

Ш-316

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

УДК 539.2

ШАХМАТОВ ВЛАДИМИР СТЕПАНОВИЧ

**Феноменологическая теория
фазовых переходов
в высокотемпературных сверхпроводниках
и суперионных кристаллах**

01.04.02. — теоретическая физика

*Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук*

Дубна — 1992

Работа выполнена в Физико-энергетическом институте, г. Обнинск.

Научный руководитель; доктор физико-математических наук,
профессор
Н. М. ПЛАКИДА.

Официальные
оппоненты: член-корреспондент РАН
Ю. А. ИЗЮМОВ,
доктор физико-математических наук,
профессор
И. В. СТАСЮК.

Ведущая организация: Институт кристаллографии РАН, г. Москва

Защита состоится «—» ————— 1992 г. в ——— час. ——— мин.
на заседании Специализированного совета К 047.01.01 при Лаборатории
теоретической физики Объединенного института ядерных исследований
(г. Дубна, Московская обл.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан «—» ————— 1992 г.

Ученый секретарь совета,
кандидат физико-математических наук

А. Е. ДОРОХОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование фазовых переходов (ФП) является одной из наиболее актуальных задач в физике твёрдого тела. Изучение ФП начинается обычно с развития феноменологической теории, которая основана на анализе симметричных свойств исследуемой системы.

В диссертации развита феноменологическая теория структурных и магнитных ФП в кристаллах La_2BO_4 ($B=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$). Эти соединения замечательны тем, что при частичной замене La на элементы Ca, Sr, Ba, обнаруживают высокотемпературную сверхпроводимость. Природа механизма высокотемпературной сверхпроводимости в настоящее время не понята. Экспериментальные данные указывают на взаимосвязь физических свойств кристаллической решётки и магнитной подсистемы с явлением сверхпроводимости. Важная задача, поэтому, состоит в изучении физических свойств фоновой и магнитной подсистем, в частности, структурных и магнитных ФП.

В 1982 году был открыт суперионный переход в водородосодержащих кристаллах $AH\text{XO}_4$, где $A=\text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_3$; $X=\text{S}, \text{Se}$ и их дейтерированных аналогах $AD\text{XO}_4$. Электропроводность в них осуществляется за счёт трансляционного движения ионов водорода или дейтерия по определённым позициям в кристаллической решётке. Существенной особенностью соединений является тот факт, что водородные связи в кристаллах образуются в результате скоррелированных поворотов двух тетраэдров XO_4 ($X=\text{S}, \text{Se}$). Кроме того, интерес к исследованию суперионных проводников связан с возможными практическими применениями наиболее важного их свойства — высокой ионной проводимости в суперионной фазе.

Целью работы являлось:

1. Построение и анализ свободной энергии, которая описывает ФП в кристаллах La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$) и кристаллах типа $CsHSO_4$.
2. Определение температурной зависимости параметра порядка (ПП) и компонент тензора спонтанной деформации.
3. Нахождение скачков коэффициентов жёсткости кристалла при ФП.
4. Определение всех возможных структурных ФП, связанных с волновым вектором в точке X на границе зоны Бриллюэна и симметричный анализ фононов в кристаллах La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$).
5. Проведение симметричного анализа для получения всех возможных магнитных структур в экспериментально наблюдаемых кристаллических фазах $Cmca$ и $R4_2/mcm$ для соединений La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$).
6. Определение наиболее симметричной фазы (прафаза) и описание метода классификации возможных суперионных фаз для кристаллов типа $CsHSO_4$.

Научная новизна работы.

- Развита единая феноменологическая теория структурных и магнитных ФП в кристаллах La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$).
- Впервые теоретически предсказана магнитная структура в соединении La_2CoO_4 в низкотемпературной тетрагональной фазе $R4_2/mcm$.
- Впервые указано на возможность спин-переориентационного ФП в кристаллах La_2CoO_4 и La_2NiO_4 (фаза $Cmca$) в магнитном поле H_z , направленном перпендикулярно базисным плоскостям BO_2 ($B=Ni, Co$).
- В соединениях на основе La_2CuO_4 (в случае реализации кристаллической фазы $R4_2/mcm$) возможен спин-переориентационный ФП в магнитном поле H_z .
- На основе экспериментальных данных относительно изменения пространственной симметрии $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$, предложена феноменологи-

ческая теория суперионного ФП в кристаллах $Cs(H,D)XO_4$, где $X=S, Se$.

-Впервые для кристаллов типа $CsHSO_4$ указана прафаза. На основе предложенной прафазы описан метод классификации возможных суперионных фаз для кристаллов $Cs(H,D)XO_4$, где $X=S, Se$.

Практическая значимость. Полученные в диссертации результаты можно использовать в дальнейших теоретических и экспериментальных исследованиях высокотемпературных сверхпроводников на основе La_2CuO_4 и суперионных проводников типа $CsHSO_4$. Предсказанная магнитная структура и спин-переориентационный ФП в La_2CoO_4 важны для интерпретации экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Развита единая феноменологическая теория структурных и магнитных ФП в кристаллах La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$).
2. Предсказана магнитная структура в кристалле La_2CoO_4 в низкотемпературной тетрагональной фазе $R4_2/mcm$.
3. Указано на возможность спин-переориентационного ФП в кристаллах La_2CoO_4 и La_2NiO_4 (фаза $Cmca$) в магнитном поле, направленном перпендикулярно базисным плоскостям BO_2 ($B=Ni, Co$).
4. Предложена феноменологическая теория суперионного ФП в кристаллах типа $CsHSO_4$.
5. Для кристаллов типа $CsHSO_4$ указана прафаза (пр. гр. O_h^7) и на её основе описан метод классификации возможных суперионных фаз.

Апробация работы.

Представленные результаты докладывались и обсуждались на XI Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков (Черновцы, 1986), IV Всесоюзной школе-семинаре по сегнетоэластикам

(Днепропетровск, 1988), на Рабочих совещаниях по исследованию конденсированных сред на реакторе ИБР-2 (Дубна, 1988, 1989), на Всесоюзных семинарах по симметричным методам в физике (Обнинск, 1988, 1989, 1990), на Всесоюзных семинарах по суперионным проводникам (Дубна, 1987, 1990), на Совещаниях по использованию нейтронов в физике твёрдого тела (Свердловск-Заречный, 1989; Гатчина, 1991), на Симпозиуме по исследованию конденсированных сред ядерными методами (Дубна, 1991), на Международной конференции по ВТСП (Швейцария, 1988), на XVIII Международном коллоквиуме по теоретико-групповым методам в физике (Москва, 1990), на семинарах в ЛТФ ОИЯИ.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 8 работ.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и двух приложений. Она изложена на 158 страницах текста, включающих 10 рисунков. Приложения содержат 31 таблицу. Список литературы состоит из 150 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность избранной темы, изложены цели и задачи работы. Кратко описано содержание диссертационной работы и приведены основные результаты.

В главе I описаны основные положения феноменологической теории Ландау ФП и представлены теоретико-групповые методы, которые используются в диссертации для анализа ФП в кристаллах.

