ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 1 (2002) с. 109–117

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 1 (2002) p. 109–117

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

В. О. Губанов[1], С. В. Коряков[1], Р. А. Поведа[2], З. З. Янчук[1]
[1] *Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет*
просп. Глушкова, 2, Київ, 03680, Україна
[2] *Кам'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 Λ та враховано вплив інверсії часу на енерґетичні спектри елементарних збуджень у цих точках. Застосування теорії проілюстровано описом енерґетичних 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 діяпазону довжин хвиль. Енерґетичні спектри фононних станів цих кристалів та їх дисперсію ретельно вивчали експериментально 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 енерґетичних станів (зокрема фононних) у кристалічних енантіомерах і як енерґетичні спектри оптичних ізомерів класифікувати за їхнім кристалічним класом. Поєднання результатів такого аналізу з експериментально отриманими значеннями енерґій 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 дифосфіду кадмію відома лише тетрагональна (α-CdP_2), ґратка якої ізоструктурна до ґратки тетрагональної модифікації дифосфіду 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 енерґетичних 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 :

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

або

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

у тому числі для акустичних коливань

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

або

$$\Gamma_{\text{ac}} = \mathrm{A}_2 + \mathrm{E},$$

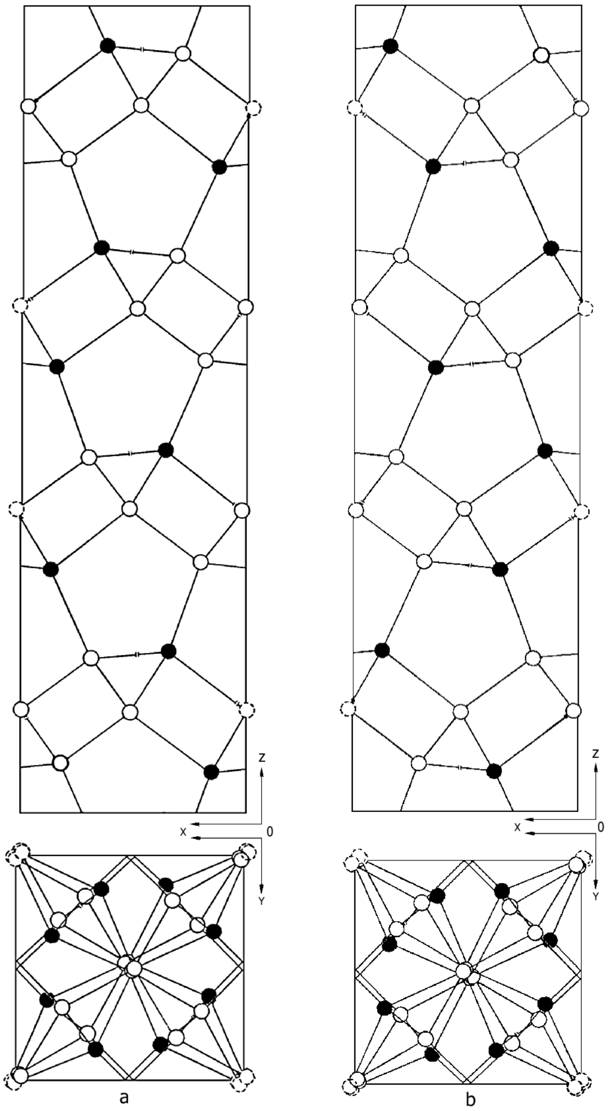

Рис. 1. Схематичне зображення структури тетрагональних кристалів ZnP_2 правої (a) та лівої (b) модифікацій: $\circ$ — атоми Zn, $\bullet$ — атоми P, суцільними лініями виділена елементарна комірка.

і для оптичних

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

або

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

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].

