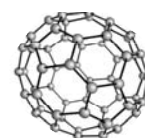
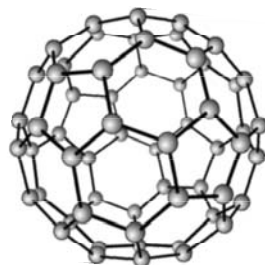
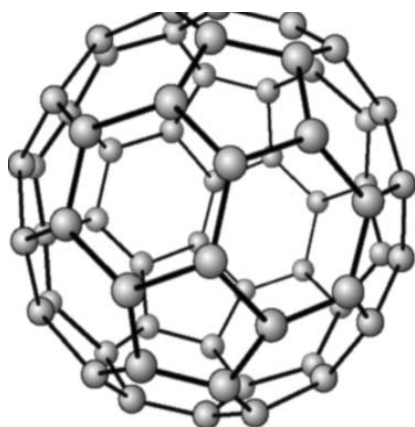


Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка

Р.А. ПОВЕДА,

В.О. ГУБАНОВ

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ПРОЕКТИВНИХ ПРЕДСТАВЛЕНЬ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСІЇ ФОНОННИХ СТАНІВ У КРИСТАЛАХ



Кам'янець-Подільський

2023

Рекомендовано до друку вченою радою Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка, протокол №8 від 29.06.2023 р.

Рецензенти:

Дегода В.Я. – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

Яшук В.М. – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Теплінський Ю.В. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри математики фізико-математичного факультету Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка.

Поведа Р.А., Губанов В. О. Застосування методу проєктивних представлень для дослідження дисперсії фононних станів у кристалах: монографія. Кам'янець-Подільський. 2023. 83 с.

В монографії на прикладі гексагональних кристалів SiC та тетрагональних кристалах ZnP_2 та CdP_2 показано застосування перспективного методу апарату теорії груп для аналізу спектрів комбінаційного розсіяння світла першого та другого порядків. Це дає можливість надати вичерпну інтерпретацію експериментально зареєстрованим спектрам КРС другого порядку та визначити особливості розподілу густини фононних станів в зоні Бріллюена.

© Поведа Р.А., Губанов В. О.

2023

В С Т У П

В даній роботі на прикладі гексагональних кристалів SiC та тетрагональних кристалах ZnP_2 та CdP_2 показано застосування перспективного методу апарату теорії груп для аналізу спектрів комбінаційного розсіяння світла першого та другого порядків — побудова проєктивних представлень груп хвильових векторів та проведено класифікацію фононних станів в кратних великих зонах (зонах Джонса). Це дозволяє впровадити метод якісного дослідження дисперсії фононних станів в кристалах, що не використовує ніяких наближень та дає можливість надати вичерпну інтерпретацію експериментально зареєстрованим спектрам комбінаційного розсіяння світла (КРС) другого порядку та визначити особливості розподілу густини фононних станів в зоні Бріллюена.

ІНВАРІАНТНІСТЬ ЕНЕРГЕТИЧНИХ СТАНІВ ДО ІНВЕРСІЇ

ЧАСУ В КРИСТАЛАХ 4Н-І6Н-SiC.

КЛАСИФІКАЦІЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ СТАНІВ В ВЕЛИКИХ ЗОНАХ

І СТАНДАРТНИХ ВЕЛИКИХ ЗОНАХ МЕТОДОМ ПРОЕКТИВНИХ ПРЕДСТАВЛЕНЬ

Відомо, що фундаментальні коливальні моди ґраток різних політипів SiC які в моделі жорстких сфер є найщільнішим пакуванням подвійних гексагональних щільнопакованих шарів з атомів Si та C, характеризуються частотами, що з деяким наближенням можуть бути укладені на єдині для стандартних великих зон всіх політипів дисперсійні криві фононних станів, які збігаються з дисперсійними кривими фононів для кристалів 3C-SiC в Γ — L-на-прямку їх зони Бриллюена [1,2]. При побудові таких дисперсійних кривих за основу бралось таке: 1) дані з ІЧ-поглинання світла кристалами, 2) незалежні відомості про енергії фононів де-небудь у зоні, за винятком точки Γ , 3) аналогія з відомими кривими дисперсії фононів для Ge та Si в Γ — L-напрямку.

Нами пропонується теорія єдиних дисперсійних кривих, що ґрунтується на обчисленні форм нормальних коливань ґраток різних політипів SiC, яка при описуванні енергетичних спектрів не потребує використання вказаних вище експериментальних даних та припущень. У цій роботі така теорія викладена для гексагональних кристалів. Експериментальні результати, що ілюструють теорію, взяті з дослідження гексагональних політипів 4Н-та 6Н-SiC

Симетрія кристалів усіх гексагональних політипів SiC характеризується просторовою групою

$R_{63mc} (C_{6v}^4)$, а кристалічного класу — точковою групою $6mm (C_{6i})$. На рисі зображена елементарна комірка кристала 6Н-SiC, що містить 12 атомів, послідовність нумерації яких відповідає прийнятому для політипу 6Н символу $ABCACB$, який відбиває послідовність пакування подвійних шарів з

атомів Si та C вздовж осі Oz, зображено стандартні варіанти кристалографічної (великі літери) та кристалофізичної (малі літери) систем координат і орієнтацій елементів симетрії ґратки відносно цих систем координат, а в табл.1 наведено характери незвідних представлень групи $6mm$.

Т а б л и ц я 1. Характери незвідних представлень групи $6mm$

$6mm$	(C_{6v})	e	$2c_3$	$3\sigma'_v$	c_2	$2c_6$	$3\sigma_v$
Γ_1	A_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	A_3	1	1	-1	1	1	-1
Γ_4	A_4	1	1	-1	-1	-1	1
Γ_5	E_1	2	-1	0	2	-1	0
Γ_6	E_2	2	-1	0	-2	1	0

Фононний спектр для певного напрямку в Λ просторі кристала SiC політипу NH ($N = 2p$, $p = 1,2,3 \dots$) містить $6A^T$ віток. В Γ -точці фундаментальні коливальні моди, що описуються представленням всіх зміщень атомів елементарної комірки, класифікуються за незвідними представленнями групи $6mm$ так:

$$\Gamma_{\text{vib}} = N(\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6) \text{ або}$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = N(A_1 + A_4 + E_1 + E_2) \text{ (1) в тому числі для акустичних коливань}$$

$$\Gamma_{\text{ac}} = \Gamma_1 + \Gamma_6 \text{ або } \Gamma_{\text{ac}} = A_1 + E_2$$

і для оптичних

$$\Gamma_{\text{opt}} = (N - 1)\Gamma_1 + N(\Gamma_4 + \Gamma_5) + (N - 1)\Gamma_6 \text{ або}$$

$$\Gamma_{\text{opt}} = (N - 1)A_1 + N(A_4 + E_1) + (N - 1)E_2 \text{ (3)}$$

$3(N - 1)$ оптичні фундаментальні коливальні моди кристала SiC політипу NH активні в спектрах ІЧ-поглинання (це моди $(N - 1)(\Gamma_1 + \Gamma_6)$ або $(N - 1)(A_1 + E_2)$) і $5N - 3$ фундаментальні моди, активні в спектрах КРС (моди $(N - 1)\Gamma_1 + N\Gamma_5 + (N - 1)\bar{\Gamma}_6$ або $(N - 1)A_1 + NE_1 + (N - 1)E_2$)

Фононні стани кристалічних структур, що є найщільнішими пакуваннями, можна характеризувати для деяких напрямків в \vec{k} -просторі єдиними дисперсійними кривими в стандартних великих зонах — зонах однакового розміру в цих напрямках. І Розглянемо побудову таких дисперсійних кривих за експериментально знайденими частотами фундаментальних мод для гексагональних політипів SiC.

