Stat. Sol. (b). 1983. **116**, N 1. P. 169. [11] Girifalco L. A., Weizer V. G.//Phys. Rev. 1959. **114**, N 3. P. 687. [12] Harrison D. E., Jr., Gay W. L., Effron H. M.// //J. Math. Phys. 1969. **10**, N 7. P. 1179. [13] Robinson M. T.//Sputtering by Particle Bombardment I./Ed. by R. Behrisch. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1981. P. 73.

Поступила в редакцию
22.07.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989, Т. 30, № 6

УДК 536.764

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППОЙ C^5_{3v}

А. И. Лебедев

(кафедра физики полупроводников)

Проведен теоретико-групповой анализ фазовых переходов 2-го рода, допускаемых в кристаллах с пространственной группой R3m(C^5_{3v}). Проанализированы условия появления и устойчивость низкосимметричных фаз, рассмотрена физическая реализация параметра порядка для всех фазовых переходов.

В настоящей работе проведен теоретико-групповой анализ фазовых переходов (ФП) 2-го рода, допускаемых в кристаллах с пространственной группой $R3m(C^5_{3v})$. Такую структуру, в частности, имеют при низкой температуре (ниже температуры сегнетоэлектрического ФП $O_h^5 \to C^5_{3v}$) узкозонные полупроводники-сегнетоэлектрики группы A^4B^6 (GeTe, $Pb_{1-x}Ge_xTe$ и др.). Необходимость анализа связана с поиском возможных структур, которые могут возникать в результате последовательных ФП в этих кристаллах, на что указывают некоторые эксперименты [1, 2].

Вопрос о возможных ФП 2-го рода в кристаллах с симморфной пространственной группой (пр. гр.) C^5_{3v} изучался ранее [3]. В этой работе, однако, были найдены не все возможные ФП; совсем не рассматривались ФП 2-го рода, которые могут происходить в изолированных точках на (p, T)-плоскости; не анализировались условия возникновения и устойчивость образующихся фаз, а также физическая реализация параметра порядка.

В настоящей работе мы следовали подходу, описанному в работе [4] *. Условие вещественности плотности накладывает существенные ограничения на возможные векторы $\mathbf{k}$, характеризующие представления, которые описывают изменение симметрии при ФП 2-го рода. Согласно [4, 7], в пр. гр. C^5_{3v} такими векторами являются: 1) векторы, эквивалентные обратным ($\mathbf{k} \equiv -\mathbf{k}$), которые лежат в точках $\Gamma(\mathbf{k}=0)$, $L(\mathbf{k}=\mathbf{b}_1/2)$, $X(\mathbf{k}=(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)/2)$ и $T(\mathbf{k}=(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2+\mathbf{b}_3)/2)$; 2) векторы $\mathbf{k}$, которые переходят в $-\mathbf{k}$ при операции отражения σ_v. Это векторы, лежащие на оси Σ ($\mathbf{k}=\lambda(\mathbf{b}_2-\mathbf{b}_3)$) и векторы, лежащие на поверхности зоны Бриллюэна на линии Y ($\mathbf{k}=\mathbf{b}_1/2+\lambda(\mathbf{b}_2-\mathbf{b}_3)$).

В пр. гр. C^5_{3v} имеются три неприводимых представления, отвечающих точке Г: два одномерных (Γ_1, Γ_2) и одно двумерное (Γ_3). Для того чтобы в кристалле был возможен ФП 2-го рода, необходимо, чтобы

* Задача нахождения возможных ФП 2-го рода в рамках теории Ландау детально обсуждается в книгах [5, 6]. Из других подходов к решению этой задачи следует отметить подход, основанный на анализе критерия Бирмана [6]. Он очень удобен для анализа ФП, происходящих без изменения объема примитивной ячейки, однако для представлений с $\mathbf{k} \neq 0$ требует построения всех подгрупп заданной пр. гр. с кратным объемом примитивной ячейки.

