

АНАЛІЗ ДИСПЕРСІЇ ФОНОННИХ СТАНІВ У ТЕТРАГОНАЛЬНИХ КРИСТАЛАХ ZnP_2 ТА CdP_2 МЕТОДОМ ПРОЕКТИВНИХ ПРЕДСТАВЛЕНЬ

В. О. Губанов¹, С. В. Коряков¹, Р. А. Поведа², З. З. Янчук¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
просп. Глушкова, 2, Київ, 03680, Україна

²Кам'янець-Подільський педагогічний університет
вул. Івана Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна
(Отримано 2 липня 2001 р.)

До аналізу дисперсії фононних станів в ізоструктурних тетрагональних кристалах ZnP_2 та CdP_2 застосовано метод проективних представлень груп хвильового вектора. Для ґраток досліджуваних кристалів побудовано незвідні представлення груп хвильових векторів у точках Γ , Z і A та враховано вплив інверсії часу на енергетичні спектри елементарних збуджень у цих точках. Застосування теорії проілюстровано описом енергетичних спектрів фононних станів у тетрагональних кристалах ZnP_2 та CdP_2 . Спектри експериментально досліджено методами спектроскопії комбінаційного розсіяння світла. Для побудови дисперсійних кривих фононних станів використано їх класифікацію у кратних зонах Джонса.

Ключові слова: ZnP_2 , CdP_2 , дисперсійні криві, фононні стани, проективні представлення, комбінаційне розсіяння світла.

PACS number(s): 78.30.-j, 31.30.Gs

Енантіоморфи кристалів тетрагональної модифікації дифосфідів цинку та кадмію, α - ZnP_2 та α - CdP_2 є широкозонними непрямими напівпровідниками з великими значеннями сталих обертання площин поляризації світла для видимого червоного діапазону довжин хвиль. Енергетичні спектри фононних станів цих кристалів та їх дисперсію ретельно вивчали експериментальними методами інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії [1–4] та спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС) [4–7]. При цьому структуру спектрів та природу фононних станів пояснювали особливостями міжатомних зв'язків [4,6,7]. Незважаючи на це, досі не було застосовано теорії, яка б дала змогу на основі симетрійних уявлень якісно описати дисперсію фононних збуджень у цих кристалах для довільного напрямку в зоні Бріллюена. У цій статті на прикладі ґраток кристалів α - ZnP_2 та α - CdP_2 ми вперше показали, як застосовувати метод проективних представлень груп симетрії для визначення дисперсії енергетичних станів (зокрема фононних) у кристалічних енантіомерах і як енергетичні спектри оптичних ізомерів класифікувати за їхнім кристалічним класом. Поєднання результатів такого аналізу з експериментально отриманими значеннями енергії коливальних мод дозволяє досить точно побудувати криві дисперсії для кожного з напрямків. Дифосфід цинку може кристалізуватися в тетрагональній (α - ZnP_2) і моноклінній (β - ZnP_2) системах, тоді як для дифосфиду кадмію відома лише тетрагональна (α - CdP_2), ґратка якої ізоструктурна до ґратки тетрагональної модифікації дифосфиду цинку. У нашій праці досліджено лише тетрагональні кристали, які для обох сполук можуть існувати у двох енантіоморфних модифікаціях — правій та лівій [7]. Ці енантіоморфні модифікації, як і будь-які оптичні ізомери, переходять одна в одну за допомогою операції інверсії [8],

а не часто застосовуваного в літературі простого відбивання в площині (це фундаментальне положення, як підтверджує подальший розрахунок, дуже спрощує обчислення й інтерпретацію одержаних результатів). Симетрія ґраток правих модифікацій характеризується просторовою групою $P4_12_12(D_4^4)$, лівих — $P4_32_12(D_4^8)$ [9], а кристалічний клас, до якого належать кристали обох модифікацій, — точковою групою $422(D_4)$. На рис. 1 і 2 наведені елементарні комірки та графіки просторових груп симетрії кристалів обох енантіоморфних форм цих сполук (параметри елементарних комірок та координати атомів відповідають кристалові α - ZnP_2 [10]). Кристалофізична та кристалографічна системи координат орієнтовані так: $Oz \parallel OZ \parallel C_4$, $Ox \parallel OX \parallel (u_2)_1$, $Oy \parallel OY \parallel (u_2)_2$.

Оскільки структури енергетичних спектрів обох енантіоморфних модифікацій, що, природно, належать до одного й того ж кристалічного класу, повинні бути однаковими, то фононний спектр для певного напрямку в \mathbf{k} -просторі, який містить 72 гілки, не залежить від типу модифікації. У Γ -точці фундаментальні коливальні моди, що описуються представленнями всіх зміщень атомів елементарної комірки, класифікуються за незвідними представленнями групи $422(D_4)$ так :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 9\Gamma_1 + 9\Gamma_2 + 9\Gamma_3 + 9\Gamma_4 + 18\Gamma_5$$