В главе II приведены экспериментальные данные относительно структурных ФП в кристаллах La_2VO_4 ($V=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$). Кристаллическая структура этих соединений показана на рис. 1. Далее развита феноменологическая теория структурного ФП из высокотемпературной

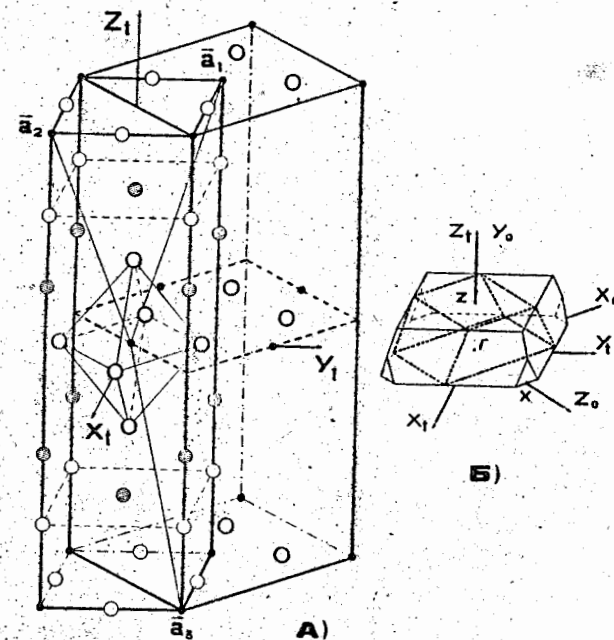


Рис. 1. а). Элементарная ячейка соединений La_2VO_4 ($V=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) в тетрагональной $I4/mmm$ и орторомбической фазах $Cmca$ (для фазы $Cmca$ показаны лишь плоскости BO_2). б). 1/2 часть зоны Бриллюэна для двух фаз. Декартовне системы координат в тетрагональной (X_t, Y_t, Z_t) и ромбической (X_o, Y_o, Z_o) фазах.

тетрагональной фазы симметрии $I4/mmm$ в ромбическую фазу $Cmca$.

Структурный ФП происходит с волновым вектором в точке X на границе зоны Бриллюэна. Звезда волнового вектора имеет два луча. Целый рациональный базис инвариантов для всех неприводимых представлений (НП) группы волнового вектора состоит из двух инвариантов:

$$I_1 = c_1^2 + c_2^2, \quad I_2 = c_1^2 \cdot c_2^2 \quad (1)$$

где $\{c_i\}$ – двухкомпонентный ПП, связанный с двумя лучами звезды волнового вектора.

Разложение свободной энергии по ПП запишем в следующем виде:

$$F_c = 1/2 r I_1 + \sum_{n=1} 1/(2n+2) u_n I_1^{n+1} + \\ + \sum_{n=1} 4^n/(4n) v_{n+1} I_1^{n+2} + \sum_{n,m=1} 4^m/(2n+4m) w_{nm} I_1^n I_2^m \quad (2)$$

r , u_n , v_n и w_{nm} – феноменологические константы. Деформационный вклад в свободную энергию, для кристаллической решётки с тетрагональной симметрией, имеет стандартный вид:

$$F_e = 1/2 C_{11} (e_1^2 + e_2^2) + C_{12} e_1 e_2 + C_{13} (e_1 e_3 + e_2 e_3) + \\ + 1/2 C_{33} e_3^2 + 1/2 C_{44} (e_4^2 + e_5^2) + 1/2 C_{66} e_6^2 \quad (3)$$

здесь использованы сокращённые обозначения Фойгта, C_{ij} – коэффициенты жёсткости или упругие постоянные кристалла, e_i – компоненты тензора спонтанной деформации. Члены взаимодействия низших порядков по параметрам C_i и e_i имеют вид:

$$F_{ce} = [a_1 (e_1 + e_2) + a_3 e_3] (c_1^2 + c_2^2) + a_6 e_6 (c_1^2 - c_2^2) \quad (4)$$

здесь a_i – феноменологические константы. Таким образом, полное разложение можно записать:

$$F_{st} = F_c + F_{ce} + F_e \quad (5)$$

Экспериментально наблюдаемый ФП $I4/mmm \rightarrow Cmca$ происходит в результате конденсации следующих компонент ПП:

$$c_1 \neq 0, c_2 = 0 \quad \text{или} \quad c_2 \neq 0, c_1 = 0 \quad (\text{второй лучевой домен}) \quad (6)$$

Сравнение экспериментально определённых смещений атомов в мягкой моде с базисными функциями НП показывает, что ответственным НП, по которому происходит переход, является τ_3 .

Из системы уравнений состояния $\partial F_{eff}/\partial c = 0$, $\partial F_{eff}/\partial e_i = 0$, $i=1, 2, 3$ и 6 , получаем температурные зависимости ПП и компонент деформации:

$$c^2 = -r / \tilde{u}_1, \\ e_1 = e_2 = A(a_1) c^2, \quad e_3 = -B(a_1) c^2, \quad e_6 = -a_6 / C_{66} c^2, \quad (7)$$

здесь введены следующие обозначения:

$$\tilde{u}_1 = u_1 + 4a_1 A(a_1) - 2a_3 B(a_1) - 2a_6^2 / C_{66}, \\ A(a_1) = (a_3 C_{13} - a_1 C_{33}) / [C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2], \\ B(a_1) = a_3 / C_{33} + 2 A(a_1) C_{13} / C_{33}, \quad C_{33}(C_{11} + C_{12}) \neq 2C_{13}^2 \quad (8)$$

Коэффициенты жёсткости кристалла C_{ij} в точке ФП испытывают скачкообразные изменения. Согласно определению, имеем: $C_{ij} = dX_i / de_j$, где X_i – поле сопряжённое деформации e_i : $X_i = \partial F_{eff} / \partial e_i$. Тогда для $\Delta C_{ij} = C_{ij}|_{T>T_1} - C_{ij}|_{T<T_1}$ (T_1 – температура перехода) имеем:

$$\Delta C_{11} = \Delta C_{12} = 2a_1^2 / u_1, \quad \Delta C_{13} = 2a_1 a_3 / u_1, \quad \Delta C_{33} = 2a_3^2 / u_1, \\ \Delta C_{66} = 2a_6^2 / u_1, \quad \Delta C_{44} = 0 \quad (9)$$

Далее полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными. Из экспериментальных значений компонент тензора спонтанной деформации: $e_1 = e_2 > 0$, $e_6 > 0$ следует, что свободная энергия (5) имеет меньшую величину, если $a_1 < 0$, $a_6 < 0$. Компонента e_3 при ФП меняется слабо. В соединении $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ $e_3 \lesssim 0$ и,