На рис.2 у відповідному масштабі зображено зону Бриллюена для кристалів $6H$ -SiC. Точки симетрії в цій зоні позначено буквами, що, як правило, використовуються для позначення різних точок симетрії для структури вюрциту (ZnS), яка ізоструктурна гратці політипу $2H$ -SiC. Зони Бриллюена інших гексагональних політипів SiC мають такий самий вигляд, як і зона Бриллюена структури вюрциту або, точніше, гратки $2H$ -SiC, відрізняючись від останньої розміром вздовж лінії $\Gamma - A$.

Для кожного з гексагональних політипів фононні стани вздовж лінії $\Gamma - A$, завдяки інваріантності до інверсії часу, можуть бути представлені у вигляді дисперсійних кривих у зонах подвійної в цьому напрямку довжини — великих зонах або зонах Джон-са, в яких кількість фононних віток у два рази менша. Стандартні великі зони в напрямку $\Gamma - A$ для всіх гексагональних політипів мають одну і ту

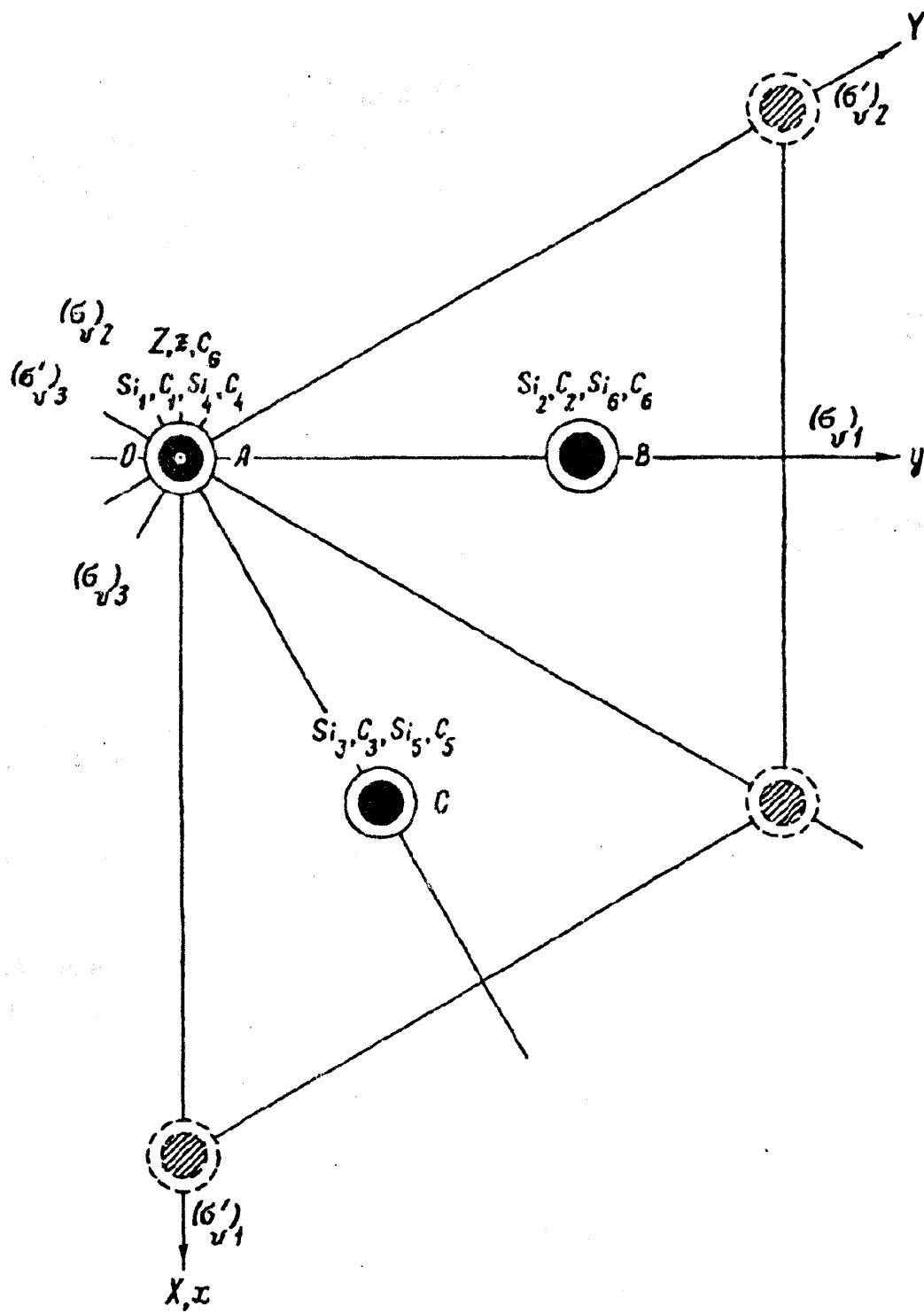


Рис 1. Елементарна комірка кристала 6C-SiC (буквами A, B, C позначені типи подвійних шарів) із стандартними виборами осей кристалографічної та кристалофізичної систем координат і орієнтацій елементів симетрії ґратки. (Світлі кружки — атоми Si, чорні — C)

ж довжину, що збігається вздовж цього напрямку з довжиною великої зони політипу $2H-SiC$.

Ці стандартні зони для гексагональних політипів будуються з великих зон політипів і містять у стільки разів менше фононних віток, ніж їх кількість у великих зонах, у скільки разів довжина стандартних зон вздовж даного напрямку більша за довжину великих зон. Напрямок $\Gamma - A$ для гексагональних політипів відповідає напрямку $T - L$ для зони Бриллюена кристала $3C-SiC$, а довжина стандартних великих зон в напрямку $\Gamma - A$ збігається з довжиною звичайної зони Бриллюена кристала $3C-SiC$ в напрямку $\Gamma - L$. Самі ж єдині криві дисперсії фононних станів у стандартних великих зонах у напрямку $\Gamma - A$ можуть бути однозначно встановлені за частотами фундаментальних коливальних мод різних політипів на основі аналізу форм нормальних коливань їх кристалічних ґраток.

Для більш повного уявлення про класифікацію енергетичних станів гексагональних кристалів SiC , симетрія яких описується несімморфною