або

$$\Gamma_{\text{vib}} = 9A_1 + 9A_2 + 9B_1 + 9B_2 + 18E,$$

у тому числі для акустичних коливань

$$\Gamma_{\text{ac}} = \Gamma_2 + \Gamma_5$$

або

$$\Gamma_{ac} = A_2 + E,$$

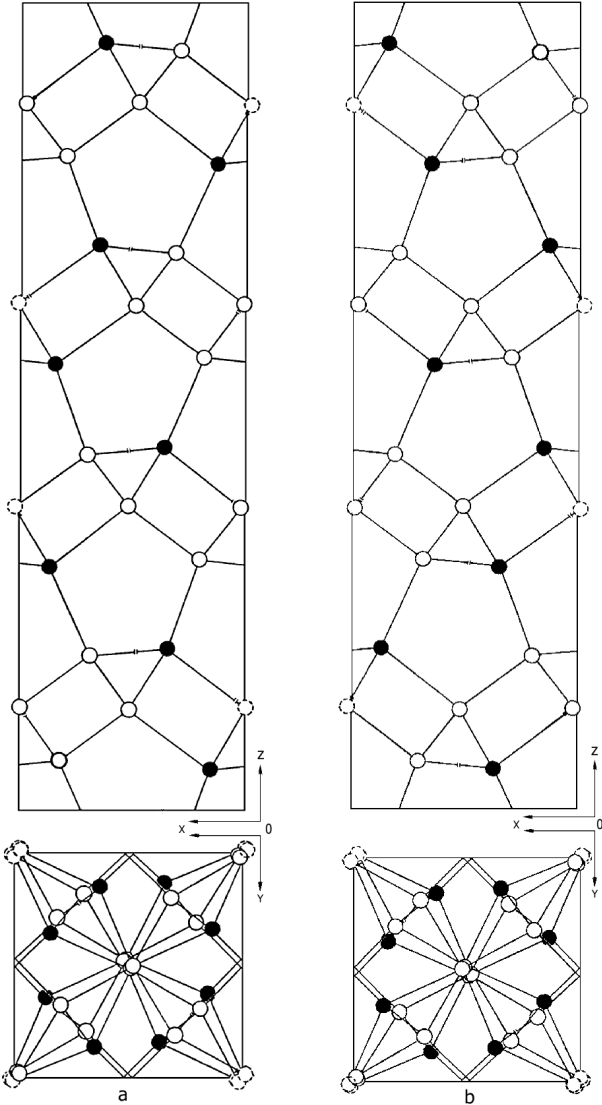


Рис. 1. Схематичне зображення структури тетрагональних кристалів ZnP_2 правої (а) та лівої (б) модифікацій: \circ — атоми Zn , \bullet — атоми P , суцільними лініями виділена елементарна комірка.

і для оптичних

$$\Gamma_{opt} = 9\Gamma_1 + 8\Gamma_2 + 9\Gamma_3 + 9\Gamma_4 + 17\Gamma_5$$

або

$$\Gamma_{opt} = 9A_1 + 8A_2 + 9B_1 + 9B_2 + 17E.$$

69 оптичних фундаментальних коливних мод розділяються на 34 ($17\Gamma_5$) або ($17E$) активні в КРС і ІЧ-поглинанні, 27 ($9\Gamma_1, 9\Gamma_3, 9\Gamma_4$) або ($9A_1, 9B_1, 9B_2$) активних у спектрах КРС та 8 ($8\Gamma_2$) або ($8A_2$) активних у спектрах ІЧ-поглинання.

Розгляд фононних станів проведемо вздовж напрямку $\Gamma - Z$, оскільки точки Γ і Z — точки високої симетрії і, відповідно, густина станів у цих точках також є високою [11,12].

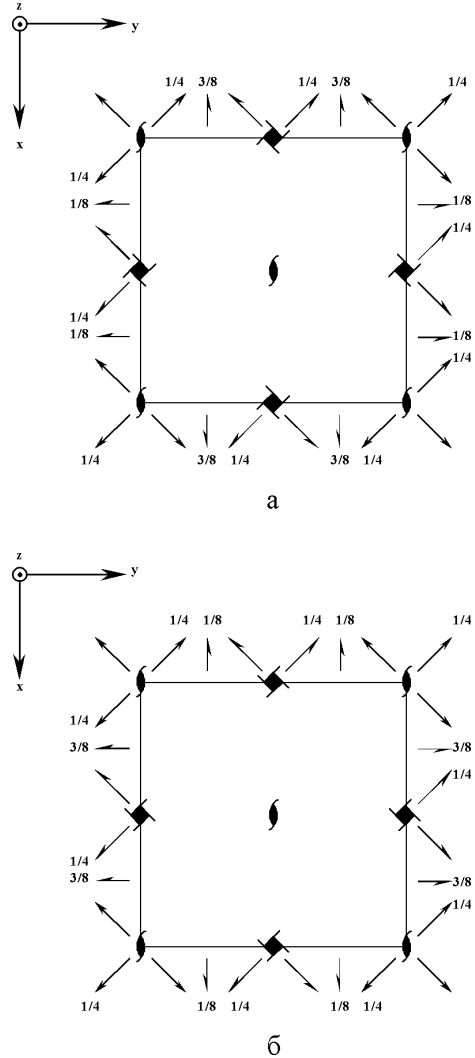


Рис. 2. Схематичне зображення просторових груп симетрії $P4_12_12$ (а) та $P4_32_12$ (б).

Побудуємо незвідні проєктивні представлення $D_{\mathbf{k}}$ груп хвильових векторів $G_{\mathbf{k}}$ в точках Γ, Z та A . Представлення $D_{\mathbf{k}}$ містять нескінченне число членів $D_{\mathbf{k}}(h)$ для елементів $h \in D_{\mathbf{k}}$. Кожен з елементів можна записати як $h = (\alpha + \mathbf{a}|r)$, де r — поворотний елемент, сукупність яких утворює точкову групу $F_{\mathbf{k}}$, що ізоморфна фактор-групі групи $G_{\mathbf{k}}$ за нескінченною інваріантною підгрупою трансляцій, α — вектор нетривіальної трансляції, що відповідає поворотному елементу r , і \mathbf{a} — вектор тривіальної трансляції на періоди ґратки Браве. Значення $D_{\mathbf{k}}(h)$ для представлень визначаємо за такою формулою:

$$D_{\mathbf{k}}(h) = e^{-i\mathbf{k}(\alpha+\mathbf{a})\cdot\mathbf{u}(r)} D(r), \quad (1)$$

де $u(r) = u_{1\mathbf{k}}(r)$, якщо розглядаються стани з цілим спіном, і $u(r) = u_{1\mathbf{k}}(r)u_2(r)$ для станів з напівцілим спіном. Функції $u_{1\mathbf{k}}$ зводять фактор-систему $\omega_1(r_2, r_1)$, яка визначається властивостями просторової групи кристала, до стандартного вигляду $\omega'_1(r_2, r_1)$; $u_2(r)$ — функції, що зводять фактор-систему $\omega_2(r_2, r_1)$, яка визначає перехід у спіновий простір, до стандартного вигляду $\omega'_2(r_2, r_1)$, добуток $u_{1\mathbf{k}}(r)u_2(r)$ зводить до стандартного вигляду фактор-систему, що описує перетворення спінів. $D(r)$ — матриці незвідних представлень того класу, до якого належить відповідна фактор-система. Надалі зручно ввести такі позначення: $D_{\mathbf{k}}(h)$ і $D(h)$ — представлення, що описують стани з цілим спіном, а $D'_{\mathbf{k}}(h)$ і $D'(h)$ — з напівцілим спіном.