представление $\mathscr{D}$, по которому преобразуется параметр порядка (ПП), удовлетворяло условиям Ландау ($[\mathscr{D}]^3 \not\supset \Gamma_1$) и Лифшица ($\{\mathscr{D}\}^2 \times V \not\supset \not\supset \Gamma_1$); такие представления называют активными. Примером активного представления является Γ_2. Представление Γ_3 удовлетворяет условию Лифшица, но не удовлетворяет условию Ландау (симметрия допускает существование кубического инварианта). Поэтому связанный с этим представлением ФП может быть переходом 2-го рода только в изолированной точке на (p, T)-плоскости, в которой одновременно обращаются в нуль коэффициенты при инвариантах второй и третьей степени ПП. Симметрия образующейся фазы определяется инвариантом пятой степени, причем независимо от его знака возникает моноклинная ячейка, описываемая двухкомпонентным ПП ($\eta 0$). Триклинная ячейка, описываемая ПП ($\eta\rho$), где $\eta, \rho \neq 0$, неустойчива при малых $\eta^2+\rho^2$ [8].

Звезда волнового вектора T состоит из одного луча; группа волнового вектора $G_T=C_{3v}$. В точке T пр. гр. C^5_{3v} также имеет три неприводимых представления: два одномерных (T_1, T_2) и одно двумерное (T_3); все они являются активными. Находя элементы симметрии и векторы трансляции, которые оставляют преобразующуюся по данному неприводимому представлению плотность

$$\delta\rho \sim \varphi(r)\exp(i\mathbf{kr}) + \text{к. с.}$$

инвариантной, можно определить получающуюся в результате ФП пр. гр. низкосимметричной фазы. Результаты проведенного анализа сведены в таблицу. В ней для каждого неприводимого представления указаны все удовлетворяющие условию устойчивости значения вектора параметра порядка, векторы трансляций параллелепипеда Бравэ, число, указывающее, во сколько раз увеличивается объем примитивной ячейки при ФП, и, наконец, пр. гр. низкосимметричной фазы. В случае двух- и трехкомпонентных ПП, когда в зависимости от соотношения коэффициентов при инвариантах 4-й и более высоких степеней ПП возможны различные типы искажения структуры, в таблице дополнительно указаны условия устойчивости данной фазы. Так, например, в зависимости от знака K_6 при инварианте шестой степени $\Phi_6=K_6(\eta^3-3\eta\rho^2)^2$, где η и ρ — компоненты вектора ПП, неприводимое представление T_3 будет описывать ФП в пр. гр. C_s^3 или C_s^4. Состояние, описываемое ПП ($\eta\rho$), где $\eta, \rho \neq 0$, которому отвечала бы пр. гр. C_1^1, неустойчиво при малых $\eta^2+\rho^2$ и поэтому не включено в таблицу.

Группы волновых векторов, лежащих в точках L и X, совпадают: $G_L=G_X=C_s$. Малые представления, отвечающие этим точкам, распадаются на два одномерных неприводимых представления. Поскольку звезды этих волновых векторов состоят из трех лучей, то полное представление пр. гр. C^5_{3v} распадается на два трехмерных неприводимых представления: L_1 и L_2 (X_1 и X_2). Из них активными являются L_1, L_2 и X_2; представление X_1 допускает появление кубического инварианта, и поэтому ФП 2-го рода, описываемый этим представлением, может происходить лишь в изолированной точке.

Функция плотности для представлений L_1, L_2, X_1, X_2 описывается совокупностью трех функций (φ_1, φ_2, φ_3), а ПП оказывается трехкомпонентным. Поэтому пр. гр. низкосимметричных фаз могут быть найдены только после того, как будут получены векторы ПП, отвечающие минимуму энергии кристалла. Записывая все допускаемые симметрией инварианты 4-й степени, составленные из коэффициентов c_i при функциях φ_i:

$$\Phi_4=B_1(c_1^2+c_2^2+c_3^2)^2+B_2(c_1^2c_2^2+c_1^2c_3^2+c_2^2c_3^2),$$

Возможные фазовые переходы 2-го рода в кристаллах с пространственной группой C_{3v}^5