следовательно, $a_3 > 0$, а в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.118$), $e_3 \gtrsim 0$ и $a_3 < 0$. Из формул (9) находим, что C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{66} , при переходе в низкосимметричную фазу, скачком уменьшают свою величину. Коэффициент C_{44} остается постоянным, а C_{13} , по-видимому, скачком увеличивается в соединении $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, для которого $a_3 > 0$ и уменьшается в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.118$), где $a_3 < 0$. В настоящее время скачки коэффициентов жёсткости экспериментально не определены. Из зависимости параметров кристаллической решётки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ от температуры можно оценить значения компонент тензора спонтанной деформации при нулевой температуре. Далее, используя измеренные значения упругих постоянных $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ в фазе $I4/mmm$, по формулам (9), можно рассчитать относительные скачки коэффициентов жёсткости в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.15$) при переходе $I4/mmm \rightarrow Cmsa$: $\Delta C_{12} = \Delta C_{22} = \Delta C_{11}$, $\Delta C_{13} = 0.45 \cdot \Delta C_{11}$, $\Delta C_{66} = 0.8 \cdot \Delta C_{11}$. Из измерений продольной скорости звука в базисной плоскости $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ оценим скачок $\Delta C_{11} \approx 0.2 \cdot 10^{12}$ дин/см². Тогда получаем: $\Delta C_{12} = \Delta C_{22} \approx 0.2 \cdot 10^{12}$, $\Delta C_{13} \approx 0.1 \cdot 10^{12}$, $\Delta C_{66} \approx 0.15 \cdot 10^{12}$ дин/см², $u_1 = 2a_1^2 / \Delta C_{11} \approx 10 \cdot a_1^2 \cdot 1/10^{12}$, $\tilde{u}_1 \approx 5.5 \cdot a_1^2 \cdot 1/10^{12}$ дин/см². Предполагая, что при изменении температуры от ~ 500 до 0 К ПП изменяется в интервале $[0, 1]$ в соответствии с формулой (7), получаем численные оценки констант: $a_1 \approx 7.4 \cdot 10^9$, $a_3 \approx 3.3 \cdot 10^9$, $a_6 \approx 6.7 \cdot 10^9$, $u_1 \approx 0.55 \cdot 10^9$, $\tilde{u}_1 \approx 0.3 \cdot 10^9$ дин/см², $\alpha_1 \approx 0.4 \cdot 10^{22}$ 1/см³.

Аналогичным образом проанализированы экспериментальные данные для соединения $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$.

Кроме того, во второй главе изучена последовательность ФП: $I4/mmm \rightarrow Cmsa \rightarrow R4_2/mcm$, которая наблюдается в соединениях $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0.05 < x < 0.20$), La_2CoO_4 и $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при понижении температур. Эти ФП объясняются последовательной конденсацией компонент ПП симметрии τ_3 . Переход $I4/mmm \rightarrow Cmsa$ является подгрупповым переходом и обусловлен конденсацией одной из компонент

ПП: $C_1 \neq 0$, $C_j = 0$. $Cmsa \rightarrow R4_2/mcm$ является неподгрупповым переходом первого рода, при котором ПП $C_1 \neq 0$, $C_j = 0$ скачком меняется на $C_1 = C_2 \neq 0$ (подгрупповым переходом является ФП $I4/mmm \rightarrow R4_2/mcm$). Теоретический анализ последовательности ФП $I4/mmm \rightarrow Cmsa \rightarrow R4_2/mcm$ сделан на основе разложения свободной энергии (5). Получены температурные зависимости ПП и компонент тензора деформации и определена зависимость упругих постоянных кристалла при ФП. Полученные формулы являются обобщением формул (7) и (8). Теоретико-групповыми методами проанализированы предложенные в научной литературе различные варианты для механизма структурного перехода. Представленные результаты опубликованы в работах [1, 2].

В главе III развита феноменологическая теория магнитных переходов в кристаллах La_2BO_4 ($B = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$). Во введении к главе приведены экспериментальные данные по магнитным структурам и магнитным ФП. Далее получено разложение свободной энергии, которое описывает как структурные, так и магнитные ФП в La_2BO_4 ($B = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$). В качестве группы симметрии парамагнитного кристалла выбрана серая группа D_{4h}^{17} . Она является прямым произведением пространственной группы (пр.гр.) D_{4h}^{17} на группу обращения спина $R = (1, 1')$, где $1'$ - операция обращения спина. НП серой группы D_{4h}^{17} строятся из НП пр.гр. и НП группы обращения спина. В данном случае это будет двойной набор НП пр.гр. чётных и нечётных относительно операции обращения спина.

Для описания магнитной структуры воспользуемся псевдовекторным атомным базисом. Кроме того, будем использовать НП пр.гр., имея в виду, что векторные величины преобразуются по чётным, а псевдовекторные - по нечётным НП соответствующей серой группы. Разложение псевдовекторного представления на узлах меди (никеля или кобальта) по НП группы волнового вектора имеет вид: $\tau_3 \oplus \tau_5 \oplus \tau_7$. Магнитные структуры связаны с волновым вектором в точке X на

границе зоны Бриллюэна, как и для структурного ФП. Два луча звезды волнового вектора обозначим $\vec{k}_X(1)$ и $\vec{k}_X(2)$. Соответствующие базисные функции записываются:

$$\begin{aligned} \tau_7 \sim \begin{cases} S_z(\text{Cu}) \vec{k}_X(1) \\ S_z(\text{Cu}) \vec{k}_X(2) \end{cases} & \tau_5 \sim \begin{cases} (2)^{-1/2} [S_x(\text{Cu}) + S_y(\text{Cu})] \vec{k}_X(1) \\ (2)^{-1/2} [S_x(\text{Cu}) - S_y(\text{Cu})] \vec{k}_X(2) \end{cases} \\ \tau_3 \sim \begin{cases} (2)^{-1/2} [S_x(\text{Cu}) - S_y(\text{Cu})] \vec{k}_X(1) \\ (2)^{-1/2} [S_x(\text{Cu}) + S_y(\text{Cu})] \vec{k}_X(2) \end{cases} \end{aligned} \quad (10)$$

Обозначим компоненты магнитного ПП симметрии τ_3 через S_1 и S_2 , а симметрии τ_5 через S_1 и S_2 .

Из экспериментальных данных следует, что магнитные ФП в La_2NiO_4 и La_2CoO_4 происходят в ромбической фазе Cmca , причём магнитная структура в домене I ($C_1 \neq 0, C_2 = 0$) описывается псевдовекторной базисной функцией $(2)^{-1/2} [S_x(\text{Cu}) - S_y(\text{Cu})] \vec{k}_X(2)$ (магнитная структура симметрии τ_1 , рис. 2). Базисные функции $((2)^{-1/2} [S_x(\text{Cu}) + S_y(\text{Cu})] \vec{k}_X(1), (2)^{-1/2} [S_x(\text{Cu}) - S_y(\text{Cu})] \vec{k}_X(2))$ преобразуются по НП τ_5 (см. (10)). Слагаемые F_S и F_{Se} аналогичны F_C и F_{Ce} (см. (2) и (4) с заменой $C_i \rightarrow S_j, i \neq j, a_i \rightarrow b_i$ и переобозначением феноменологических констант: $r, u_1, \dots \rightarrow \Gamma_S, u_{S1}, \dots$). Кроме того, имеются смешанные инварианты:

$$F_{CS} = d_1 (C_1^2 + C_2^2) (S_1^2 + S_2^2) + d_2 (C_1^2 - C_2^2) (S_1^2 - S_2^2) \quad (11)$$

Таким образом, разложение свободной энергии для описания структурного и коллинеарного магнитного ФП, имеет вид:

$$F = F_{st} + F_m, \quad \text{где } F_m = F_S + F_{Se} + F_{CS} \quad (12)$$

Структурный ФП $I4/mmm\text{-Cmca}$ происходит в результате конденсации следующих компонент НП: $C_1 \neq 0, C_2 = 0, S_1 = 0$ или $C_2 \neq 0, C_1 = 0, S_1 = 0$. Для магнитного ФП тип решения: $C_1 \neq 0, S_2 \neq 0, C_2 = S_1 = 0$ или $C_2 \neq 0, S_1 \neq 0,$