Під час пошуку незвідних представлень груп хвильових векторів у точках Γ , Z та Λ за канонічні значення хвильових векторів візьмімо значення $\mathbf{k}_{\Gamma} = 0$, $\mathbf{k}_Z = -\frac{b_1}{2}$ та \mathbf{k}_{Λ} , тобто в об'ємі першої зони Бріллюена при суміщенні центра зони з точкою $(0,0,0)$ будемо включати точки, що лежать на її межі з боку від'ємних значень κ .

Для точок Γ і Z групи хвильових векторів однакові й збігаються з повною просторовою групою G , елементи якої прийнято позначати буквою g . Точку Λ розглядаємо окремо, оскільки для неї група хвильового вектора відрізняється, тут вона ізоморфна групі 4 (C_4). Базисні елементи $h_i = g_i$ (вони визначають ці групи), що можуть містити лише нетривіальні трансляції, які пов'язані з вибором нетривіальних трансляцій для твірних, визначено так: $h_1 = (0 | e)$, $h_2 = (\frac{a_1}{2} | c_2)$, $h_3 = (\frac{3a_1}{4} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} | c_4)$, $h_4 = (\frac{3a_1}{4} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} | c_4^3)$, $h_5 = (\frac{3a_1}{4} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} | (u_2)_1)$, $h_6 = (\frac{a_1}{4} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} | (u_2)_2)$, $h_7 = (\frac{a_1}{2} | (u'_2)_1)$, $h_8 = (0 | (u'_2)_2)$ для групи $P4_12_12$, а для групи $P4_32_12$ — $h_1 = (0 | e)$, $h_2 = (\frac{a_1}{2} | c_2)$, $h_3 = (\frac{3a_1}{4} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} | c_4)$, $h_4 = (\frac{a_1}{4} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} | c_4^3)$, $h_5 = (\frac{a_1}{4} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} | (u_2)_1)$, $h_6 = (\frac{3a_1}{4} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} | (u_2)_2)$, $h_7 = (\frac{a_1}{2} | (u'_2)_1)$, $h_8 = (0 | (u'_2)_2)$. Тут \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — основні вектори ґратки, спрямовані вздовж осей Oz , Ox та Oy відповідно. Такий вибір твірних базисних елементів пов'язаний із стандартним вибором у кристалічній ґратці точок відліку для векторів нетривіальних трансляцій.

$\omega_1(r_2, r_1)$	r_1	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$
r_2									
e		1	1	1	1	1	1	1	1
c_2		1	1	1	1	1	1	1	1
c_4		1	1	1	1	1	1	1	1
c_4^3		1	1	1	1	1	1	1	1
$(u_2)_1$		1	-1	-i	i	i	-i	-1	1
$(u_2)_2$		1	-1	-i	i	i	-i	-1	1
$(u'_2)_1$		1	-1	-i	i	i	-i	-1	1
$(u'_2)_2$		1	-1	-i	i	i	-i	-1	1

Таблиця 1. Фактор-система класу K_1 для групи $P4_12_12$ (точка Z).

Примітка: для групи $P4_32_12$ фактор-систему $\omega_1(r_2, r_1)$ будемо аналогічно.

Фактор-систему $\omega_1(r_2, r_1)$ для точок Γ і Z будемо за формулою:

$$\omega_1(r_2, r_1) = e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{r}_2^{-1}\mathbf{k})\alpha_1}. \quad (2)$$

Очевидно, що всі елементи $\omega_1(r_2, r_1)$ для точки Γ дорівнюють одиниці. Це означає, що вона збігається зі стандартною фактор-системою групи 422 класу K_0 $\omega'_{(0)}(r_2, r_1)$.

	точка	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$
$P4_12_12$	Z	1	i	$-\varepsilon_8$	$-\varepsilon_8^3$	$-\varepsilon_8$	ε_8^3	-1	i
$P4_32_12$	Z	1	$-i$	ε_8^3	ε_8	$-\varepsilon_8^3$	ε_8	1	i

Таблиця 2. Функції $u_{1\mathbf{k}}(r)$.

Ці фактор-систему належать до класу K_1 , оскільки для комутуючих елементів цієї групи відношення $\frac{\omega_1(r_2, r_1)}{\omega_1(r_1, r_2)}$ дорівнює -1 . Отримані фактор-систему зводимо до стандартних функціями $u_{1\mathbf{k}}(r)$ (наведені в табл. 2), які розраховуємо за формулами:

$$u_{1\mathbf{k}}(a^\kappa) = \frac{\omega_{an}^{\kappa/n}}{\omega_{a\kappa}} \varepsilon^\kappa, \quad (3)$$

$$u_{1\mathbf{k}}(b^p) = -\frac{\omega^{p/2}(b, b)}{\omega_{am}\omega(a, a)}, \quad (4)$$

де $\omega_{an} = \omega(a, a)\omega(a, a^2) \dots \omega(a, a^{n-1})$, κ і p — цілі числа. Число m визначаємо зі співвідношення $\alpha' = e^{i\frac{2\pi m}{n}}$, де $\alpha' = \frac{\omega(b, a)\omega(a^{n-1}, a)}{\omega_{an}^{2/n}\omega(a^{n-1}, b)}$, n — порядок головної осі (в нашому випадку $n=4$). Для групи $P4_12_12$ $m=1$, а для $P4_32_12$ — $m=3$.

$$\varepsilon = \frac{\omega(b, a^{n-1})}{\omega_{am}\omega(a, a)} (\alpha')^{1/2}.$$

Вирази (3), (4) використовують для твірних елементів b^p та a^κ , а для елементів $r = b^p a^\kappa$ — співвідношення

$$u_{1\mathbf{k}}(b^p a^\kappa) = \frac{u_{1\mathbf{k}}(a^\kappa)u_{1\mathbf{k}}(b^p)}{\omega_1(b^p, a^\kappa)}. \quad (5)$$

Усі фактор-систему $\omega_1(r_2, r_1)$ зводимо до стандартної $\omega'_1(r_2, r_1)$ за допомогою співвідношення

$$\omega'_1(r_2, r_1) = \frac{\omega_1(r_2, r_1)u(r_2, r_1)}{u(r_2)u(r_1)}.$$

Ця фактор-система, що збігається зі стандартною фактор-системою класу K_1 $\omega'_{(1)}(r_2, r_1)$ для групи 422, наведена в табл. 3.