Представление	Вектор ПП	Решетка Бравэ	Векторы трансляции	Изменение объема	Пр. гр.	Условия устойчивости	Реализация ПП**
Γ_2	(η)	Γ_{rh}	[100, 010, 001]	1	$R3\ (C_3^4)$	—	$\mathbf{M} \parallel C_3$
Γ_3	$(\eta 0)$*	Γ_m^b	[100, 010, 001]	1	$Bm\ (C_s^3)$	—	$\mathbf{P} \parallel \sigma$; $\mathbf{M} \perp \sigma$
T_1	(η)	Γ_{rh}	[011, 101, 110]	2	$R3m\ (C_{3v}^5)$	—	$\mathbf{P} \parallel C_3$; СС (АВ)
T_2	(η)	Γ_{rh}	[011, 101, 110]	2	$R3c\ (C_{3v}^6)$	—	$\mathbf{J} \parallel C_3$
T_3	$(\eta 0)$	Γ_m^b	[011, 101, 110]	2	$Bm\ (C_s^3)$	$K_6 < 0$	$\mathbf{P} \parallel \sigma$; $\mathbf{J} \perp \sigma$; СС (АВ)
	(0η)	Γ_m^b	[222, 101, 110]	2	$Bb\ (C_s^4)$	$K_6 > 0$	$\mathbf{P} \perp \sigma$; $\mathbf{J} \parallel \sigma$
L_1	$(\eta 00)$	Γ_m^b	[200, 010, 001]	2	$Bm\ (C_s^3)$	$B_2 > 0$	$\mathbf{P} \parallel \sigma$; $\mathbf{J} \perp \sigma$; СС (АВ)
	$(\eta\eta\eta)$	Γ_{rh}	[200, 020, 002]	8	$R3m\ (C_{3v}^5)$	$B_2 < 0$	СС ($\mathrm{ABC_3D_3}$); АСЭ
	$(\eta\eta 0)$*	Γ_m^b	[001, 200, 020]	4	$Bm\ (C_s^3)$	$B_2 = 0$, $K_2 < 0$, $K_3 > 9\lvert K_2\rvert/4$	СС ($\mathrm{ABC_2}$); АСЭ
L_2	$(\eta 00)$	Γ_m^b	[200, 010, 001]	2	$Bb\ (C_s^4)$	$B_2 > 0$	$\mathbf{P} \perp \sigma$; $\mathbf{J} \parallel \sigma$
	$(\eta\eta\eta)$	Γ_{rh}	[200, 020, 002]	8	$R3c\ (C_{3v}^6)$	$B_2 < 0$	АФМ
	$(\eta\bar{\eta}0)$*	Γ_m^b	[001, 200, 020]	4	$Bm\ (C_s^3)$	$B_2 = 0$, $K_2 < 0$, $K_3 > 9\lvert K_2\rvert/4$	АФМ
X_1	$(\eta 00)$*	Γ_m	[100, $01\bar{1}$, 011]	2	$Pm\ (C_s^1)$	$B_2 > 0$	$\mathbf{P} \parallel \sigma$; $\mathbf{J} \perp \sigma$; СС (АВ)
	$(\eta\eta\eta)$*	Γ_{rh}	[$\bar{1}11$, $11\bar{1}$, $11\bar{1}$]	4	$R3m\ (C_{3v}^5)$	$B_2 < 0$	СС ($\mathrm{AB_3}$); АСЭ
X_2	$(\eta 00)$	Γ_t	[100, $0\bar{1}1$, 011]	2	$P1\ (C_1^1)$	$B_2 > 0$	произвольные $\mathbf{P}$, $\mathbf{J}$; СС (АВ)
	$(\eta\eta\eta)$	Γ_{rh}	[$\bar{1}11$, $1\bar{1}1$, $11\bar{1}$]	4	$R3\ (C_3^4)$	$B_2 < 0$	АФМ
	$(\eta\bar{\eta}0)$*	Γ_m^b	[$11\bar{1}$, $\bar{1}11$, $1\bar{1}1$]	4	$Bm\ (C_s^3)$	$B_2 = 0$, $K_2 < 0$, $K_3 > 9\lvert K_2\rvert/4$	СС ($\mathrm{ABC_2}$); АСЭ

* Отмеченные ФП могут быть переходами 2-го рода только в изолированных точках на (p, T)-плоскости.

** Принятые сокращения: СС — сверхструктура; АСЭ — сложная антисегнетоэлектрическая структура; АФМ — сложная антиферромагнитная структура или структурное искажение; $\mathbf{M}$ — однородный аксиальный, $\mathbf{J}$ — неоднородный аксиальный, $\mathbf{P}$ — полярный вектор.