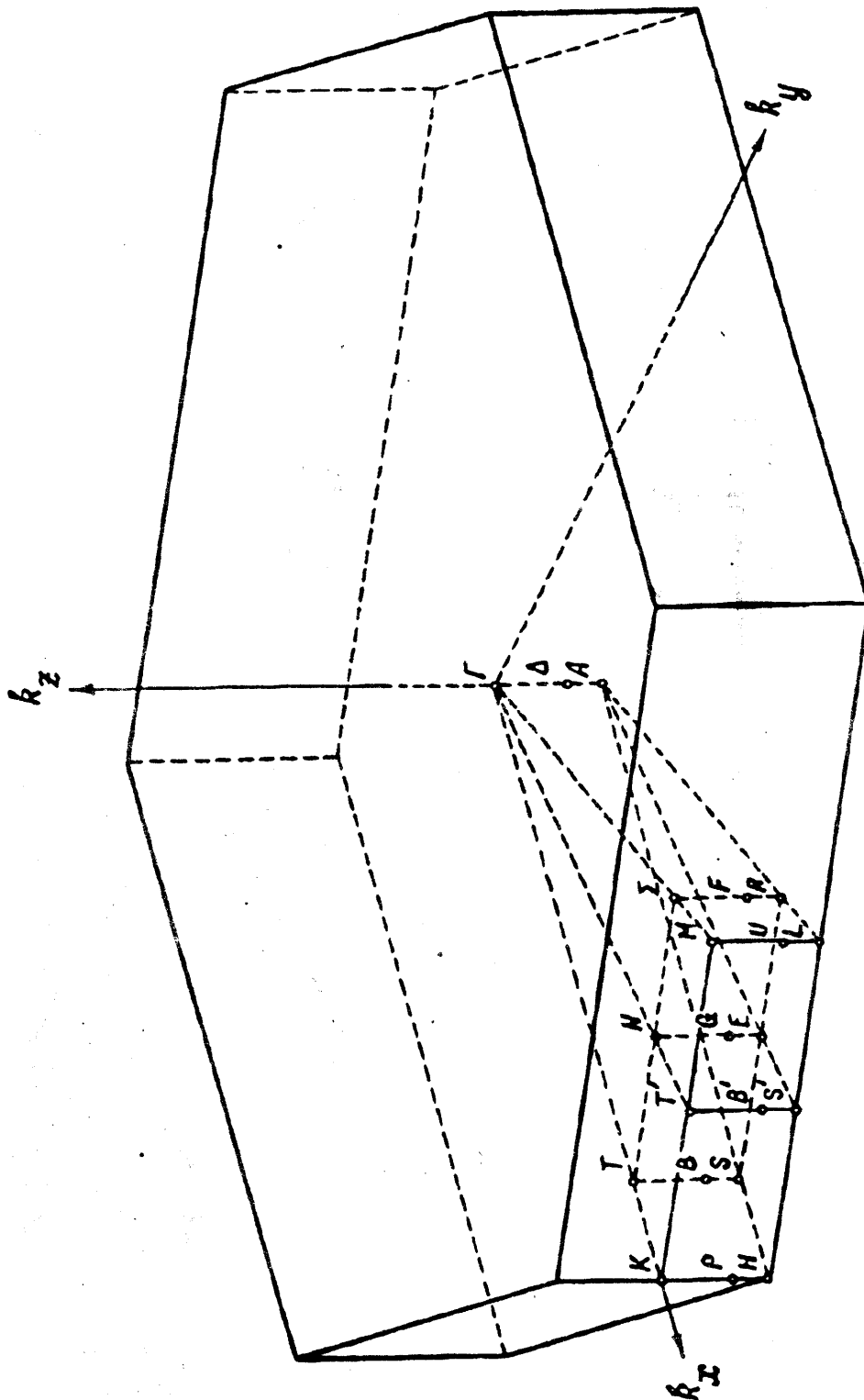


Рис.2. Зона Бриллюена для ґратки кристала 6tf-SiC. Великими буквами вказано точки симетрії (позначення Херрінґа) просторо вою ґрупою $R\bar{6}_3mc$, у великих зонах розглянемо детальніше класифікацію цих станів вздовж напрямку $\Gamma - A$ в точках Γ , A і A у звичайних зонах Бриллюена.

Побудуємо за уточненою методикою, схема якої викладена в [3], незвідні представлення $D_{\vec{k}}$ груп

хвильових векторів $G_{\vec{k}}$ в точках Γ , A та A . Необхідність побудови таких представлень просторової групи пов'язана з тим, що в існуючих на цей час таблицях [4] вони записані з суттєвими помилками. Крім того, для їх знаходження на відміну, наприклад, від робіт [5,6], нами вперше послідовно застосований більш загальний метод — метод побудови проєктивних представлень.

Представлення $D_{\vec{k}}$ містять нескінченне число членів $D_{\vec{k}}(h)$ для елементів $G_{\vec{k}}$. Кожний $h \in G_{\vec{k}}$ з елементів h можна записати у вигляді $h = (\vec{\alpha} + \vec{a} | r)$,

де z — "поворотний" елемент, сукупність яких утворює точкову групу $F_{\vec{k}}$ що ізоморфна фактор-групі групи $G_{\vec{k}}$ за нескінченною інваріантною підгрупою трансляцій, $\vec{\alpha}$ — вектор нетривіальної трансляції, що відповідає поворотному елементу r , і \vec{a} — вектор тривіальної трансляції на періоди ґратки Браве.

Значення $D_{\vec{k}}(h)$ для представлень, що описують стани без врахування спіну (з цілим спіном), будемо знаходити за формулою

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

а значення $D'_{\vec{k}}(h)$ для представлень, що описують

стани з врахуванням спіну (з напівцілим спіном),

— з виразів

$$D'_{\vec{k}}(h) = e^{-i\vec{k}(\vec{\alpha} + \vec{a})} u_1(r) u_2(r) D'(r) = \\ = e^{-i\vec{k}(\vec{\alpha} + \vec{a})} u_s(r) D'(r),$$

де $u(r) \equiv u_1(r)$ — функції, які приводять фактор-систему $\omega(r_2, r_1) \equiv \omega_1(r_2, r_1)$, що визначається властивостями просторової групи кристала, до стандартного вигляду $\omega'(\bar{r}_2, r_1) \equiv \omega'_1(\bar{r}_2, r_1)$, $D(r)$ і $D'(r)$ — проєктивні представлення, що відповідають стандартним фактор-системам, $u_2(r)$ — функції, які приводять фактор-систему $\omega_2(r_2, r_1)$, що описує перетворення спінових змінних, до стандартного вигляду $\omega'_2(r_2, r_1)$ і $u_s(r) = u_1(r)u_2(r)$ — функції, що приводять до стандартного вигляду фактор-систему, яка описує перетворення спінів.

Під час пошуку незвідних представлень груп хвильових векторів $D_{\vec{k}}(h)$ і $D'_{\vec{k}}(h)$ в точках Γ, A і

А за канонічні значення хвильових векторів візьмемо значення $\vec{k}_\Gamma = 0$, $\vec{k}_A = -\vec{b}_1/2$ і \vec{k}_A , тобто в об'єм першої зони Бриллюена при суміщенні центра зони з точкою $(0,0,0)$ будемо включати точки, що лежать на її межі з боку від'ємних значень \vec{k} .

Для точок Γ, A і A групи хвильових векторів однакові і збігаються з повною просторовою групою G , елементи якої прийнято позначати буквою g . Визначаючи ці групи базисні елементи $h_i = g_i$, що можуть містити лише тривіальні трансляції, пов'язані з вибором нетривіальних та тривіальних трансляцій для твірних елементів груп напрямків груп хвильових векторів, візьмемо у вигляді $h_1 = (0 | e)$,

$$\begin{aligned}
h_2 &= (0 \mid c_3), & h_3 &= (0 \mid c_3^2), & h_4 &= \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid (\sigma'_v)_1 \right), \\
h_5 &= \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid (\sigma'_v)_2 \right), & h_6 &= \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid (\sigma'_v)_3 \right), & h_7 &= \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid c_2 \right), \\
h_8 &= \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid c_6^5 \right), & h_9 &= \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid c_6 \right), & h_{10} &= (0 \mid (\sigma_v)_1), \\
h_{11} &= (0 \mid (\sigma_v)_2) \text{ і } h_{12} = (0 \mid (\sigma_v)_3), \text{ де } \vec{a}_1 \text{ — основний}
\end{aligned}$$

вектор ґратки, напрямлений вздовж осі Oz. Такий вибір твірних базисних елементів $A/$ пов'язаний із стандартним вибором у кристалічній ґратці точок відліку для векторів нетривіальних та тривіальних трансляцій. За стандартні точки відліку в ґратках гексагональних політипів SiC візьмемо точки, що лежать на осі найвищого порядку (для групи $P6_3mc$ — на осі шостого порядку) і в площині Oxy — нехай це будуть точки $(0,0,0)$.

Побудуємо для точок Γ, A ідфактор-системи

$$\omega_1(r_2, r_1) = e^{i(\vec{k} - r_2^{-1}\vec{k})\vec{a}_1} \quad (6)$$

що визначаються властивостями просторової групи кристала, фактор-системи

$$\omega_2(r_2, r_1) = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 \leq \vartheta < 2\pi, \\ -1 & \text{при } 2\pi \leq \vartheta < 4\pi \end{cases} \quad (7)$$

що описують перетворення спінових змінних при операціях симетрії груп напрямків груп хвильових векторів (ϑ — кут повороту при обертанні, що відповідає добутку елементів $r_2 r_1$), і визначимо

функції $u_1(r)$ і $u_2(r)$, що приводять ці фактор-системи до стандартного вигляду.