Фактор-систему $\omega_1(r_2, r_1)$ будемо за формулою:

$$\omega_1(r_2, r_1) = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 \leq \theta < 2\pi, \\ -1 & \text{при } 2\pi \leq \theta < 4\pi, \end{cases} \quad (6) \quad \text{де } \theta \text{ — кут повороту при обертанні, що відповідає добуткові елементів } r_1 r_2.$$

$\omega'_{(1)}(r_2, r_1), [\omega'_1(r_2, r_1), \omega'_2(r_2, r_1)]$	r_1	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_1$
r_2									
e		1	1	1	1	1	1	1	1
c_2		1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
c_4		1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
c_4^3		1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
$(u_2)_1$		1	1	1	1	1	1	1	1
$(u_2)_2$		1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$(u'_2)_1$		1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
$(u'_2)_1$		1	-1	-1	-1	1	1	1	-1

Таблиця 3. Стандартна фактор-система класу K_1 для групи 422.

Ця фактор-система для точок Γ та Z одна й та сама, оскільки вона визначається лише групою симетрії напрямків хвильових векторів і є фактично коефіцієнтом переходу в спіновий простір. Для отримання $\omega_1(r_2, r_1)$ задамо групу за допомогою твірних елементів і визначальних співвідношень. Твірні елементи оберемо так: $a = c_4$, $b = (u_2)_1$. Суттєво, що в цьому випадку як визначальні слід узяти співвідношення для подвійної групи: $a^8 = e$, $b^4 = e$, $ab = qba^3$ (доведення див. доданок роботи [13]), де q — комутуючий з усіма елементами симетрії поворот на кут 2π навколо довільної осі (для подвійних груп). Таким чином, матимемо $e = b^0 a^0$, $c_2 = b^0 a^2$, $c_4 = b^0 a^1$, $c_4^3 = b^0 a^3$, $(u_2)_1 = b^1 a^0$, $(u_2)_2 = qb^1 a^1$, $(u'_2)_1 = qb^1 a^1$, $(u'_2)_2 = b^1 a^3$. Розрахована для групи 422 фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ наведена в табл. 4.

$\omega_2(r_2, r_1)$	r_1	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_1$
r_2									
e		1	1	1	1	1	1	1	1
c_2		1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
c_4		1	1	1	-1	-1	1	-1	-1
c_4^3		1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
$(u_2)_1$		1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
$(u_2)_2$		1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$(u'_2)_1$		1	-1	1	1	-1	-1	-1	1
$(u'_2)_2$		1	1	-1	1	1	-1	-1	-1
$u_2(r)$		1	-1	-i	i	i	i	-1	-1

Таблиця 4. Фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ для кристалічного класу 422 (I) та функції $u_2(r)$ (II).

Процедура зведення $\omega_2(r_2, r_1)$ до стандартної $\omega'_2(r_2, r_1)$ аналогічна до процедури зведення $\omega_1(r_2, r_1)$. Фактор-система $\omega'_2(r_2, r_1)$ так само, як і $\omega'_1(r_2, r_1)$, належить до класу K_1 . Така стандартна $\omega'_1(r_2, r_1)$ фактор-система вже була наведена в

табл. 3. У табл. 5 подано характери незвідних проективних представлень, що відповідають стандартній фактор-системі класу K_1 [14]. Характери незвідних проективних спінових представлень одержуємо множенням характерів табл. 5 на відповідні значення функції $u_2(r)$. Легко бачити, що вони збігаються з характеристами незвідних спінових представлень подвійної групи $(422)' (D'_4)$, усі незвідні представлення якої наведені в табл. 6.

Для побудови характерів незвідних проективних представлень для точок Γ і Z залишилось обчислити значення експонент $e^{-i\mathbf{k}(\alpha+\mathbf{a})}$. Значення векторів \mathbf{a} (табл. 7) для елементів груп $4_1 2_1 2$ та $4_3 2_1 2$ легко обчислити з поданих вище векторів нетривіальних трансляцій.

422	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_1$
$P_1^{(1)}$	2	0	$\sqrt{2}i$	$\sqrt{2}i$	0	0	0	0
$P_2^{(1)}$	2	0	$-\sqrt{2}i$	$-\sqrt{2}i$	0	0	0	0

Таблиця 5. Характери незвідних проективних представлень групи 422 класу K_1 , що відповідають стандартній фактор-системі.

$(422)'$	e	q	c_2	c_4	c_2^3	$2u_2$	$2u'_2$
			qc_2	qc_4^3	qc_4	$2qu_2$	$2qu'_2$
$\Gamma_1 A_1$	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3 B_1$	1	1	1	-1	-1	1	-1
$\Gamma_4 B_2$	1	1	1	-1	-1	-1	1
$\Gamma_5 E$	2	2	-2	0	0	0	0
$\Gamma_6 E'_1$	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
$\Gamma_7 E'_2$	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

Таблиця 6. Характери незвідних представлень подвійної групи $(422)'$.

група	ϵ	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_1$
$P4_12_12$	0	$-\mathbf{a}_3$	0	\mathbf{a}_2	0	\mathbf{a}_3	$-\mathbf{a}_2$	0
$P4_32_12$	0	$-\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3$	0	$-2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$	0	$2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3$	$\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$	$2\mathbf{a}_1$

 Таблиця 7. Значення векторів \mathbf{a} для груп $P4_12_12$ і $P4_32_12$.