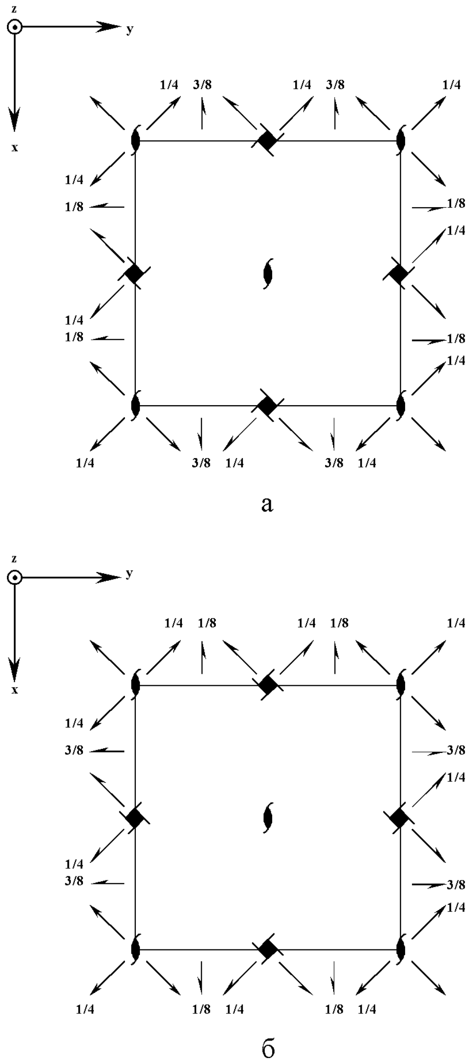

Рис. 2. Схематичне зображення просторових груп симетрії $P4_12_12$ (a) та $P4_32_12$ (б).

Побудуємо незвідні проективні представлення $D_{\mathbf{k}}$ груп хвильових векторів $G_{\mathbf{k}}$ в точках Γ, Z та Λ. 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 $h = (\boldsymbol{\alpha} + \mathbf{a}|r)$, де r — поворотний елемент, сукупність яких утворює точкову групу $F_{\mathbf{k}}$, що ізоморфна фактор-групі групи $G_{\mathbf{k}}$ за нескінченною інваріянтною підгрупою трансляцій, $\boldsymbol{\alpha}$ — вектор нетривіяльної трансляції, що відповідає поворотному елементові r, і $\mathbf{a}$ — вектор тривіяльної трансляції на періоди ґратки Браве. Значення $D_{\mathbf{k}}(h)$ для представлень визначаємо за такою формулою:

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

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 спінорів. $D(r)$ — 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 $\mathbf{k}_\Gamma = 0$, $\mathbf{k}_Z = -\frac{\mathbf{b}_1}{2}$ та $\mathbf{k}_\Lambda$, тобто в об'ємі першої зони Брілюена при суміщенні центра зони з точкою (0,0,0) будемо включати точки, що лежать на її межі з боку від'ємних значень $\boldsymbol{\kappa}$.

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 нетривіяльні трансляції, які пов'язані з вибором нетривіяльних трансляцій для твірних, визначено так: $h_1 = (0 \mid e)$, $h_2 = (\frac{\mathbf{a}_1}{2} \mid c_2)$, $h_3 = (\frac{\mathbf{a}_1}{4} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{2} \mid c_4)$, $h_4 = (\frac{3\mathbf{a}_1}{4} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{2} \mid c_4^3)$, $h_5 = (\frac{3\mathbf{a}_1}{4} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{2} \mid (u_2)_1)$, $h_6 = (\frac{\mathbf{a}_1}{4} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{2} \mid (u_2)_2)$, $h_7 = (\frac{\mathbf{a}_1}{2} \mid (u'_2)_1)$, $h_8 = (0 \mid (u'_2)_2)$ для групи $P4_12_12$, а для групи $P4_32_12$ — $h_1 = (0 \mid e)$, $h_2 = (\frac{\mathbf{a}_1}{2} \mid c_2)$, $h_3 = (\frac{3\mathbf{a}_1}{4} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{2} \mid c_4)$, $h_4 = (\frac{\mathbf{a}_1}{4} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{2} \mid c_4^3)$, $h_5 = (\frac{\mathbf{a}_1}{4} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{2} \mid (u_2)_1)$, $h_6 = (\frac{3\mathbf{a}_1}{4} + \frac{\mathbf{a}_2}{2} + \frac{\mathbf{a}_3}{2} \mid (u_2)_2)$, $h_7 = (\frac{\mathbf{a}_1}{2} \mid (u'_2)_1)$, $h_8 = (0 \mid (u'_2)_2)$. 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 нетривіяльних трансляцій.