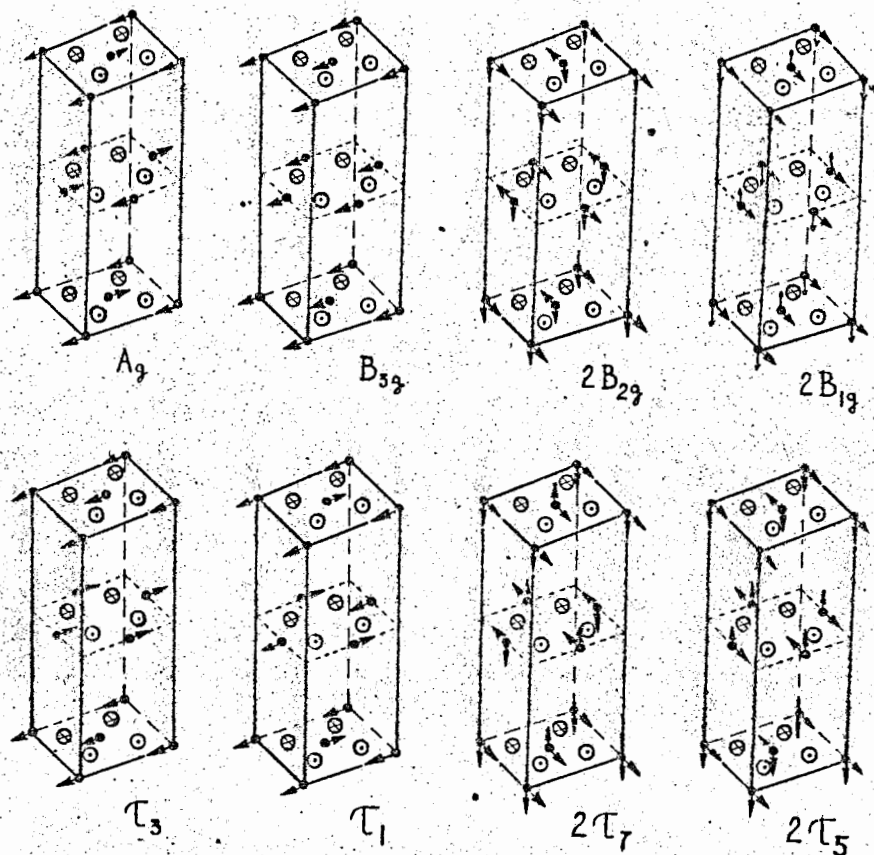


Рис. 2. Базисные функции неприводимых представлений псевдовекторного представления для Γ -точки фазы Cmca . \odot, \otimes - смещения атомов кислорода, соответственно, вверх и вниз.

$C_1=S_2=0$. Решения системы уравнений состояния записываются:

$$\begin{aligned} e_1=e_2 &= A(a_1)C^2 + A(b_1)S^2, & e_3 &= -B(a_1)C^2 - B(b_1)S^2, \\ e_6 &= -a_6/C_{66} C^2 - b_6/C_{66} S^2 \end{aligned} \quad (13)$$

Величины $A(b_1)$ и $B(b_1)$ находятся из формул (8) с помощью замены констант: $a_1 \rightarrow b_1$. В (13) C^2 и S^2 определяются из формул:

$$C^2 = \frac{-r[u_{s1}+D_1(b_1)] + r_s[2d+D(b_1)]}{[u_1+D(a_1)][u_{s1}+D_1(b_1)] - [2d+D(b_1)][2d+D_1(a_1)]} \quad (14a)$$

$$S^2 = \frac{-r_s[u_1+D(a_1)] + r[2d+D_1(a_1)]}{[u_1+D(a_1)][u_{s1}+D_1(b_1)] - [2d+D(b_1)][2d+D_1(a_1)]} \quad (14b)$$

здесь $[u_1+D(a_1)][u_{s1}+D_1(b_1)] \neq [2d+D(b_1)][2d+D_1(a_1)]$, $d=d_1-d_2$, а константы $\{D, D_1\}$ определены следующим образом:

$$\begin{aligned} 2[a_1(e_1+e_2) + a_3e_3 + a_6e_6] &= D(b_1)S^2 + D(a_1)C^2 \\ 2[b_1(e_1+e_2) + b_3e_3 + b_6e_6] &= D_1(b_1)S^2 + D_1(a_1)C^2 \end{aligned} \quad (14в)$$

Изменения коэффициентов жёсткости находятся из формул:

$$\begin{aligned} \Delta C_{11}=\Delta C_{12} &= 2a_1C\partial C/\partial e_1 + 2b_1S\partial S/\partial e_1, & \Delta C_{13} &= -2a_1C\partial C/\partial e_3 + 2b_1S\partial S/\partial e_3, \\ \Delta C_{33} &= 2a_3C\partial C/\partial e_3 + 2b_3S\partial S/\partial e_3, & \Delta C_{66} &= 2a_6C\partial C/\partial e_6 + 2b_6S\partial S/\partial e_6, \\ \Delta C_{44} &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

здесь $C\partial C/\partial e_i = (a_i u_{s1} - 2b_i d) / (u_1 u_{s1} - 4d^2)$, $S\partial S/\partial e_i = (b_i u_1 - 2a_i d) / (u_1 u_{s1} - 4d^2)$, $i=1,3,6$. Таким образом, при температурах ниже температуры магнитного ФП, коэффициенты жёсткости кристалла испытывают дополнительные изменения.

Неколлинеарную магнитную структуру La_2CuO_4 (магнитная структура симметрии $2\tau_5$, рис. 2) можно построить из псевдовекторных базисных функций на узлах меди для двух различных НП. Для домена I, этими функциями являются $(2)^{-1/2}[S_x(\text{Cu}) + S_y(\text{Cu})]$ с волновым

вектором $\vec{k}_x(2)$ и $S_z(\text{Cu})$ с волновым вектором \vec{k}_z . Сумма волновых векторов для структурного и магнитного ФП $\vec{k}_x(1) + \vec{k}_x(2) + \vec{k}_z$ эквивалентна вектору обратной решётки. Структурный переход идет по одному из двух лучей звезды $\{k_x\}$, а магнитный переход идет по другому лучу этой же звезды волнового вектора. Сопутствующий ПП, с однолучевым вектором \vec{k}_z , преобразуется как компонента S_z .