Оскільки в групі $6mm$, що описує симетрію напрямків у однакових для точок Γ, A і A групах хвильових векторів, немає елементів, які змінюють хвильові вектори, то для всіх цих точок всі елементи фактор-

системи $\omega_1(r_2, r_1)$ дорівнюють одиниці. Це означає, що для перелічених точок фактор-системи $\omega_1(r_2, r_1)$ збігаються із стандартною фактор-системою групи $6mm$ класу $K_0\omega'(0)(r_2, r_1)$, всі елементи якої дорівнюють одиниці. Функції $u_1(r)$, таким чином, для всіх елементів групи $6mm$ у точках Γ , A і A також дорівнюють одиниці. Фактор-системи $\omega_2(r_2, r_1)$, що визначаються групою симетрії напрямків груп хвильових векторів, для точок Γ , A і A , у кожному випадку визначаючись групою $6mm$, також збігаються.

Для отримання єдиної для точок Γ , A і A фактор-системи $\omega_2(r_2, r_1)$ оберемо за твірні елементи групи $6mm$ елементи $a = c_3$, $b = (\sigma'_v)_1$ і $c = c_2$ (вибір 1 з врахуванням принципу композиції, згідно з яким група $6mm$ може бути представлена як прямий добуток груп $3m$ та 2 ($6mm = 3m \times 2$)) або елементи $a = c_6$ і $b = (\sigma'_v)_1$ (вибір 2). Подамо всі елементи

симетрії групи $6mm$ у вигляді $c^r b^q a^p$, де $p = 0, 1, 2$; $q = 0, 1$ і $r = 0, 1$ (вибір 1) або у вигляді, де $b^q a^p$ $p = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ і $q = 0, 1$ (вибір 2). Скориставшись визначаючими співвідношеннями, що задовольняють обрані твірні елементи, обчислимо всі значення $\omega_2(r_2, r_1)$. Суттєво, що як визначаючі співвідношення в цьому випадку повинні бути взяті співвідношення для подвійної групи $(6mm)'$:

$$a^6 = e \quad b^4 = e \quad c^4 = e \quad ab = qba^2 \quad \text{У} \quad ac = ca \quad *bc = qcb$$

(для вибору 1) і $a^{12} = e$, $b^4 = e$ і $ab = qba^5$ (для вибору 2), де q — комутуючий з усіма елементами

Таблиця 2. Фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ для кристалічного класу *блт*. В нижній частині таблиці наведені значення функцій $u_2(r)$

$\omega_2(r_2, r_1)$	r_1	e	c_3	c_3^2	$(\sigma'v)_1$	$(\sigma'v)_2$	$(\sigma'v)_3$	c_2	c_6^5	c_6	$(\sigma v)_1$	$(\sigma v)_2$	$(\sigma v)_3$
r_2													
e		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
c_3		1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1
c_3^2		1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1
$(\sigma'v)_1$		1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$(\sigma'v)_2$		1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
$(\sigma'v)_3$		1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
c_2		1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
c_6^5		1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
c_6		1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
$(\sigma v)_1$		1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
$(\sigma v)_2$		1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
$(\sigma v)_3$		1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
$u_2(r)$		1	-1	1	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>i</i>	<i>i</i>	- <i>i</i>	- <i>i</i>	1	1	1

$$\begin{aligned}
1: \quad e &= c^0 b^0 a^0, & c_3 &= c^0 b^0 a^1, & c_3^2 &= c^0 b^0 a^2, \\
(\sigma'_v)_1 &= c^0 b^1 a^0, & (\sigma'_v)_2 &= qc^0 b^1 a^1, & (\sigma'_v)_3 &= c^0 b^1 a^2, \\
c_2 &= c^1 b^0 a^0, & c_6^5 &= c^1 b^0 a^1, & c_6 &= qc^1 b^0 a^2, & (\sigma_v)_1 &= c^1 b^1 a^0, \\
(\sigma_v)_2 &= qc^1 b^1 a^1 & \text{і} & (\sigma_v)_3 &= c^1 b^1 a^2, & \text{а для вибору 2:} \\
e &= b^0 a^0, & c_3 &= b^0 a^2, & c_3^2 &= b^0 a^4, & (\sigma'_v)_1 &= b^1 a^0, \\
(\sigma'_v)_2 &= qb^1 a^2, & (\sigma'_v)_3 &= b^1 a^4, & c_2 &= b^0 a^3, & c_6^5 &= b^0 a^5, \\
c_6 &= b^0 a^1, & (\sigma_v)_1 &= qb^1 a^3, & (\sigma_v)_2 &= b^1 a^5 & \text{і} & (\sigma_v)_3 &= b^1 a^1.
\end{aligned}$$

симетрії поворот на кут 2π навколо довільної осі (для подвійних груп $q^2 = e$).

При цьому для вибору розрахована для групи бтт фактор-система

$\omega_2(r_2, r_1)$ наведена у табл.2. Для ряду пар комутуючих елементів r_1 і r_2 у групі

бтт відношення $\frac{\omega_2(r_2, r_1)}{\omega_2(r_1, r_2)}$ дорівнюють -1 (наприклад, для

елементів $r_1 = (\sigma'_v)_i$; де $i = 1, 2, 3$, та $r_2 = c_2 \cdot \frac{\omega_2[c_2, (\sigma'_v)_i]}{\omega_2[(\sigma'_v)_i, c_2]} = -1$). Це

означає, що для групи бтт фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ належить до класу K_1

При знаходженні функцій $u_2(r)$, перш за все, зауважимо, що ці функції, як і будь-які інші функції $u(r)$, що приводять деяку фактор-систему $\omega(r_2, r_1)$ до стандартного вигляду $\omega'(r_2, r_1)$, для елементів $r = b^q a^p$, що є добутками різних степенів твірних елементів a^p і b^q , з врахуванням того, що елементи, які відповідають поворотам навколо осі найвищого

порядку в даній групі входять у сукупність a^p , задовольняють співвідношення

$$u_2(b^q a^p) = \frac{u_2(a^p) u_2(b^q)}{\omega_2(b^q, a^p)} \quad (8)$$

Для групи бтт функції $u_2(r)$ для елементів

$r = c_6^p$ ($p = 0, 1, \dots, 5$) визначаються за формулою

$$u_2(c_6^p) = e^{-ip\pi/2} \quad (9)$$

а для інших елементів у відповідності із загальною формулою (8) — за співвідношеннями

$$u_2[(\sigma'_v)_i, c_6^p] = \frac{u_2(c_6^p) u_2[(\sigma'_v)_i]}{\omega_2[(\sigma'_v)_i, c_6^p]} = \frac{e^{-i(p-1)\pi/2}}{\omega_2[(\sigma'_v)_i, c_6^p]} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (10)$$

де $(\sigma'_v)_i$ — елементи класу, що містить твірний

елемент групи (в групі $6m$ елемент $(\sigma'_v)_1$) який

не є твірним елементом, що належить сукупності c_6^p . Формули (9) та (1.0) відрізняються від наведених у [3], в основному, знаками в експонентах. Саме при обчисленні $u_2(r)$ за вищенаведеними формулами

виконуються рівності

$$\chi_{D_{1/2}}(r) = u_2(r) \chi_{p_2^{(1)}}(r) \quad (11)$$

Де $\chi_{D_{1/2}}(r)$ — характери спірного представлення,

за яким перетворюються хвильові функції частинки з $j = 1/2$ (ці характери легко визначаються за загальними формулами), а $\chi_{p_2^{(1)}}(r)$ — характери другого незвідного проективного представлення класу

K_1 , що відповідає стандартній фактор-системі. Характери цього представлення для групи $6m$, як і інших незвідних проективних представлень класу

K_1 , наведено в табл.3. Значення ж розрахованих за наведеними вище формулами функцій $u_2(r)$ наведено в нижній частині табл.2. Тепер за допомогою них та за характеристиками незвідних проективних представлень класу K_1 , що відповідають стандартній фактор-системі, звичайним множенням останніх на функції $u_2(r)$ легко знайти характери всіх спірних незвідних представлень групи $6m$

Цікавим є сам вигляд стандартної фактор-системи класу $K_1 \omega'_{(1)}(r_2, r_1)$

Як будь-яка інша фактор-система, що належить для групи $6mm$ класу K_1 , фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ зводиться до стандартного вигляду $\omega'_2(r_2, r_1)$ за допомогою співвідношення

$$\omega'_2(r_2, r_1) = \frac{\omega_2(r_2, r_1)u_2(r_2, r_1)}{u_2(r_1)u_2(r_2)} \quad (12)$$

Одержана внаслідок цього перетворення з наведеної в табл.2 фактор-системи $\omega_2(r_2, r_1)$ стандартна фактор-система $\omega'_2(r_2, r_1)$, що є для групи $6mm$ стандартною фактор-системою класу K_1 , тобто фактор-системою $\omega'_{(1)}(r_2, r_1)$, наведена в табл.4. Ця фактор-система має симетричний вигляд і може бути використана як проміжний критерій справедливості теоретико-групових розрахунків.