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

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

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

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	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_1$
$P4_12_12$	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 $u_{1\boldsymbol{\kappa}}(r)$.

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

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

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

де $\omega_{an} = \omega(a, a)\omega(a, a^2)\ldots\omega(a, a^{n-1})$, 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 оси (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

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

Усі фактор-системи $\omega_1(r_2, r_1)$ 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 $\omega_1(r_2, r_1)$ будуємо за формулою:

$$\omega_1(r_2, r_1) = \begin{cases} 1 \text{ при } 0 \le \theta < 2\pi, \\ -1 \text{ при } 2\pi \le \theta < 4\pi, \end{cases} \tag{6}$$

де θ — 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 / r_2	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_1$
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 оси (для подвійних груп). Таким чином, матимемо $e = b^0a^0$, $c_2 = b^0a^2$, $c_4 = b^0a^1$, $c_4^3 = b^0a^3$, $(u_2)_1 = b^1a^0$, $(u_2)_2 = qb^1a^1$, $(u'_1) = qb^1a^1$, $(u'_2) = b^1a^3$. Розрахована для групи 422 фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ наведена в табл. 4.

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

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 спінорних представлень одержуємо множенням характерів табл. 5 на відповідні значення фукції $u_2(r)$. Легко бачити, що вони збігаються з характерами незвідних спінорних 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 $e^{-i\mathbf{k}(\boldsymbol{\alpha}+\mathbf{a})}$. Значення векторів $\mathbf{a}$ (табл. 7) для елементів груп 4_12_12 та 4_32_12 легко обчислити з поданих вище векторів нетривіяльних 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 qc_2	c_4 qc_4^3	c_2^3 qc_4	$2u_2$ $2qu_2$	$2u'_2$ $2qu'_2$
Γ_1 A_1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2 A_2	1	1	1	1	1	−1	−1
Γ_3 B_1	1	1	1	−1	−1	1	−1
Γ_4 B_2	1	1	1	−1	−1	−1	1
Γ_5 E	2	2	−2	0	0	0	0
Γ_6 E'_1	2	−2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
Γ_7 E'_2	2	−2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

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

група	e	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 розрахуємо для точок Γ і Z характери незвідних представлень груп хвильових векторів (табл. 8 і 9).

422		e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u_2')_1$	$(u_2')_1$
Γ_1		1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2		1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_3	K_0	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 характерами 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 відсутности 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 інваріянтністю 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 характерів 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.

$4_12_12(4_32_12)$		e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u_2')_1$	$(u_2')_1$
Z_1		1	1	-1	-1	i	$-i$	i	$-i$
Z_2		1	1	-1	-1	$-i$	i	$-i$	i
Z_3	K_0	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		2	2	-2	-2	0	0	0	0
Z_3+Z_4	K_0	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 характерів 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 віссю 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 $\tilde{4}$–$\tilde{c}_4$ (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 $\mathbf{k}$, які описують поведінку представлень уздовж Γ–Z напрямку і відповідно зміну енерґетичних станів у кристалі вздовж цього напрямку. Отримані функціональні залежності мають назву співвідношень сумісности. Для теоретичної побудови принципового вигляду дисперсійних кривих використовуємо схематичне графічне представлення співвідношень сумісности (на рис. 3 наведені ці співвідношення, що описують фононі стани для обох груп $P4_12_12$ і $P4_32_12$ відповідно). Для цього необхідно визначити значення характерів незвідних проективних представлень при двох граничних значеннях вектора $\mathbf{k}(\mathbf{k} \to 0$ та $\mathbf{k} \to -\frac{\mathbf{b}_1}{2})$. Потрібно відзначити, що при врахуванні інваріянтности до інверсії часу фононні 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.