Разложение свободной энергии по двухкомпонентному магнитному ПП $\{S_i\}$ $i=1,2$, преобразуемому по НП τ_3 , аналогично F_m в (12), с заменой феноменологических констант на штрихованные и $S_i \rightarrow S'_i$. Таким образом, появляются инварианты:

$$F'_m = F'_s + F'_s e + F'_{cs'} \quad (16)$$

Из базисных функций $C_1 S'_2 S'_z$ и $C_2 S'_1 S'_z$, с волновым вектором в Γ точке, можно составить инвариант:

$$F'_{cs'} S'_z = d'_3 (C_1 S'_2 S'_z - C_2 S'_1 S'_z) \quad (17)$$

Аналогично выражению (4), получаем:

$$\begin{aligned} F'_{cs'} S'_z e &= [\alpha'_1(e_1 + e_2) + \alpha'_3 e_3] (C_1 S'_2 S'_z - C_2 S'_1 S'_z) + \\ &+ \alpha'_6 e_6 (C_1 S'_2 S'_z + C_2 S'_1 S'_z), \quad F'_{s_2 e} = [\beta'_1(e_1 + e_2) + \beta'_3 e_3] S'^2_z \end{aligned} \quad (18)$$

Произведения квадратов ПП также составляют инварианты:

$$F'_{cs_2} = d'_4 (C_1^2 + C_2^2) S'^2_z, \quad F'_{s_1 s_2} = d'_5 (S'^2_1 + S'^2_2) S'^2_z \quad (19)$$

Разложение свободной энергии по сопутствующему ПП записывается:

$$F'_{s_2} = 1/2 r'_1 S'^2_z \quad (20)$$

В (20) полагаем, что сопутствующий ПП не является мягким и феноменологическая константа r'_1 не зависит от температуры, поэтому ограничиваемся квадратичным членом. Разложение свободной

энергии принимает вид:

$$F = F_{st} + F'_m + F'_{mg}, \quad (21a)$$

$$\text{где } F'_{mg} = F_{cs's_z} + F_{cs_z} + F_{s's_z} + F_{s_z} + F_{cs's_ze} + F_{s_ze}. \quad (21b)$$

Здесь феноменологические константы при квадратах ПП имеют следующую температурную зависимость: $\gamma \sim (T - T_1)$, $\gamma'_s \sim (T - T_n)$, $\gamma'_1 = \text{const}$, T_1 и T_n - соответственно, температуры структурного и антиферромагнитного ФП.

Структурный переход соответствует следующему типу решений: $C_1 \neq 0$, $C_2 = S_1 = S_2 = 0$ или $C_2 \neq 0$, $C_1 = S_1 = S_2 = 0$. При температуре ниже температуры Нееля ($T < T_n$) имеются следующие типы решений: $C_1 \neq 0$, $S_2 \neq 0$, $S_2 \neq 0$, $C_2 = S_1 = 0$ или $C_2 \neq 0$, $S_1 \neq 0$, $S_2 \neq 0$, $C_1 = S_2 = 0$.

Точный анализ эффективного потенциала (21) можно провести только численно. Качественное исследование системы уравнений состояния показывает, что магнитный ФП может быть переходом первого рода. В случае пренебрежения вкладом сопутствующего ПП S_2 , эффективный потенциал (21) подобен выражению (12) и анализ полностью повторяет коллинеарный случай. Это может оказаться хорошим приближением, т.к. подрешеточный магнитный момент в базисной плоскости $\sim 0,5 \mu_B$, а перпендикулярно плоскости $\sim 0,002 \mu_B$, где μ_B - магнетон Бора.

Для рассмотрения спин-переориентационного ФП в магнитном поле, направленном перпендикулярно базисным плоскостям, в разложении свободной энергии необходимо учесть инварианты, включающие в себя компоненту намагниченности M_z . Заменяя $S_z \rightarrow M_z$, $S'_1 \rightarrow S_2$, $S'_2 \rightarrow S_1$ и опуская штрих у феноменологических констант, получаем все необходимые инварианты, которые по структуре подобны F'_{mg} в (21b):

$$F_{mg} = F_{CSM_z} + F_{CM_z} + F_{SM_z} + F_{M_z} + F_{CSM_ze} + F_{M_ze} \quad (22a)$$

Впишем в явном виде только первое слагаемое в (22a):

$$F_{CSM_z} = d_3 (C_1 S_1 M_z - C_2 S_2 M_z) \quad (22b)$$

Кроме того, необходимо добавить член с магнитным полем:

$$F_{M_z H_z} = - M_z H_z \quad (23)$$

где H_z - величина внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно базисным плоскостям. Таким образом, полное разложение свободной энергии, которая описывает структурные и магнитные ФП в соединениях La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$), имеет вид:

$$F = F_{st} + F_m + F_{mg} + F'_m + F'_{mg} + F_{M_z H_z} \quad (24)$$

Базисные функции $(2)^{-1/2} [S_x(Cu) - S_y(Cu)]_{k_x(1)}$ и $(2)^{-1/2} [S_x(Cu) + S_y(Cu)]_{k_x(1)}$ относятся к обменному мультиплету, поэтому свободные энергии F_s и $F_{s'}$ приблизительно равны по величине. При магнитном ФП в соединениях La_2BO_4 ($B=Ni, Co$) первым конденсируется ПП симметрии τ_5 , а в La_2CuO_4 - ПП симметрии τ_3 и, в результате взаимодействия (17), сопутствующий ПП $S_2 \neq 0$.

Во внешнем магнитном поле H_z появляется намагниченность $M_z \neq 0$, а из-за взаимодействия (22b), в домене i ($C_i \neq 0$, $C_j = 0$, $i \neq j$, $i, j = 1, 2$) возникает отличная от нуля компонента ПП S_i . При достаточно большой величине поля H_z выигрыш в свободной энергии, за счет члена (23), может оказаться больше разности $F_s - F_{s'}$ и возникает спин-переориентационный ФП из состояния $S'_j \neq 0$, $C_i \neq 0$, $S_2 \neq 0$, $i \neq j$ (магнитная структура симметрии $2\tau_5$, рис. 2) в состояние $S_1 \neq 0$, $C_i \neq 0$, $M_z \neq 0$ (симметрия $2B_{2g}$, рис. 2). Так как симметрия ПП S' и S различна, спин-переориентационный ФП является переходом первого рода. Этот ФП экспериментально наблюдается в La_2CuO_4 .

В соединениях La_2BO_4 ($B=Ni, Co$) ситуация повторяется. Во внешнем поле H_z возникают отличные от нуля компоненты M_z и S_i (в домене i). Различие состоит в том, что при магнитном ФП в La_2BO_4 ($B=Ni, Co$) конденсируется компонента ПП S_j (в домене i).

Следовательно, в первый момент возникает промежуточная структура $S_1 \neq 0, S_j \neq 0, M_z \neq 0$, в которой обе компоненты двухкомпонентного магнитного ПП симметрии τ_5 отличны от нуля. Можно предположить, что конечная магнитная структура будет такой же, что и в La_2CuO_4 : $S_1 \neq 0, C_1 \neq 0, M_z \neq 0$ (симметрия $2B_{2g}$, рис. 2). Это следует из того факта, что для магнитных ФП, при которых не меняется объём примитивной ячейки (т.к. $M_z \neq 0$), эта магнитная структура является единственной.