Т а б л и ц я 3. Характери незвідних проективних представлень групи $6mm$ класу K_1 , що відповідають стандартній фактор-системі. В символі $P_n^{(m)}$ буква P позначає, що представлення двовимірне, верхній індекс m вказує клас фактор-системи, а нижній n — номер представлення

$6mm(C_{6v})$	e	c_3	c_3^2	$3\sigma'_v$	c_2	c_6^5	c_6	$3\sigma_v$
$P_1^{(1)}$	2	-1	-1	0	0	$\sqrt{3}i$	$-\sqrt{3}i$	0
$P_2^{(1)}$	2	-1	-1	0	0	$-\sqrt{3}i$	$\sqrt{3}i$	0
$P_3^{(1)}$	2	2	2	0	0	0	0	0

Таблиця 4. Стандартна фактор-система класу K_1 для групи бтп

$\omega'_1(r_2, r_1)$	r_1	e	c_3	c_3^2	$(\sigma'v)_1$	$(\sigma'v)_2$	$(\sigma'v)_3$	c_2	c_6^5	c_6	$(\sigma v)_1$	$(\sigma v)_2$	$(\sigma v)_3$
$[\omega'_2(r_2, r_1)]$													
r_2													
e	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
c_3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
c_3^2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$(\sigma'v)_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$(\sigma'v)_2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$(\sigma'v)_3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
c_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
c_6^5	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
c_6	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
$(\sigma v)_1$	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
$(\sigma v)_2$	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
$(\sigma v)_3$	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1

Таблиця 6. Характери незвідних проєктивних представлень групи хвильового вектора для точки A

$\text{блп}(C_{6v})$	e	c_3	c_3^2	$3\sigma'_v$	c_2	c_6^5	c_6	$3\sigma_v$
$A_1 + A_4$	1	1	1	i	i	i	i	1
$A_2 + A_3$	1	1	1	i	$-i$	$-i$	$-i$	-1
$A_5 + A_6$	2	-1	-1	0	$2i$	$-i$	$-i$	0
$A_7 + A_8$	2	-1	-1	0	$-2i$	i	i	0
$A_9 = ((A'_9))$	4	-4	4	0	0	0	0	0
або	2	-2	2	0	0	0	0	0
$A_1 + A_4$	2	2	2	0	0	0	0	2
$A_2 + A_3$	2	2	2	0	0	0	0	-2
$A_5 + A_6$	4	-2	-2	0	0	0	0	0
$A_7 + A_8$	4	2	2	0	0	0	0	0
A_9	4	-4	4	0	0	0	0	0

Знайдемо, нарешті, для точок Γ , A і Δ характери проєктивних представлень. Розраховуючи значення експонентів $e^{-i\vec{k}(\vec{\alpha} + \vec{a})}$ у точках Γ , A і Δ для вказаних вище визначаючих базисних елементів, у виборі яких всі вектори тривіальних трансляцій \vec{a} виявилися рівними нулю, і підставляючи в формули (4) і (5) замість матриць представлень $D(r)$ та $D'(r)$ наведені в табл.1 і 3 характери проєктивних представлень $\chi_{D(r)}$ та $\chi_{D'(r)}$, що відповідають стандартним фактор-системам класів K_0 і K_1 , для станів як без врахування, так і з врахуванням спіну знаходимо для точок Γ , A і Δ характери незвідних проєктивних представлень груп хвильових векторів.

Ці характери наведено в табл.5 (II), 6 і 7. В табл.5 (I) наведено характери незвідних представлень подвійної точкової групи $(6mm)'(C'_{6v})$, з якими, як легко бачити, наведені в табл.5 (II) характери незвідних проєктивних представлень групи хвильового вектора для точки Γ повністю збігаються. Нумерації представлень в табл.5 (II), 6 і 7, як звичайно [3], починаються з представлень класу K_0 і

відповідають одна одній. При цьому номери та позначення однакових представлень в табл.5 (II) і 5 (I) однакові. Спінорне ж представлення $D_{1/2}$, як легко бачити з цих таблиць, збігається з представленням $\Gamma_8(E'_2)$

Оскільки фактор-системи $\omega_1(r_2, r_1)$ та $\omega_2(r_2, r_1)$

для точок Γ , A і Δ відносяться до класів K_0 та

K_1 , то відповідні знайденим характеристам однозначні або звичайні проєктивні представлення $D_{\vec{k}}(h)$ для опису станів без врахування спіну (представлення $\Gamma_1 - \tilde{\Gamma}_6$, $A_1 - A_6$ і $\Delta_1 - \tilde{\Delta}_6$) виявились проєктивно-еквівалентними (**p**-еквівалентними) векторним, а двозначні або спінорні проєктивні представлення $D'_{\vec{k}}(h)$ для опису станів із врахуванням спіну (представлення $\Gamma_7 - \Gamma_9, A_7 - A'_9$ і $\Delta_7 - \Delta_9$) — **p**-еквівалентними проєктивним представленням класу K_1 , що відповідають стандартній фактор-системі.

За відсутності зовнішніх магнітних полів на хвильові функції станів та відповідно на представлення в точках Γ , A та Δ , як і в інших точках, накладаються додаткові умови, що обумовлені інваріантністю до інверсії часу, при виконанні яких для деяких станів виникає додаткове виродження.

Врахування інваріантності до інверсії часу проведемо за допомогою критерію Херрінга [3]

$$\frac{f}{l} \sum_{(g')^2} \chi_{\vec{k}} [(g')^2] \delta_{\vec{k}, -g'\vec{k}} = \begin{cases} K^2 & (\text{випадок } a), \\ 0 & (\text{випадок } b), \\ -K^2 & (\text{випадок } c). \end{cases} \quad (13)$$

Тут f — кількість променів зірки хвильового вектора $\{\vec{k}\}$, l — кількість елементів g' — основних, що не містять тривіальних трансляцій, елементів $g' = (\vec{\alpha} | r)$ групи $G_{\{\vec{k}\}}$, що утворюється елементами

груп хвильових векторів зірки $\{\vec{k}\}$, які задовольняють умову $r\vec{k}_i = -\vec{k}_i$, тобто $g'\vec{k}_i = -\vec{k}_i$, де \vec{k}_i — один з векторів зірки, а l/f — кількість основних елементів g'' групи хвильового вектора $G_{\vec{k}}$, що задовольняють умову $r\vec{k} = -\vec{k}$, тобто $g''\vec{k} = -\vec{k}$ (тут та вище, як звичайно, вектори, що відрізняються на

\vec{b} , де \vec{b} — вектор оберненої ґратки, вважаються рівними). Підсумовування при використанні критерію проводиться за всіма елементами $(g'')^2$ групи хвильового вектора $G_{\vec{k}}$, але його, використовуючи функцію $\delta_{\vec{k}, -g''\vec{k}}$, можна замінити, як це і зроблено у наведеному критерії, підсумовуванням за елементами $(g')^2 = (r\vec{\alpha} + \vec{\alpha} | r^2)$, що відповідають всім основним елементам g' (для спінорних представлень підсумовування проводиться за елементами, що відповідають всім основним елементам подвійної групи). Характери для звичайних представлень D_μ знаходяться з формули

$$\chi_{\vec{k}, D_\mu} [(g')^2] = e^{-i\vec{k}(r\vec{\alpha} + \vec{\alpha})} u(r^2) \chi_{D_\mu}(r^2) \quad (14)$$