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

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

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

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	
кристал	ZnP_2				CdP_2				ZnP_2	CdP_2
моди	A_1	E	B_1	B_2	A_1	E	B_1	B_2		
поляризація	(zz)	(zy)	(xy)	$(xx+xy)$	(zz)	(zy)	(xy)	$(xx+xy)$	zz	zz
	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
$\omega/2\pi c$, cm^{-1}	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.

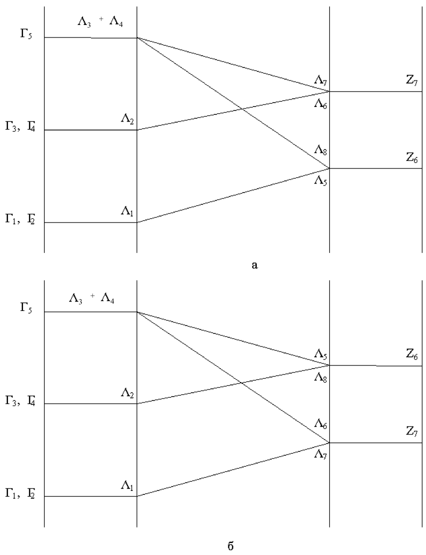

Рис 3. Співвідношення сумісности для групи $P4_12_12$ (а) та групи $P4_32_12$ (б).

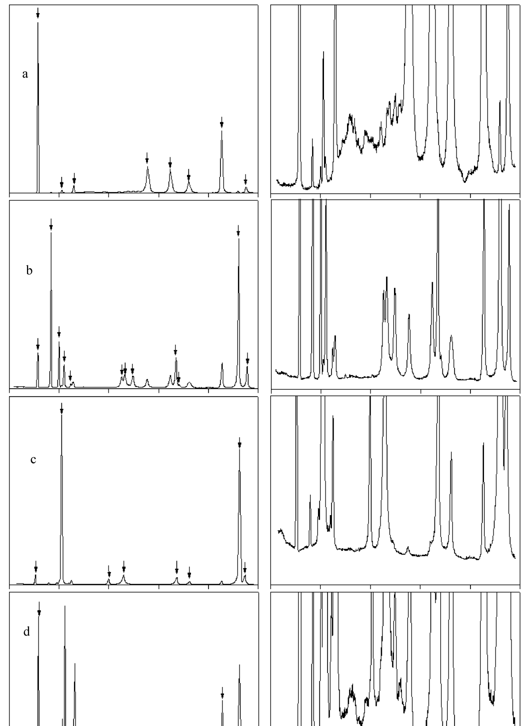

Рис. 4. Спектри КРС у кристалі ZnP_2: a) — поляризація $y(zz)x$, b) — поляризація $y(zy)x$, c) — поляризація $y(xy)x$, d) — поляризація $y(xx+xy)z$. Праворуч наведені у збільшеному вигляді. (Дозволені моди відзначено стрілками).

На рис. 4 та рис. 5 наведені експериментально отримані спектри КРС у монокристалах ZnP_2 та CdP_2 при різних поляризаціях, що відповідають активності коливних 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 K, наведені у табл. 12 Виміри проведено за допомогою спектрометра ДФС-24 з напівшириною апаратної функції, меншою від 1 cm^{-1} для $\lambda = 550$ нм. КРС збуджувалs випромінюванням одномодового He–Ne-лазера ЛГН-222 потужністю 37 мВт. Як фотоприймач використано ФЭУ-79.