Підставляючи у формулу (1), замість матриць незвідних представлень $D(r)$ та $D'(r)$, характери цих представлень $\chi_D(r)$ та $\chi_{D'}(r)$, що відповідають стандартним фактор-системам класів K_0 і K_1 , для станів із цілим і напівцілим спіном розраховуємо для точок Γ і Z характери незвідних представлень груп хвильових векторів (табл. 8 і 9).

422		ϵ	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_1$
Γ_1	K_0	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2		1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_3		1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_4		1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_5		2	-2	0	0	0	0	0	0
Γ_6	K_1	2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	0
Γ_7		2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	0

 Таблиця 8. Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора групи 422 для точки Γ .

Варто відзначити, що характери незвідних проективних представлень для просторових груп, що описують обидві енантіоморфні модифікації, збігаються. Із цих таблиць видно, що характери незвідних представлень подвійної точкової групи повністю збігаються з характеристиками незвідних проективних представлень у точці Γ . Характери звичайних проективних представлень $\Gamma_1 - \Gamma_5$ і Z_6, Z_7 (описують стани з цілим спіном) відповідають фактор-системі класу K_0 , а спінорні проективні представлення Γ_6, Γ_7 і $Z_1 - Z_5$ (описують стани з напівцілим спіном) — фактор-системі класу K_1 . За відсутності зовнішніх магнетних полів на хвильові функції станів та відповідно на представлення в точках Γ, Z та Λ і, як і в інших точках, накладаються додаткові умови, що зумовлені інваріантністю станів до інверсії часу. Ці умови визначаємо за допомогою критерію Геррінга [14], і вони приводять до виникнення додаткового виродження станів, що зумовлює необхідність об'єднання характеристик відповідних представлень. Так, у групах $P4_12_12$ та $P4_32_12$ характери представлень Z_1 і Z_2 об'єднуються у Z_1+Z_2 , Z_3 і Z_4 об'єднуються у Z_3+Z_4 .

$4_12_12(4_32_12)$		ϵ	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_1$
Z_1	K_0	1	1	-1	-1	i	$-i$	i	$-i$
Z_2		1	1	-1	-1	$-i$	i	$-i$	i
Z_3		1	1	1	1	i	$-i$	$-i$	i
Z_4		1	1	1	1	$-i$	i	i	$-i$
Z_5		2	-2	0	0	0	0	0	0
Z_6	K_1	2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	0
Z_7		2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	0
або									
$Z_1 + Z_2$	K_0	2	2	-2	-2	0	0	0	0
$Z_3 + Z_4$		2	2	2	2	0	0	0	0
Z_5		2	-2	0	0	0	0	0	0
Z_6	K_1	2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	0
Z_7		2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	0

 Таблиця 9. Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора груп 4_12_12 та 4_32_12 для точки Z .

Для того, щоб побудувати дисперсійні криві в $\Gamma - Z$ напрямку, нам необхідно дослідити незвідні проективні представлення групи хвильового вектора для точки Λ . У цьому випадку вектор \mathbf{k} буде змінюватися від $\mathbf{k}_\Gamma = 0$ до $\mathbf{k}_\Lambda = -\frac{\mathbf{b}_1}{2}$. Як уже зазначалось, група хвильового вектора для цієї точки ізоморфна точковій групі 4 (C_4). Характери незвідних проективних представлень (звичайних та спінорних)

групи хвильового вектора для точки Λ наведені в табл. 10 (група $P4_12_12$) і табл. 11 (група $P4_32_12$). У цій точці інваріантність станів до інверсії часу зумовлює наступне об'єднання характеристик представлень групи $P4_12_12$: Λ_3 і Λ_4 об'єднуються у $\Lambda_3 + \Lambda_4$; Λ_5 і Λ_8 — у $\Lambda_5 + \Lambda_8$; Λ_6 і Λ_7 — у $\Lambda_6 + \Lambda_7$. У групі $P4_32_12$ $\tilde{\Lambda}_3$ і $\tilde{\Lambda}_4$ об'єднуються у $\tilde{\Lambda}_3 + \tilde{\Lambda}_4$, $\tilde{\Lambda}_5$ і $\tilde{\Lambda}_8$ — у $\tilde{\Lambda}_5 + \tilde{\Lambda}_8$; $\tilde{\Lambda}_6$ і $\tilde{\Lambda}_7$ — у $\tilde{\Lambda}_6 + \tilde{\Lambda}_7$.

Група 4 є підгрупою граничної групи симетрії (або групи Кюрі). Граничні групи характеризується вісью нескінченного порядку ∞ і є енантіоморфними, підпорядковані їм точкові групи симетрії також енантіоморфні [8]. Звідси випливає необхідність розгляду для точки Λ правої точкової групи симетрії 4 та лівої $\tilde{4}$ для двох енантіоморфних модифікацій (одна з модифікацій має праву гвинтову вісь четвертого порядку 4_1 , а інша — ліву 4_3). Група 4 має твірний елемент c_4 (поворот у правій системі координат на кут $\varphi = \frac{2\pi}{4}$), а група $\tilde{4}$ (поворот у правій системі координат на кут $\varphi = \frac{3\pi}{4}$). Через елементи групи 4 елемент \tilde{c}_4 виражається так: $\tilde{c}_4 = c_4^3$. Також із цих таблиць легко бачити, що представлення групи $\tilde{4}$ виражаються через представлення групи 4 так: $\tilde{\Lambda}_1 = \Lambda_1$, $\tilde{\Lambda}_2 = \Lambda_2$, $\tilde{\Lambda}_3 = \Lambda_4$, $\tilde{\Lambda}_4 = \Lambda_3$, $\tilde{\Lambda}_5 = \Lambda_7$, $\tilde{\Lambda}_6 = \Lambda_8$, $\tilde{\Lambda}_7 = \Lambda_5$, $\tilde{\Lambda}_8 = \Lambda_6$.