а характери для спінових представлень D'_μ — виразів

$$\chi_{\vec{k}, D'_\mu} [(g')^2] = e^{-i\vec{k}(\vec{r}\vec{\alpha} + \vec{\alpha})} u_1(r^2) u_2(r^2) v(r^2) \chi_{D'_\mu}(r^2) \quad \text{або}$$

$$\chi_{\vec{k}, D'_\mu} [(g')^2] = e^{-i\vec{k}(\vec{r}\vec{\alpha} + \vec{\alpha})} u_s(r^2) v(r^2) \chi_{D'_\mu}(r^2),$$

де $\chi_{D'_\mu}(r^2)$ та $\chi_{D'_\mu}(r^2)$ — характери проєктивних представлень, що відповідають стандартним фактор системам, а

$$v(r^2) = \begin{cases} 1, & \text{якщо } r^2 \text{ не включає елемент } q, \\ -1, & \text{якщо } r^2 \text{ включає } q. \end{cases} \quad (16)$$

Т а б л и ц я 7. Характери незвідних проєктивних представлень групи хвильового вектора для точки $\Delta \cdot \eta_{\vec{k}} = e^{-i\vec{k}\vec{\alpha}_{1/2}}$

$6mm(C_{6v})$	e	c_3	c_3^2	$3\sigma'_v$	c_2	c_6^5	c_6	$3\sigma_v$
Δ_1	1	1	1	$\eta_{\vec{k}}$	$\eta_{\vec{k}}$	$\eta_{\vec{k}}$	$\eta_{\vec{k}}$	1
Δ_2	1	1	1	$\eta_{\vec{k}}$	$-\eta_{\vec{k}}$	$-\eta_{\vec{k}}$	$-\eta_{\vec{k}}$	-1
Δ_3	1	1	1	$-\eta_{\vec{k}}$	$\eta_{\vec{k}}$	$\eta_{\vec{k}}$	$\eta_{\vec{k}}$	-1
Δ_4	1	1	1	$-\eta_{\vec{k}}$	$-\eta_{\vec{k}}$	$-\eta_{\vec{k}}$	$-\eta_{\vec{k}}$	1
Δ_5	2	-1	-1	0	$2\eta_{\vec{k}}$	$-\eta_{\vec{k}}$	$-\eta_{\vec{k}}$	(
Δ_6	2	-1	-1	0	$-2\eta_{\vec{k}}$	$\eta_{\vec{k}}$	$\eta_{\vec{k}}$	(
Δ_7	2	1	-1	0	0	$\sqrt{3}\eta_{\vec{k}}$	$-\sqrt{3}\eta_{\vec{k}}$	(]
Δ_8	2	1	-1	0	0	$-\sqrt{3}\eta_{\vec{k}}$	$\sqrt{3}\eta_{\vec{k}}$	(]
Δ_9	2	-2	2	0	0	0	0	(]

Необхідно врахувати, що елемент $(g')^2 = (r\vec{\alpha} + \vec{\alpha} | r^2)$ може включати тривіальну трансляцію \vec{a} , тобто може статися, що $r\vec{\alpha} + \vec{\alpha} = \vec{\alpha}' + \vec{a}$. Згідно з цим, його характер буде відрізнятися від характеру проєктивного представлення для елемента $(\vec{\alpha}' | r^2)$ фазовим множником $e^{-ik\vec{a}}$. Врахуємо також, що у визначеному критерієм випадку - (a), коли існує лінійний зв'язок між функціями ψ та $K\psi$, де K — оператор інверсії часу, $K^2 = 1$ для звичайних представлень $iK^2 = -1$ для спінорних. Для випадку (b) функції ψ та $K\psi$ лінійно незалежні і перетворюються за нееквівалентними представленнями D і

D^* , тобто $\chi(g) \neq \chi^*(g)$, і для випадку c функції Ψ та $K\psi$ лінійно незалежні і перетворюються за еквівалентними представленнями D і D^* , тобто

$$\chi(g) = \chi^*(g)$$

Оскільки лінійно незалежні функції ψ та $K\psi$ відповідають тій самій енергії, то це означає, що на відміну від випадку a, коли додаткове виродження відсутнє, у випадках b і c інваріантність до інверсії часу приводить до додаткового виродження і в цих випадках представлення D і D^* , за якими перетворюються ці функції, треба об'єднати. При цьому у випадку (b) об'єднуються комплексно-спряжені нееквівалентні представлення, а у випадку c — еквівалентні.

Оскільки інверсія часу переводить зірку $\{\vec{k}\}$ у зірку $\{-\vec{k}\}$, для кожного з розглянутих випадків розрізняються можливості:

- 1) точки \vec{k} і $-\vec{k}$ — еквівалентні, тобто $\vec{k} = \vec{k}$;
- 2) точки \vec{k} і $-\vec{k}$ не еквівалентні, але просторова група містить елемент R , що перетворює \vec{k} на $-\vec{k}$: $R\vec{k} = -\vec{k}$;
- 3) точки \vec{k} і $-\vec{k}$ входять у різні зірки.

Різні варіанти об'єднання представлень і зірок хвильових векторів для всіх наведених вище випадків обговорюються в [3].

Зірки хвильових векторів для розглядуваних точок Γ , A та $\Delta\Lambda$ містять по одному променю.

Для точок Γ і A при стандартному виборі точки відліку нетривіальних трансляцій основними елементами g' , що задовольняють співвідношення $g'\vec{k} = -\vec{k}$, є елементи: $g'_1 = (0 \mid e)$, $g'_2 = (0 \mid c_3)$,

$$\begin{aligned} g'_3 &= (0 \mid c_3^2), \quad g'_4 = \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid (\sigma'_v)_1 \right), \quad g'_5 = \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid (\sigma'_v)_2 \right), \\ g'_6 &= \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid (\sigma'_v)_3 \right), \quad g'_7 = \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid c_2 \right), \quad g'_8 = \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid c_6^5 \right), \\ g'_9 &= \left(\frac{\vec{a}_1}{2} \mid c_6 \right), \quad g'_{10} = (0 \mid \sigma_v)_1, \quad g'_{11} = (0 \mid (\sigma_v)_2) \text{ і} \end{aligned}$$

$g'_{12} = (0 \mid (\sigma_v)_3)$, в той час, як для точки A таких елементів немає.

Елементи (g') , що відповідають для точок Γ і A наведеним вище основним елементам g' , будуть такими: $(g'_1)^2 = (0 \mid e)$, $(g'_2)^2 = (0 \mid c_3^2)$,

$$\begin{aligned} (g'_3)^2 &= (0 \mid qc_3), \quad (g'_4)^2 = (\vec{a}_1 \mid q), \quad (g'_5)^2 = (\vec{a}_1 \mid q), \\ (g'_6)^2 &= (\vec{a}_1 \mid q), \quad (g'_7)^2 = (\vec{a}_1 \mid q), \quad (g'_8)^2 = (\vec{a}_1 \mid qc_3^2), \\ (g'_9)^2 &= (\vec{a}_1 \mid c_3), \quad (g'_{10})^2 = (0 \mid q), \quad (g'_{11})^2 = (0 \mid q), \text{ і} \end{aligned}$$

$$(g'_{12})^2 = (0 \mid q)$$

В табл.8 для незвідних представлень у точках Γ та Λ наведено етапи і результати обчислень характерів $\chi_{\vec{k}, D_\mu}[(g')^2]$ і $\chi_{\vec{k}, D'_\mu}[(g')^2]$ і відповідних їм значень критерію Херрінга.

