сегнетоэластический фазовый переход в протонных суперионных проводниках.
Препринт ОИЯИ, P17-85-369, Дубна, 1985.
Изв. АН СССР, сер. физ., т. 50, 2, 311-316.
2. Джавадов Н.А. Упорядочение протонов при структурном фазовом переходе в кристаллах типа CaHSO_4 .
Сообщение ОИЯИ, P17-89-284, Дубна, 1989.
3. Джавадов Н.А. Влияние протон-фононного взаимодействия на структурный фазовый переход в кристаллах типа CaHSO_4 .
Сообщение ОИЯИ, P17-89-285, Дубна, 1989.
4. Джавадов Н.А., Салейда В. Фазовый переход в кристаллах типа $\text{Rb}_2\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Симметричный анализ упорядочения протонов.
Препринт ОИЯИ, P17-89-373, Дубна, 1989.
Phys. Stat. Sol. (b), 158, 1, 119-125, 1990.
5. Джавадов Н.А., Салейда В. Фазовый переход в кристаллах типа $\text{Rb}_2\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Приближенное молекулярного поля.
Препринт ОИЯИ, P17-89-374, Дубна, 1989.
Phys. Stat. Sol. (b), 158, 2, 475-480, 1990.
6. Javadov N.A., Rustamov K.A. Ordering of proton at phase transition in superionic crystals of CaHSO_4 type.
Preprint ICTP, IC/90/54, 1990.
7. Джавадов Н.А., Салейда В. Фазовый переход $D_{3d}^5 \rightarrow C_m^6$ в кристаллах типа $\text{Rb}_2\text{H}(\text{SeO}_4)_2$.
Тезисы докладов XII Всесоюзной конференции по физике

- сегнетоэлектриков. Ростов-на-Дону, т. 1, с. 54, 1989.
8. Джавадов Н.А. Фазовый переход в кристаллах типа MeNO_3 . Тезисы докладов XII Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков. Ростов-на-Дону, т. 1, с. 55, 1989.
9. Salejda W., Javadov N.A. The Phase Transition $D_{3d}^5 \rightarrow C_{2v}^5$ in $\text{Me}_2\text{H}(\text{AO}_4)_2$ -Type Crystals. 1. The Symmetric Analysis. Tesis of Seven International Meeting on Ferroelectricity, West Germany, Saarbrücken, S. 60, 1989.
10. Salejda W., Javadov N.A. The Phase Transition $D_{3d}^5 \rightarrow C_{2v}^5$ in $\text{Me}_2\text{H}(\text{AO}_4)_2$ -Type Crystals. 2. The Microscopy theory. Tesis of Seven International Meeting on Ferroelectricity, West Germany, Saarbrücken, S. 61, 1989.

Список цитируемой литературы

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, т. 36, в. 11, 381.
2. Баранов А.И. и др. Кристаллография, 1987, т. 32, 682.
3. Плакида Н.М., Шахматов В.С. Изв. АН СССР, 1987, т. 51, в. 12, 2107.
4. Plakida N.M., Salejda W. Phys. Stat. Sol. (b), 1988, 144, 473.
5. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. "Наука", Москва, 1974.
6. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков, "Наука", Москва, 1973.
7. Бондарев В.Н., Костенко В.М. ФТТ, 1983, т. 25, в. 8, 2449.