Отже, визначивши незвідні представлення точки Λ , ми визначили функції вектора оберненої ґратки

$4(C_4)$	e	c_4	c_2	c_4^3
Λ_1	1	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}^2$	$\eta_{\mathbf{k}}^3$
Λ_2	1	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}^2$	$-\eta_{\mathbf{k}}^3$
Λ_3	1	$i\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}^2$	$-i\eta_{\mathbf{k}}^3$
Λ_4	1	$-i\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}^2$	$i\eta_{\mathbf{k}}^3$
Λ_5	1	$\varepsilon_8\eta_{\mathbf{k}}$	$i\eta_{\mathbf{k}}^2$	$-\varepsilon_8^{-1}\eta_{\mathbf{k}}^3$
Λ_6	1	$-\varepsilon_8\eta_{\mathbf{k}}$	$i\eta_{\mathbf{k}}^2$	$\varepsilon_8^{-1}\eta_{\mathbf{k}}^3$
Λ_7	1	$-\varepsilon_8^{-1}\eta_{\mathbf{k}}$	$-i\eta_{\mathbf{k}}^2$	$\varepsilon_8\eta_{\mathbf{k}}^3$
Λ_8	1	$\varepsilon_8^{-1}\eta_{\mathbf{k}}$	$-i\eta_{\mathbf{k}}^2$	$-\varepsilon_8^{-1}\eta_{\mathbf{k}}^3$

Таблиця 10. Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора для точки Λ просторової групи $P4_12_12$ ($\eta_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_1/2}$).

\mathbf{k} , які описують поведінку представлень уздовж Γ - Z напрямку і відповідно зміну енергетичних станів у кристалі вздовж цього напрямку. Отримані функціональні залежності мають назву співвідношень сумісності. Для теоретичної побудови принципового вигляду дисперсійних кривих використовуємо схематичне графічне представлення співвідношень сумісності (на рис. 3 наведені ці співвідношення, що описують фонноні стани для обох груп $P4_12_12$ і $P4_32_12$ відповідно). Для цього необхідно визначити значення характеристик незвідних проективних представлень при двох граничних значеннях вектора \mathbf{k} ($\mathbf{k} \rightarrow 0$ та $\mathbf{k} \rightarrow -\frac{\mathbf{b}_1}{2}$). Потрібно відзначити, що при врахуванні інваріантності до інверсії часу фонноні стани можуть бути зображені як неперервні дисперсійні криві у кратних зонах Джонса (в цьому разі вдвічі збільшених великих зонах), у яких кількість фононних гілок у чотири рази менша.

$4(\tilde{C}_4)$	\tilde{e}	\tilde{c}_4	\tilde{c}_2	\tilde{c}_4^3
$\tilde{\Lambda}_1$	1	$\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}^2$	$\eta_{\mathbf{k}}^3$
$\tilde{\Lambda}_2$	1	$-\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}^2$	$-\eta_{\mathbf{k}}^3$
$\tilde{\Lambda}_3$	1	$-i\eta_{\mathbf{k}}$	$\eta_{\mathbf{k}}^2$	$i\eta_{\mathbf{k}}^3$
$\tilde{\Lambda}_4$	1	$i\eta_{\mathbf{k}}$	$-\eta_{\mathbf{k}}^2$	$-i\eta_{\mathbf{k}}^3$
$\tilde{\Lambda}_5$	1	$-\varepsilon_8^{-1}\eta_{\mathbf{k}}$	$-i\eta_{\mathbf{k}}^2$	$\varepsilon_8\eta_{\mathbf{k}}^3$
$\tilde{\Lambda}_6$	1	$\varepsilon_8^{-1}\eta_{\mathbf{k}}$	$-i\eta_{\mathbf{k}}^2$	$-\varepsilon_8\eta_{\mathbf{k}}^3$
$\tilde{\Lambda}_7$	1	$\varepsilon_8\eta_{\mathbf{k}}$	$i\eta_{\mathbf{k}}^2$	$-\varepsilon_8^{-1}\eta_{\mathbf{k}}^3$
$\tilde{\Lambda}_8$	1	$-\varepsilon_8\eta_{\mathbf{k}}$	$i\eta_{\mathbf{k}}^2$	$\varepsilon_8^{-1}\eta_{\mathbf{k}}^3$

Таблиця 11. Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора для точки Λ просторової групи $P4_32_12$ ($\eta_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_1/2}$).

порядок	I								II	
	ZnP ₂				CdP ₂				ZnP ₂	CdP ₂
кристал	A_1	E	B_1	B_2	A_1	E	B_1	B_2		
моди										
поляризація	(zz)	(zy)	(xy)	$(xx + xy)$	(zz)	(zy)	(xy)	$(xx + xy)$	zz	zz
$\omega/2\pi c, \text{cm}^{-1}$	57.7	57.0	56.7	56.7	39.6	39.6	40.3	40.3	145.7	101.4
	105.6	83.19	108.6	58.2	71.8	76	79.7	42.8	159.6	111.1
	129.2	99.72	123.4	121.1	90.84	86.65	123.4	73.55	162.8	115.5
	277.4	109.8	201.6	248.2	241.9	93.06	298.6	101.4	168.2	129.2
	323.5	123.6	231.2	327.3	295.4	117	311.5	176	174.8	144.2
	360.3	225.9	336	333.6	329.3	183.6	448.7	307.4	190.9	151.6
	426.3	232	362.7	426.3	417.3	190.9	466.8	415.4	203.8	158.4
	475.5	248.2	458.8	474.1	465.9	215.9		459.1	221.3	166.2
			322.8	470.6			298.6		233.4	173.8
			334				311		237.8	184.3
			341.2				416.4		249.6	194.1
			426.3				449.4		259.3	219.8
			458.4				464.5			
		476.2								

Таблиця 12. Хвильові числа мод спектра КРС першого (I) та другого (II) порядків.