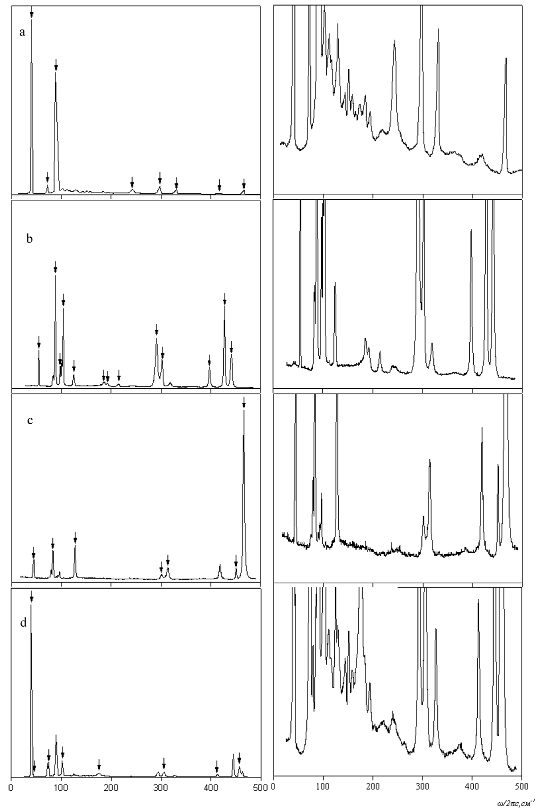

Рис. 5. Спектри КРС у кристалі CdP_2: a) — поляризація $y(zz)x$, b) — поляризація $y(zy)x$, c) — поляризація $y(xy)x$, d) — поляризація $y(xx+xy)z$. Праворуч наведені у збільшеному вигляді. (Дозволені моди відзначено стрілками).

Зі співвідношень сумісности 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 оси 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 кристалів 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 енерґією 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 проективних представлень. Також побудовані співвідношення сумісности, 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 $\Gamma - Z$ напрямків. За даними, отриманими зі спектрів КРС, та результатами, які випливають із співвідношень сумісности побудовані дисперсійні криві фононних станів для напрямків $\Gamma - Z$ у кратних зонах Джонса.

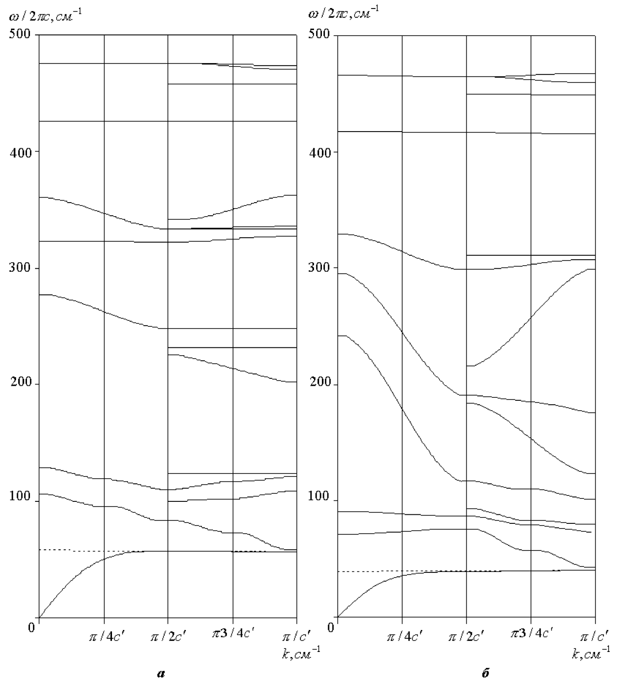

Рис. 6. Дисперсійні криві фононів для Γ-Z напрямку в кратній великій зоні Джонса: а) та б) — кристали ZnP_2 та CdP_2 ($c' = a_1/4$, де a_1 — параметр елементарної комірки кристалів уздовж оси Oz).

[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, Кристалография **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. Gubanov[1], S. V. Koryakov[1], R. A. Poveda[2], Z. Z. Yanchuk[1]
[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 Λ 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.