Таблиця 8. Етапи та результати обчислень характеристик $\chi_{\vec{k}, D'_\mu} [(g')^2]$ і $\chi_{\vec{k}, D'_\mu} [(g')^2]$ та відповідних їм значень критерію Херрінга для незвідних представлень в точках Γ і A

$(g')^2$	$e^{-i\vec{k}(\vec{n}\vec{k} + \vec{\alpha})}$		$u(r^2) \equiv u_1(r^2)$	$\chi_{D'_\mu}(r^2)$		$\chi_{\vec{k}, D'_\mu} [(g')^2]$						$\chi_{D'_\mu}(r^2)$				$\chi_{\vec{k}, D'_\mu} [(g')^2]$			
	Γ	A		Γ, A	$A_1^{(0)}, A_2^{(0)}, A_3^{(0)}, A_4^{(0)}$	$E_1^{(0)}(P_1^{(0)}), E_2^{(0)}(P_2^{(0)})$	$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$	Γ_5, Γ_6	A_1, A_2, A_3, A_4	A_5, A_6	$u_2(r^2)$	$v(r^2)$	$P_1^{(1)}, P_2^{(1)}$	$P_3^{(1)}$	Γ_7, Γ_8	Γ_9	A_7, A_8	A'_9	
$(g'_1)^2$	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	1	2	2	2	2	2	2	
$(g'_2)^2$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	2	-1	2	-1	2	
$(g'_3)^2$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	2	-1	2	-1	2	
$(g'_4)^2$	1	-1	1	1	2	1	2	1	2	-1	-2	1	-1	2	-2	-2	2	2	
$(g'_5)^2$	1	-1	1	1	2	1	2	1	2	-1	-2	1	-1	2	-2	-2	2	2	
$(g'_6)^2$	1	-1	1	1	2	1	2	1	2	-1	-2	1	-1	2	-2	-2	2	2	
$(g'_7)^2$	1	-1	1	1	2	1	2	1	2	-1	-2	1	-1	2	-2	-2	2	2	
$(g'_8)^2$	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	2	1	-2	-1	2	
$(g'_9)^2$	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	2	1	-2	-1	2	
$(g'_{10})^2$	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	-1	2	-2	-2	-2	-2	
$(g'_{11})^2$	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	-1	2	-2	-2	-2	-2	
$(g'_{12})^2$	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	-1	2	-2	-2	-2	-2	

$$\sum_{\vec{k}} \chi_{\vec{k}} [(g')^2] \delta_{\vec{k}} - g' \vec{k}$$

Примітка. Буквами Γ і A без індексів в таблиці позначені точки симетрії, великими буквами тільки з нижніми цифровими індексами, позначені незвідні проєктивні представлення та великими буквами з верхніми індексами в дужках і нижніми — незвідні проєктивні представлення, що відповідають стандартним фактор-системам. Нижні цифрові індекси вказують номери представлень, а верхні в дужках — класи фактор-систем.

Наведені в табл.8 значення критерію Херінга та значення хвильових векторів точок Γ і A свідчать про те, що всі представлення в точці Γ відносяться до випадку a (дійсно, у випадку a , як відмічено вище, $K = 1$ для звичайних представлень і $K^2 = -1$ для спінових представлень і в цій точці $\vec{k} = 0 = -\vec{k}$), в точці ж A , де $-\vec{k} \equiv \vec{k}$, представлення A_1, \dots, A_8 відносяться до випадку b_1 , а помічене штрихом представлення A'_9 , характери якого наведено окремо в нижній частині верхньої половини табл.6, — до випадку c . При цьому в точці Γ додаткове виродження станів при врахуванні інваріантності до інверсії часу відсутнє, а в точці A за рахунок інверсії часу попарно об'єднуються комплексно-спряжені звичайні одновимірні представлення A_1 і A_4 , A_2 і A_3 в звичайні двовимірні $A_1 + A_4$ і $A_2 + A_3$, комплексно-спряжені звичайні двовимірні A_5 і A_6 в звичайне чотиривимірне $A_5 + A_6$, комплексно-спряжені співорні двовимірні A_7 і A_8 в співорне чотиривимірне $A_7 + A_8$, а співорне двовимірне представлення A'_9 подвоюється і переходить у співорне чотиривимірне $A_9 = ((A'_9))$, де подвійні круглі дужки позначають подвоєння вміщеного в них представлення, тобто в цій точці існує додаткове виродження зон.

Саме ці вищевказані об'єднання і подвоєння представлення, що пов'язані з врахуванням інваріантності до інверсії часу, наведено в табл.6. Характери об'єднаних і подвоєного представлень наведено додатково в нижній половині табл.6. Оскільки для точки Δ в групі b_{tt} немає елементів, що перетворюють \vec{k} на $-\vec{k}$, всі представлення в цій точці відносяться до випадку b_3 . У випадку b_3 об'єднання представлень повної просторової групи зводиться лише до об'єднання зірок $\{\vec{k}\}$ і $\{-\vec{k}\}$, таким чином, інверсія часу приводить до рівності енергії в точках \vec{k} і $-\vec{k}$: $E(-\vec{k}) = E(\vec{k})$. (17)

Ця рівність, звичайно, справедлива і в усіх інших випадках, але в усіх інших випадках вона є наслідком просторової симетрії.

Таким чином, у випадку b_3 , до якого відносяться всі наведені в табл.7 незвідні представлення в точці A , об'єднання представлень повної просторової групи не приводить до об'єднання представлень груп хвильового вектора.

Зауважимо, що в точці Δ представлення групи хвильового вектора $\Delta_i (i = 1, \dots, 9)$ для елементів, що не включають основні трансляції, отримуються з представлень групи хвильового вектора в точці Γ або із співпадаючих з ними представлень точкової групи $6mm$ множенням на множник $\xi_{\vec{k}} = e^{-i\vec{k}\vec{\alpha}_r}$, де $\vec{\alpha}_r$ — нетривіальна трансляція, що відповідає поворотному елементу Γ .

Для точки Γ $\xi_{\vec{k}} = \xi_{\vec{k}_\Gamma} = 1$. Для точки Δ групи $P6_3mc$

$$\xi_{\vec{k}} = \xi_{\vec{k}_\Delta} = \begin{cases} 1, \vec{\alpha}_r = 0, \\ \eta_{\vec{k}_\Delta} = e^{-i\vec{k}_\Delta \vec{a}_1/2}, \vec{\alpha}_r = \vec{a}_1/2. \end{cases}$$

Представлення Δ_i залежать від положення точки Δ на осі симетрії. Оскільки при наближенні до межі зони Бриллюена (до точки A) не з'являються додаткові елементи симетрії порівняно з точкою Δ , то незвідні представлення в точці A отримуються з представлень в точці Δ , якщо покласти $\vec{k} = \vec{k}_A = -\vec{b}_1/2$

(у цьому випадку).

$$\xi_{\vec{k}} = \xi_{\vec{k}_A} = \begin{cases} 1, \vec{\alpha}_r = 0, \\ \eta_{\vec{k}_A} = i, \vec{\alpha}_r = \vec{a}_1/2 \end{cases}$$

Різниця ж між класифікаціями станів у точках Δ і A виникає при врахуванні інваріантності до інверсії часу.

Перейдемо від класифікації не тільки фононних, але й електронних станів, гексагональних кристалів SiC в зонах Бриллюена до їх класифікації в великих зонах або зонах Джонса (1,2), протяжність яких вздовж напрямку Γ - A в просторі хвильових векторів вдвічі перевищує протяжність в цьому напрямку

перших зон Бріллуена. Основою для можливості такої класифікації є обумовлене інваріантністю до інверсії часу для структур, симетрія яких описується несиморфною просторовою групою $R\bar{6}_3mc$, попарне злипання дисперсійних кривих всіх енергетичних станів в точці A . При такому злипанні енергетичних зон дисперсійні вітки, які виходять із точки Γ , можна проходити після досягнення границі першої зони Бріллуена, точки A , не повертаючись по їх нових ділянках в точку Γ , а розгорнувши ці нові ділянки відносно точки A і продовживши вітки в другу зону Бріллуена до точки Γ' , віддаленої від точки на хвильовий вектор $\vec{b}_1(\vec{k}_{\Gamma'} = -\vec{b}_1, k_{\Gamma'} = 2\pi/a_1)$. Суттєво, що для великих зон в певному напрямку еквівалентними є хвильові вектори, які відрізняються в цьому напрямку не на один, а на два вектори оберненої решітки.