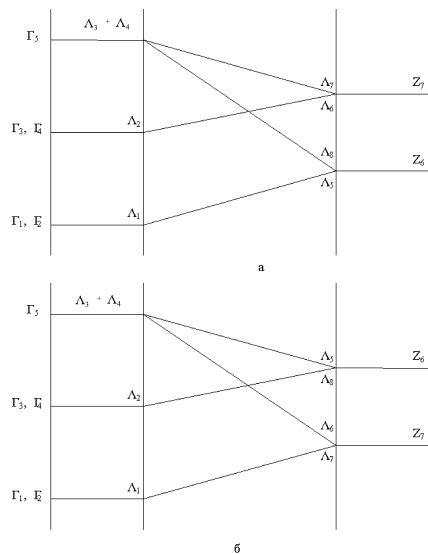


Рис 3. Співвідношення сумісності для групи $P4_12_12$ (а) та групи $P4_32_12$ (б).

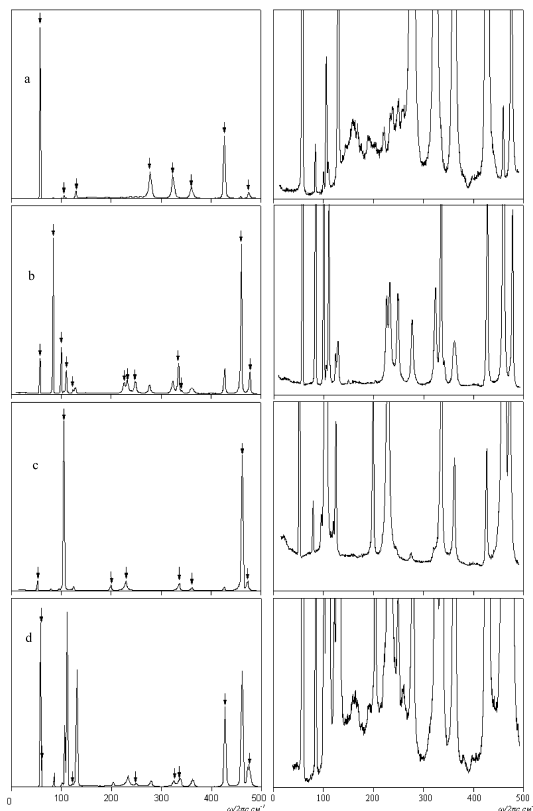


Рис. 4. Спектри КРС у кристалі ZnP_2 : а) — поляризація $y(zz)x$, б) — поляризація $y(zy)x$, с) — поляризація $y(xy)x$, д) — поляризація $y(xx+xy)z$. Праворуч наведені у збільшеному вигляді. (Дозволені моди відзначено стрілками).

На рис. 4 та рис. 5 наведені експериментально отримані спектри КРС у монокристалах ZnP_2 та CdP_2 при

різних поляризаціях, що відповідають активності колиливних мод усіх дозволених у КРС симетрії (оптична активність урахована). Значення хвильових чисел мод, що спостерігаються в спектрах КРС першого та другого порядків при температурі 293 К, наведені у табл. 12. Виміри проведено за допомогою спектрометра ДФС-24 з напівшириною апаратної функції, меншою від 1 cm^{-1} для $\lambda = 550 \text{ nm}$. КРС збуджували випромінюванням одномодового He-Ne-лазера ЛГН-222 потужністю 37 мВт. Як фотоприймач використано ФЭУ-79.

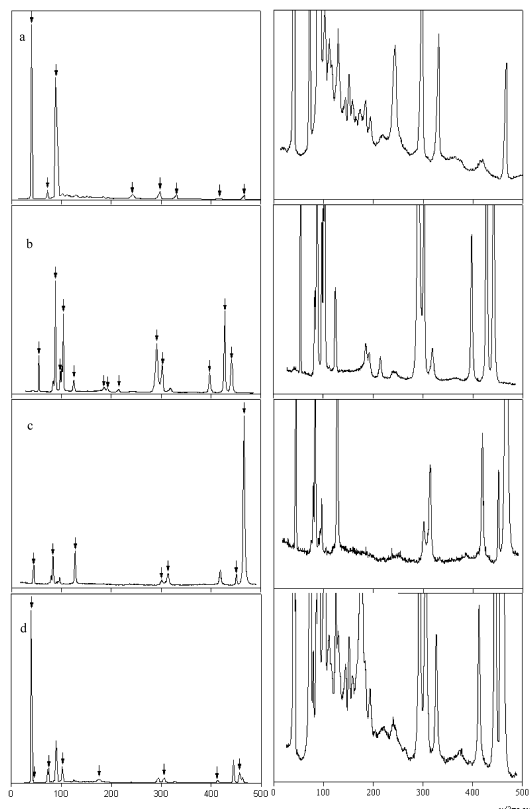


Рис. 5. Спектри КРС у кристалі CdP_2 : а) — поляризація $y(zz)x$, б) — поляризація $y(zy)x$, с) — поляризація $y(xy)x$, д) — поляризація $y(xx+xy)z$. Праворуч наведені у збільшеному вигляді. (Дозволені моди відзначено стрілками).

Зі співвідношень сумісності випливає, що певним значенням вектора \mathbf{k} відповідають коливальні моди певної симетрії, тобто $\mathbf{k} = 0$ відповідають моди A_1 та a_2 , $\mathbf{k} = 2\pi/c'$ — моди E (c' — параметр елементарної комірки кристалів уздовж осі Oz), а $\mathbf{k} = 4\pi/c'$ — моди B_1 та B_2 . Зазначені випадки — це фонони точки Γ . Випадкам, коли $\mathbf{k} = \pi/c'$ та $\mathbf{k} = 3\pi/c'$, відповідають фонони точки Z . Точки Γ та Z є точками високої симетрії, тобто в цих точках густина станів висока і, відповідно, вони є точками нульового нахилу [11,12]. Фонони точки Z ми зареєстрували в поляризації zz як спектр КРС другого порядку, оскільки

коливання другого порядку в будь-якій точці зони Бріллюена відповідають симетрії A_1 . Ми проаналізували спектр КРС другого порядку в тетрагональних кристалах ZnP_2 і CdP_2 і вперше використали для уточнення дисперсії фононних станів у цих кристалах. Таким чином, ми побудували дисперсійні криві (рис. 6).