и минимизируя потенциал Φ_4, находим, что при $B_2 > 0$ минимуму Φ_4 отвечает ПП $(\eta 00)$, а при $B_2 < 0$ — ПП $(\eta\eta\eta)$. Пр. гр., соответствующие этим решениям, указаны в таблице. Для представлений L_1, L_2 и X_2 в изолированной точке на (p, T)-плоскости, в которой одновременно обращаются в нуль коэффициент при инварианте второй степени и B_2, симметрия образующейся фазы определяется минимизацией потенциала, составленного из инвариантов шестой степени:

$$\Phi_6=K_1(c_1^2+c_2^2+c_3^2)^3+K_2(c_1^2+c_2^2+c_3^2)(c_1^2c_2^2+c_1^2c_3^2+c_2^2c_3^2)+K_3c_1^2c_2^2c_3^2.$$

Минимизация Φ_6 приводит не только к известным фазам с ПП ($\eta 00$) и ($\eta\eta\eta$), но еще и к фазе с ПП($\eta\eta 0$), устойчивой при $K_2<0$ и $K_3>9|K_2|/4$; ей отвечает пр. гр. C_s^3 (см. таблицу).

Представления с волновыми векторами, лежащими в точках Σ и Y, одномерны и неприводимы. В общем случае они не удовлетворяют ни условию Ландау, ни условию Лифшица. Поэтому ФП 2-го рода с образованием несоразмерных фаз в пр. гр. C^5_{3v} могут происходить только в изолированных точках на (p, T)-плоскости.

Анализируя локальную симметрию всех узлов в ячейке низкосимметричной фазы, нетрудно найти физическую реализацию ПП для каждого из рассмотренных ФП. Так, функция, осуществляющая неприводимое представление Γ_2, преобразуется как однородный аксиальный вектор $\mathbf{M}\|C_3$, т. е. такое искажение решетки должно наблюдаться при ферромагнитном ФП. Представлению Γ_3 могут отвечать как сегнетоэлектрический ФП (полярный вектор лежит в одной из плоскостей σ), так и ферромагнитный ФП (аксиальный вектор $\mathbf{M}$ перпендикулярен σ). Однако, поскольку по представлению Γ_3 преобразуются и компоненты тензора деформации, эти ФП должны быть соответственно сегнетоэластическим и магнитоэластическим.

Неприводимым представлениям с $\mathbf{k}\neq 0$ отвечают другие ФП: сверхструктурное упорядочение атомов; образование *сегнетиэлектрических* и антисегнетоэлектрических структур, описываемых полярным вектором $\mathbf{P}$; появление антиферромагнитных структур или структурных искажений, описываемых аксиальным вектором $\mathbf{J}$. Результаты анализа для всех возможных ФП 2-го рода из пр. гр. C^5_{3v} приведены в последнем столбце таблицы; для сверхструктур в скобках указана формула сверхструктуры.

В заключение обсудим данные работ [1, 9] в связи с настоящими расчетами. Рентгеновские исследования образцов $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te(In)$ обнаружили в них последовательные ФП $\Gamma_c^f\to\Gamma_{rh}\to\Gamma_m$ при 140 и 50 К [1]. Хотя температура первого ФП слишком высока для возможного в этих кристаллах сегнетоэлектрического ФП $O_h^5\to C^5_{3v}$, не исключено, что второй ФП ($\Gamma_{rh}\to\Gamma_m$) также является сегнетоэлектрическим (сегнетоэластическим). Как следует из анализа, такой ФП должен быть переходом 1-го рода и должен происходить по представлению Γ_3. Поскольку он будет сопровождаться смягчением ТА-фонона в направлении $\mathbf{q}\perp\sigma$, то в кристаллах следует ожидать появления сильных акустических аномалий и небольшого рассеяния электронов проводимости на мягких акустических фононах. Такой же ФП, вероятно, мог бы отвечать и особенности в рассеянии около 50 К в кристаллах n-$Pb_{1-x}Ge_xTe_{1-y}S_y$ [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Александров О. В., Киселева К. В.//Кр. сообщ. по физике ФИАН СССР. 1984. № 8. С. 7. [2] Ortalli I.//Ferroelectrics. 1984. **54**. P. 325. [3] Гаджиев Б. Р., Мехтиев Т. Р.//Изв. АН АзССР, сер. физ.-техн. и матем. наук. 1983. № 4. С. 70. [4] Любарский Г. Я. Теория групп и ее применение в физике. М., 1957. [5] Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Озеров Р. П. Нейтронография магнетиков.// //Нейтроны и твердое тело. М., 1981. Т. 2. [6] Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М., 1984. [7] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М., 1986. [8] Гуфан Ю. М., Сахненко В. П.//ЖЭТФ. 1972. **63**, № 5. С. 1909. [9] Лебедев А. И., Случинская И. А.//Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. **51**, № 10. С. 1683.

Поступила в редакцию
05.09.88