Далее в диссертации рассмотрено изменение магнитной структуры в La_2CoO_4 , обусловленное структурным ФП $\text{Cmca} \rightarrow P4_2/\text{псм}$. Этот переход связан с конденсацией структурного ПП: $C_1=C_2=C \neq 0$. При магнитном ФП (в кристаллической фазе Cmca), в соединениях La_2BO_4 ($B=\text{Ni, Co}$) конденсируется ПП симметрии τ_5 . Учитывая эти факты, из (24) получаем эффективный потенциал, описывающий магнитный ФП в произвольную магнитную структуру симметрии τ_5 :

$$\begin{aligned}
 F_{\text{eff}} = & r C^2 + 1/2 (u_1+v_2) C^4 + 2[a_1(e_1+e_2) + a_3e_3] C^2 + F_e + \\
 & + 1/2r_g(S_1^2+S_2^2) + 1/4u_{S_1}(S_1^4+S_2^4) + 1/2v_{S_2}S_1^2S_2^2 + [b_1(e_1+e_2) + \\
 & + b_3e_3] (S_1^2+S_2^2) + b_6e_6 (S_2^2-S_1^2) + 2d_1 C^2(S_1^2+S_2^2) + \\
 & + d_3 C M_z (S_1-S_2) + 2 d_4 C^2 M_z^2 + d_5 M_z^2 (S_1^2+S_2^2) + 1/2 r_1 M_z^2 + \\
 & + [\alpha_1(e_1+e_2) + \alpha_3e_3] C M_z (S_1-S_2) + \alpha_6e_6 C M_z (S_1+S_2) + \\
 & + [\beta_1(e_1+e_2) + \beta_3e_3] M_z^2 \quad (25)
 \end{aligned}$$

Кристаллическая фаза $P4_2/\text{псм}$ имеет тетрагональную симметрию. Качественный анализ системы уравнений состояния для эффективного потенциала (25) показывает, что компоненты тензора спонтанной деформации $e_1=e_2 \neq 0$ и $e_3 \neq 0$ и это не нарушает тетрагональной симметрии кристалла. Только компонента $e_6 \neq 0$ может привести к понижению симметрии кристаллической решётки до ромбической. В данном случае:

$$e_6 = -1/C_{66} (S_1+S_2) [-b_6(S_1-S_2) + \alpha_6 C M_z] \quad (26)$$

Сопутствующий ПП записывается:

$$M_z = - \frac{C (S_1-S_2)(d_3+2\alpha_1e_1+\alpha_3e_3) + \alpha_6e_6C(S_1+S_2)}{r_1+4d_4C^2+2d_5(S_1^2+S_2^2)+2(2\beta_1e_1+\beta_3e_3)} \quad (27)$$

Из системы уравнений состояния, учитывая (26) и (27), следует, что возможны следующие типы решений: а) $S_1 \neq S_2 \neq 0, M_z \neq 0, e_6 \neq 0$; б) $S_1=S_2=S \neq 0, M_z=0, e_6=0$; в) $S_1=-S_2=S \neq 0, M_z \neq 0, e_6=0$. Экспериментальные исследования показывают, что при структурном переходе в фазу $P4_2/\text{псм}$, в которой $e_6=0$, исходная магнитная структура $S_1 \neq 0, S_j=0$ (симметрия τ_1 , рис. 2) меняется. Магнитные структуры симметрии B_{2g} и $2A_{2g}$, показанные на рис. 3, соответствуют решениям б) и в). Эти магнитные структуры появляются в кристаллической фазе $P4_2/\text{псм}$. Термодинамический потенциал для решения в) имеет меньшую величину, чем для решения б), т.к. в этом случае имеется большее число сконденсировавшихся ПП. С физической точки зрения это означает, что система, имеющая большее число степеней свободы, лучше подстраивается под внешние условия. Таким образом, наиболее вероятной магнитной структурой La_2CoO_4 (или La_2NiO_4) в кристаллической фазе $P4_2/\text{псм}$ является магнитная структура симметрии $2A_{2g}$, см. рис. 3.

В соединении $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ также обнаружена кристаллическая фаза $P4_2/\text{псм}$. Однако носители тока, возникающие из-за легирования ионами Ba^{2+} , разрушают дальний магнитный порядок. Можно предположить, что легирование ионами с валентностью три плюс и имеющими ионный радиус приблизительно равный ионному радиусу Ba^{2+} , может привести к структурному переходу $\text{Cmca} \rightarrow P4_2/\text{псм}$ и сохранению дальнего магнитного порядка. Заменяя в уравнении (25) феноменологические константы, связанные с магнитными ПП, на штрихованные и $S_1 \rightarrow S'_1, S_2 \rightarrow S'_2$ и $M_z \rightarrow S'_z$, получаем эффективный потенциал описывающий спин-переориентационный ФП в состоянии со "слабым" антиферромагнетизмом $S'_j = S'_j \neq 0, C_1=C_j=C \neq 0, S_z \neq 0$ (симметрия $2B_{1g}$, рис. 3). В

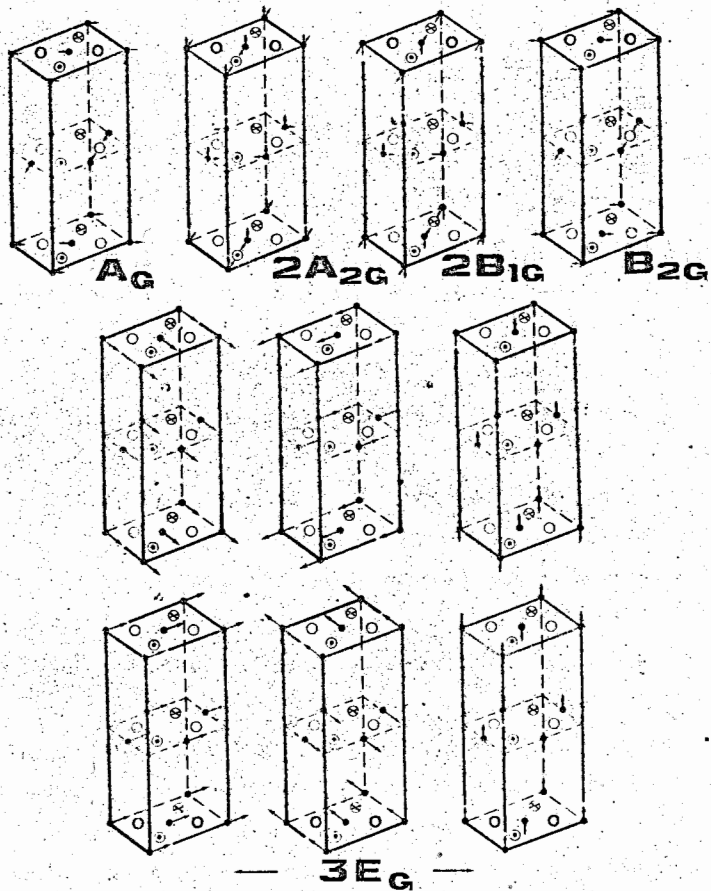


Рис. 3. Базисные функции неприводимых представлений псевдовекторного представления для Γ -точки фазы $P4_2/nm$.
 ○ - несмещенные атомы кислорода; ⊙, ⊗ - смещение вверх и вниз, соответственно.

-18-

полной аналогии со спин-переориентационным ФП в магнитном поле H_z , наблюдаемым в La_2CuO_4 в кристаллической фазе Sms , в данном случае (кристаллическая фаза $P4_2/nm$, предполагаемое соединение $La_{2-y}X_yCuO_4$, X - трёхвалентный ион) должен также происходить спин-переориентационный ФП в состояние со "слабым" ферромагнетизмом $S_1 = -S_2 = S \neq 0$, $C_1 = C_3 = C \neq 0$, $M_z \neq 0$ (симметрия $2A_2g$, рис. 3).