Варто відзначити таке: ВЧ- і НЧ-ділянки спектрів обох сполук мають малу дисперсію, окрім того, структура ВЧ-ділянки спектрів ZnP_2 і CdP_2 є однаковою, що свідчить про відповідність цієї ділянки спектрів коливанням фосфорних ланцюжків. Як уже зазначалось, [7] НЧ-ділянка спектрів складається з однієї лінії, що проявляється в усіх поляризаціях, і відповідає коливанням шарових пакетів. Є передумови, що ця лінія має складну структуру для обох сполук. Також важливо відзначити суттєву різницю між ділянками великої дисперсії обох сполук. На нашу думку, такий характер дисперсії зумовлений енергією взаємодії атомів металу з атомами фосфору, а також масовими співвідношеннями між атомами.

Таким чином, у цій статті була проведена класифікація фононних станів у точках Γ та Z зон Бріллюена кристалів α - ZnP_2 та α - CdP_2 двох енантіоморфних модифікацій методом проєктивних представлень. Також побудовані співвідношення сумісності, які дають змогу описати зміну класу фактор-системи $\omega(r_2, r_1)$ для обох структурних енантіомерів цих сполук і визначити дисперсію фононних станів уздовж їхніх Γ - Z напрямків. За даними, отриманими зі спектрів КРС, та результатами, які впливають із співвідношень сумісності побудовані дисперсійні криві фо-

нонних станів для напрямків $\Gamma - Z$ у кратних зонах Джонса.

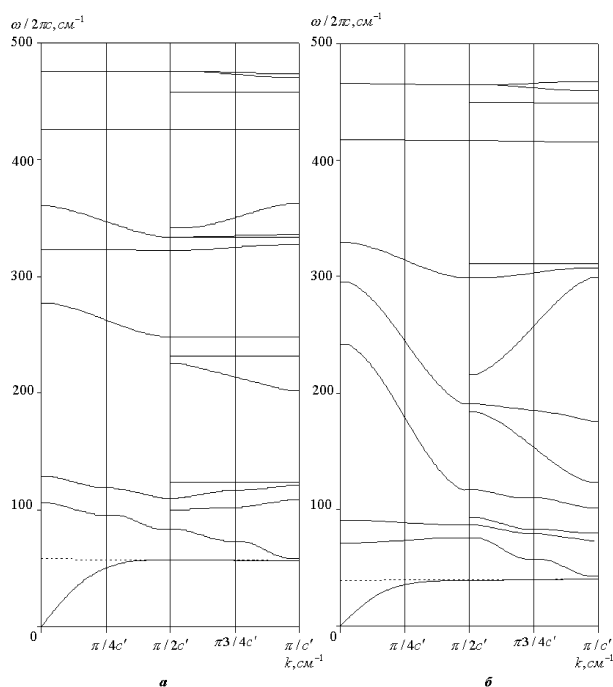


Рис. 6. Дисперсійні криві фононів для Γ - Z напрямку в кратній великій зоні Джонса: а) та б) — кристали ZnP_2 та CdP_2 ($c' = a_1/4$, де a_1 — параметр елементарної комірки кристалів уздовж осі Oz).

[1] И. С. Горбань, В. А. Горыня, В. И. Луговой, А. П. Маковецкая и др., Физ. тверд. тела **17**, 1638 (1975).
 [2] И. С. Горбань, В. А. Горыня, В. И. Луговой и др., Физ. тверд. тела **17**, 2834 (1975).
 [3] И. С. Горбань, В. А. Горыня, В. И. Луговой и др., Журн. прикл. спектроск. **25**, 935 (1976).
 [4] I. S. Gorban, V. A. Gorinya, R. A. Dashkovskaya et al., Phys. Status Solidi B **86**, 419 (1978).
 [5] М. Я. Валах, А. В. Федотовский, И. И. Тычина, Физ. тверд. тела **15**, 2225 (1973).
 [6] В. В. Артамонов, Л. И. Бережинский, М. Я. Валах, Физ. тверд. тела **18**, 1418 (1976).
 [7] В. А. Губанов, Г. И. Саливон, З. З. Янчук, Укр. физ. журн. **30**, 202 (1985).

[8] Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, Основы кристаллофизики (Наука, Москва, 1979).
 [9] В. Н. Молчанов, В. А. Губанов, З. З. Янчук, В. И. Симонов, Кристаллография **32**, 45 (1987).
 [10] J. G. White, Acta crystallogr. **18**, 217 (1965).
 [11] Э. И. Рашба, Физ. тверд. тела **1**, 407 (1959).
 [12] Э. И. Рашба, В. И. Шека, Физ. тверд. тела **2**, 162 (1959).
 [13] Д. С. Бальчук, М. М. Білий, В. П. Грищук, В. О. Губанов, В. К. Кононов, Укр. фіз. журн. **41**, 146 (1996).
 [14] Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках (Наука, Москва, 1972).

THE ANALYSIS OF PHONON STATES DISPERSION IN TETRAGONAL ZnP_2 AND CdP_2 CRYSTALS BY THE METHOD OF PROJECTIVE REPRESENTATION

V. O. Gubanov¹, S. V. Koryakov¹, R. A. Poveda², Z. Z. Yanchuk¹

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Physics,
2 Hlushkov Pr., Kyiv, UA-03680, Ukraine,*

e-mail:gubanov@mail.univ.kiev.ua, sergey@kvs5350.kiev.ua

²*Kamianets'-Podil's'kij pedagogical university*

61 Ivana Ohienka Str., Kamianets'-Podil's'kij, UA-32300, Ukraine,

e-mail:poveda@kp.km.ua

For the analysis of phonon states dispersion in isostructural ZnP_2 and CdP_2 tetragonal crystals the method of projective representations of wave vector groups was applied. For lattices of the considered crystals at Γ , Z and A points irreducible projective representations of wave vector groups was constructed and influence of time inversion on energy spectra of elementary excitations at these points was taken into consideration. Application of the theory is illustrated by the description of energy spectra of phonon states at tetragonal crystals ZnP_2 and CdP_2 . The spectra were investigated by Raman spectroscopy. The classification of dispersion curves of phonon states at divisible Jones' zones for their plotting was used.