Приведённые в главе результаты опубликованы в работах [2-6].

В главе IV, на основе экспериментальных данных относительно изменения пространственной симметрии кристалла $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$, развита феноменологическая теория суперинного ФП в кристаллах типа $CaHSO_4$. В этих кристаллах при температуре $T_C \approx 400$ К происходит ФП из суперинной тетрагональной фазы D_{4h}^{19} в непроводящую моноклинную фазу C_{2h}^5 . Высокая ионная проводимость в фазе D_{4h}^{19} обусловлена трансляционным движением ионов водорода (протонов) или дейтерия по конкретным позициям в кристаллической решётке. В качестве таких позиций в научной литературе предлагались $8e$ - и $16h$ - позиции. На рис. 4 показана кристаллическая структура соединений в суперинной фазе и возможные позиции водорода.

Суперинный ФП связан с волновым вектором в точке X на границе зоны Бриллюэна. Звезда волнового вектора состоит из двух лучей. Группа волнового вектора имеет два двумерных НП. Следовательно, НП является четырёхкомпонентным: $\{C_i\}$, $i=1,2,3,4$. В этом случае, целый рациональный базис инвариантов записывается:

$$I_1 = C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2, \quad I_2 = C_1^2 C_2^2 + C_3^2 C_4^2, \quad I_3 = C_1^2 C_3^2 + C_2^2 C_4^2, \quad I_4 = C_1^2 C_4^2 + C_2^2 C_3^2, \\ I_5 = (C_1^2 + C_2^2) C_3^2 C_4^2 + (C_3^2 + C_4^2) C_1^2 C_2^2, \quad I_6 = C_1^2 C_2^2 C_3^2 C_4^2. \quad (28)$$

Разложение свободной энергии по НП:

$$F_C = 1/2 \gamma_1 I_1 + 1/4 u_1 (I_1^2 - 2I_2 - 2I_3 - 2I_4) + 1/2 u_2 I_2 + 1/2 u_3 I_3 + \\ + 1/4 v_1 I_5 + \dots \quad (29)$$

Деформационный вклад в свободную энергию имеет вид (3). Члены

-19-

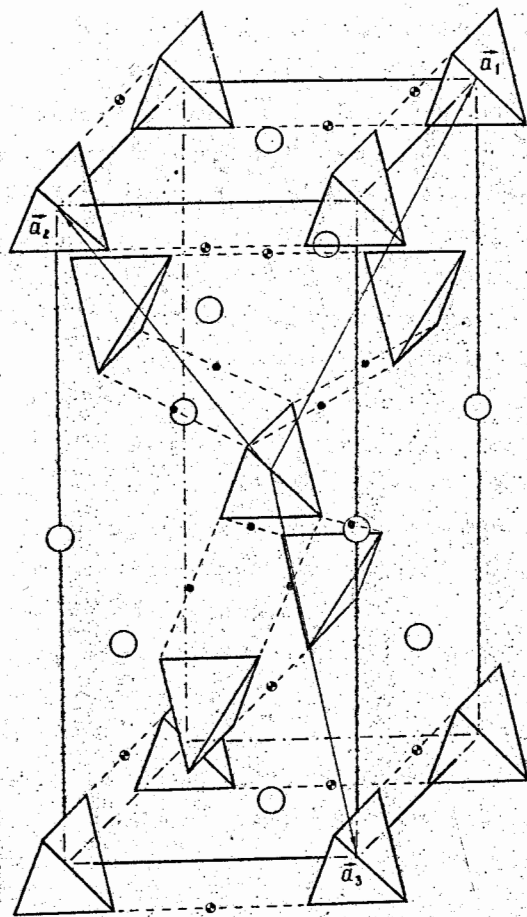


Рис. 4. Элементарная ячейка кристалла CsHSO_4 в суперионной фазе $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}). ∇, \triangle - SO_4 , \dots - 16H и 8e -позиции.

взаимодействия параметров C_i и e_i записываются:

$$F_{ce} = [\alpha/2(e_1+e_2) + \beta/2 e_3] I_1 + \gamma/2 e_6 (C_1^2 + C_2^2 - C_3^2 - C_4^2) + \delta [(C_1 C_2 - C_3 C_4)(e_4 - e_5)] \quad (30)$$

Таким образом, разложение свободной энергии принимает вид:

$$F = F_c + F_{ce} + F_e \quad (31)$$

Изменение пространственной симметрии $D_{4h}^{19} \rightarrow C_{2h}^5$ связано с конденсацией следующих компонент ПП: $C_1=C_2 \neq 0, C_3=C_4=0$ или $C_1=C_2=0, C_3=C_4 \neq 0$ (второй лучевой домен). Эффективный потенциал, описывающий ФП в монодоменное состояние, имеет вид:

$$F_{eff} = 1/2 \gamma C^2 + 1/4 u C^4 + 1/6 v C^6 + \alpha(e_1+e_2) C^2 + \beta e_3 C^2 + \gamma e_6 C^2 + \delta(e_4-e_5) C^2 + F_e \quad (32)$$

Феноменологические константы γ, u и v - очевидным образом связаны с γ_1, u_1 и v_1 из (29). Из уравнений состояния получаем:

$$e_1=e_2 = \frac{(\beta C_{13} - \alpha C_{33}) C^2}{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^2}, \quad e_5=-e_4 = \delta C^2/C_{44}, \quad e_6 = -\gamma C^2/C_{66},$$

$$e_3 = -\beta C^2/C_{33} - (2C_{13}/C_{33}) \frac{(\beta C_{13} - \alpha C_{33}) C^2}{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (33)$$

Уравнение для ПП имеет вид:

$$\gamma C + \tilde{u} C^3 + v C^5 = 0 \quad (34)$$

где \tilde{u} - перенормированная за счёт взаимодействия ПП с деформациями константа u :

$$\tilde{u} = u + 4\alpha \frac{(\beta C_{13} - \alpha C_{33})}{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^2} - 2\beta \left[\beta/C_{33} + (2C_{13}/C_{33}) \frac{(\beta C_{13} - \alpha C_{33})}{C_{33}(C_{11}+C_{12}) - 2C_{13}^2} \right] - 2\gamma^2/C_{66} - 4\delta^2/C_{44} \quad (35)$$

Перенормировка уменьшает константу u . При $\tilde{u} < 0$ происходит переход I рода. В этом случае, при температуре ФП T_c , возникает скачок ПП: $\Delta C^2 = -\tilde{u}/v$. Из формул (33) видно, что происходят также скачки деформаций e_1, e_2, e_3, e_4, e_5 и e_6 .

Для скачков коэффициентов жёсткости находим:

$$\Delta C_{11} = \Delta C_{12} = \Delta C_{22} = 2\alpha^2 / (u + 2v C^2), \quad \Delta C_{13} = 2\alpha\beta / (u + 2v C^2), \quad (36)$$

$$\Delta C_{33} = 2\beta^2 / (u + 2v C^2), \quad \Delta C_{44} = 2\delta^2 / (u + 2v C^2), \quad \Delta C_{66} = 2\gamma^2 / (u + 2v C^2)$$

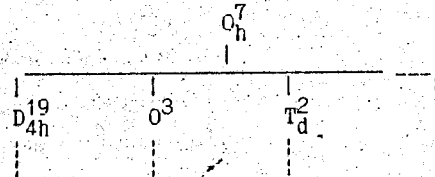
Подставляя значение скачка ПП: $\Delta C^2 = -\tilde{u}/v$ в формулы (36), можно найти изменения различных коэффициентов жёсткости кристалла в точке перехода.

Экспериментальные результаты показывают, что при ФП в низкосимметричную фазу протоны упорядочиваются в направлениях типа $[111]$ на сетке водородных связей, которая образуется в результате конденсации поворотных смещений ближайших тетраэдров XO_4 ($X=S, Se$). В связи с этим, можно предположить, что ПП ФП описывает упорядочение протонов. Действительно, из линейной комбинации базисных функций ответственного НП, по которому происходит ФП, можно получить функцию, которая описывает упорядочение протонов в направлении типа $[111]$. В этом случае, однако, имеются позиции, которые не затрагиваются ФП (так называемые "серые" позиции). Для изменения вероятности заполнения этих "серых" позиций необходимо ввести дополнительное взаимодействие. В данном случае, действительно, имеется взаимодействие вида $C^2 \cdot \eta$, где сопутствующий ПП η преобразуется по НП E_g точечной группы D_{4h} . После конденсации ПП C , взаимодействие $C^2 \cdot \eta$ приводит к конденсации сопутствующего ПП η , который описывает изменение вероятности "серых" позиций.

Таким образом, теоретический анализ суперинного ФП показывает, что представленная теория лишь в главных чертах описывает ФП. Более последовательная теория должна исходить из разложения

термодинамического потенциала вида (31), а также включать один или даже два сопутствующих ПП. Последняя ситуация возникает в случае необходимости учёта фононных степеней свободы.

Экспериментальные данные показывают, что суперинная фаза не является однородной фазой- кристалл разбивается на блоки. При исследовании фазовой диаграммы давление- температура, в соединении $CsHSO_4$ были обнаружены две дополнительные суперинные и две непроводящие фазы. Эти экспериментальные результаты можно интерпретировать таким образом, что суперинная фаза D_{4h}^{19} не является наиболее симметричной фазой для соединений типа $CsHSO_4$. Из рис. 4 видно, что соединения типа $CsHSO_4$ будут иметь более высокую симметрию, если тетраэдр SO_4 будет занимать центр, а ближайшие четыре тетраэдра SO_4 - некоторые вершины куба. Тогда группы SO_4 , как целое, образуют пространственную структуру подобную кристаллу алмаза (пр.гр. O_h^7). Такая гипотетическая фаза называется прафазой. 8e и 16h-позиции водорода в фазе D_{4h}^{19} индуцируют в прафазе, соответственно, 12 и 24-кратные позиции (в расчёте на примитивную ячейку). Следовательно, для определения всех возможных суперинных фаз, необходимо построить различные последовательности ФП, происходящих из прафазы:



Необходимо только следить за тем, чтобы вероятности заполнения позиций водородом были строго меньше единицы, т.е. число позиций на примитивную ячейку было больше числа ионов водорода.

Таким образом, задача классификации суперинных фаз и определения их пр.гр. сводится к задаче перечисления различных НП,

входящих в состав перестановочного представления.

Приведённые в главе результаты опубликованы в работах [7,8].

В приложении I собраны табличные данные. В приложении II приведены результаты симметричного анализа фононов с волновыми векторами в некоторых симметричных точках и симметричных направлениях зоны Бриллюэна для тетрагональной ($I4/mmm$) и ромбической ($Cmca$) фаз кристаллов La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Развита единая феноменологическая теория структурных и магнитных фазовых переходов (ФП) в кристаллах La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$). Определена симметрия параметра порядка (ПП) этих ФП.
2. Найдена температурная зависимость ПП, компонент тензора спонтанной деформации и упругих модулей кристалла при ФП.
3. С помощью симметричного анализа определены возможные магнитные структуры в кристаллической фазе R_4_2/nsm (см. рис. 3). Обнаружено, что в кристалле La_2CoO_4 могут реализоваться магнитные структуры симметрии B_{2g} и $2A_{2g}$. Последняя структура содержит две независимые базисные функции и является наиболее вероятной.
4. Рассмотрен спин-переориентационный ФП в магнитном поле, направленном перпендикулярно базисным плоскостям BO_2 ($B=Cu, Ni, Co$). В La_2CuO_4 , в магнитном поле, имеет место спин-переориентационный переход из магнитной структуры симметрии $2\tau_5$ в магнитную структуру симметрии $2B_{2g}$. В кристаллах La_2BO_4 ($B=Ni, Co$) предсказан спин-переориентационный переход из магнитной структуры симметрии τ_1 в магнитную структуру симметрии $2B_{2g}$ (см. рис. 2).
5. На основе экспериментальных данных относительно изменения пространственной симметрии $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) \rightarrow $P2_1/c$ (C_{2h}^5), предложена феноменологическая теория суперионного ФП в кристаллах типа $CsHSO_4$. Симметричный анализ суперионного ФП показывает, что

необходимо построение более последовательной теории суперионного перехода, которая должна, по-видимому, учитывать ещё один или даже два сопутствующих ПП.

6. Для кристаллов типа $CsHSO_4$ предложена прафаза симметрии $Fd\bar{3}m$ (O_h^7) и на её основе описана схема классификации возможных суперионных фаз.

Основные результаты работы опубликованы в следующих работах:

1. Плакида Н.М., Шахматов В.С. Структурный фазовый переход в La_2CuO_4 . Препринт ОИАИ, Р 17-87-488, Дубна, 1987.
2. Плакида Н.М., Шахматов В.С. Феноменологическая теория фазовых переходов в соединениях La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$). I. Структурные переходы. II. Магнитные переходы. Препринты ФЭИ-2248, 2249, Обнинск, 1992.
3. Plakida N.M., Shakhmatov V.S. Structural Phase Transitions in Superconducting La-Sr-Cu-O Compounds. Physica C, 1988, v.153-155, p.233-234.
4. Плакида Н.М., Шахматов В.С. Высокотемпературный сверхпроводник La-Sr-Cu-O- несобственный сегнетоэластик. Известия АН СССР, сер. физ., 1989, т.53, № 7, с.1236-1241.
5. Шахматов В.С. Структурные и магнитные фазовые переходы в соединениях La_2BO_4 ($B=Cu, Ni, Co$). Препринт ФЭИ-2024, Обнинск, 1989.
6. Plakida N.M., Shakhmatov V.S. Phase Transitions in La_2CuO_4 Type High- T_c Superconductors. In: Scattering, Reactions, Transitions in Quantum Systems, Obninsk, 1991. Proceedings of the Fourth Workshop, Obninsk, September, 1990.
7. Плакида Н.М., Шахматов В.С. Несобственный сегнетоэластический фазовый переход в суперионных кристаллах типа $CsHSO_4$. Известия АН СССР, сер. физ., 1987, т.51, № 12, стр.2107-2112.
8. Шахматов В.С. Суперионные фазы в кристаллах типа $CsHSO_4$. Кристаллография, 1991, т.36, вып.4, стр.1021-1023.