Звичайно, що в великих зонах число дисперсійних кривих буде в два рази меншим їх числа в відповідних цим зонам зонах Бріллуена. При цьому, як легко бачити, якщо побудувати характери незвідних представлень в точках Γ і Γ' , враховуючи при такій побудові для точки Γ'

множник $e^{-i\vec{k}_{\Gamma'} \cdot \vec{\alpha}_r} = \begin{cases} 1, & \vec{\alpha}_r = 0, \\ -1, & \vec{\alpha}_r = \vec{a}_1/2, \end{cases}$ при переході від точки Γ в точку Γ' в

великих зонах на перший погляд, нібито, повинні виконуватись наступні умови сумісності представлень:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\rightarrow \Delta_1 \rightarrow A_1 + A_4 \rightarrow \Delta_4 \rightarrow \Gamma_4, \\ \Gamma_2 &\rightarrow \Delta_2 \rightarrow A_2 + A_3 \rightarrow \Delta_3 \rightarrow \Gamma_3, \\ \Gamma_3 &\rightarrow \Delta_3 \rightarrow A_2 + A_3 \rightarrow \Delta_2 \rightarrow \Gamma_2, \\ \Gamma_4 &\rightarrow \Delta_4 \rightarrow A_1 + A_4 \rightarrow \Delta_1 \rightarrow \Gamma_1, \\ \Gamma_5 &\rightarrow \Delta_5 \rightarrow A_5 + A_6 \rightarrow \Delta_6 \rightarrow \Gamma_6, \\ \Gamma_6 &\rightarrow \Delta_6 \rightarrow A_5 + A_6 \rightarrow \Delta_5 \rightarrow \Gamma_5, \\ \Gamma_7 &\rightarrow \Delta_7 \rightarrow A_7 + A_8 \rightarrow \Delta_8 \rightarrow \Gamma_8, \\ \Gamma_8 &\rightarrow \Delta_8 \rightarrow A_7 + A_8 \rightarrow \Delta_7 \rightarrow \Gamma_7, \\ \Gamma_9 &\rightarrow \Delta_9 \rightarrow A_9 \rightarrow \Delta_9 \rightarrow \Gamma_9. \end{aligned}$$

Однак в великих зонах, на відміну від зон Бріллуена, хвильові вектори в точках Γ і Γ' , як уже відмічалось вище, не еквівалентні. Хвильовому вектору великої зони в точці Γ відповідають елементарні збудження з довжиною хвилі $\lambda_{\Gamma} = 2\pi/k_{\Gamma} = \infty$, а хвильовому вектору в точці Γ' збудження з довжиною хвилі $\lambda_{\Gamma'} = 2\pi/k_{\Gamma'} = a_1$. Це означає, що фази хвильових функцій в точках кристалічних решіток, віддалених одна від одної вздовж осі O_z на відстань $a_1/2$ (умовна стала решітки при класифікації станів в великій зоні) при дії, наприклад, операції $\left(\frac{\bar{a}_1}{2}/c_2\right)$ можуть або співпадати, відповідаючи $\lambda = \infty$ (так звані «сумарні» моди (3)), або відрізнятись на π , відповідаючи $\lambda = a_1$ («різничні» моди (3)). До сумарних мод або мод точки Γ відносяться хвильові функції станів, що описуються представленнями $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_6, \Gamma_8 = \Gamma_1 D_{1/2} = \Gamma_3 D_{1/2}$ і Γ_9 (операція $\left(\frac{\bar{a}_1}{2}/c_2\right)$ в групі ***R63mc*** не змінює фазу частини хвильової функції невиродженого стану, що залежить від просторових координат і змінює на π фазу частини хвильової функції двократно виродженого стану, що залежить від просторових координат), а до різничних мод або мод точки Γ' відносяться хвильові функції станів, які описуються представленнями $\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_7 = \Gamma_2 D_{1/2} = \Gamma_4 D_{1/2}$ і Γ_9 . Таким чином, енергетичні стани в великій зоні будь-якого гексагонального політипу S і C при стандартному виборі центра великої зони в точці Γ при переході від точки Γ до точки Γ' описуються дисперсійними кривими, які задовольняють тільки таким умовам сумісності:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_1 &\rightarrow \Delta_1 \rightarrow A_1 + A_4 \rightarrow \Delta_4 \rightarrow \Gamma_4, \\
 \Gamma_3 &\rightarrow \Delta_3 \rightarrow A_2 + A_3 \rightarrow \Delta_2 \rightarrow \Gamma_2, \\
 \Gamma_6 &\rightarrow \Delta_6 \rightarrow A_5 + A_6 \rightarrow \Delta_5 \rightarrow \Gamma_5, \\
 \Gamma_8 &\rightarrow \Delta_8 \rightarrow A_7 + A_8 \rightarrow \Delta_7 \rightarrow \Gamma_7, \\
 \Gamma_9 &\rightarrow \Delta_9 \rightarrow A_9 \rightarrow \Delta_9 \rightarrow \Gamma_9.
 \end{aligned}$$

Якщо ж центр великої зони перенести в точку Γ' , то ці умови сумісності при переході від точки Γ' до точки Γ перейдуть в наступні:

$$\begin{aligned} \Gamma_2 &\rightarrow \Delta_2 \rightarrow A_2 + A_3 \rightarrow \Delta_3 \rightarrow \Gamma_3, \\ \Gamma_4 &\rightarrow \Delta_4 \rightarrow A_1 + A_4 \rightarrow \Delta_1 \rightarrow \Gamma_1, \\ \Gamma_5 &\rightarrow \Delta_5 \rightarrow A_5 + A_6 \rightarrow \Delta_6 \rightarrow \Gamma_6, \\ \Gamma_7 &\rightarrow \Delta_7 \rightarrow A_7 + A_8 \rightarrow \Delta_8 \rightarrow \Gamma_8, \\ \Gamma_9 &\rightarrow \Delta_9 \rightarrow A_9 \rightarrow \Delta_9 \rightarrow \Gamma_9. \end{aligned}$$

Характерною якісною особливістю всіх дисперсійних кривих в великій зоні кожного з гексагональних політипів SiC є те, що криві в точці A підходять як із сторони менших, ніж в точці A значень хвильових векторів, так із сторони більших, що перепендикулярно проходять через цю точку границі зони Бріллюена.

При класифікації фононних станів гексагональних політипів SiC в великих зонах при стандартному виборі центрів великих зон цим центрам, точкам Γ , - різничні моди симетрії Γ_4 і Γ_5 . Дисперсійні ж криві всіх фононних станів в напрямку Γ -A при переході від точки Γ до точки Γ' для довільного гексагонального політипу SiC будуть описуватись тільки двома умовами сумісності.

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\rightarrow \Delta_1 \rightarrow A_1 \rightarrow A_4 \rightarrow \Delta_4 \rightarrow \Gamma_4 \text{ і} \\ \Gamma_6 &\rightarrow \Delta_6 \rightarrow A_5 \rightarrow A_6 \rightarrow \Delta_5 \rightarrow \Gamma_5. \end{aligned}$$

До таких же висновків, які слідують із приведених вище суджень, можна прийти при побудові дисперсійних кривих фононних станів в великих зонах, виходячи із аналізу форм нормальних коливань кристалічних решіток. Крім того, частковим підтвердженням сказаному служить також те, що акустичні моди у всіх гексагональних кристалах SiC в точці Γ мають симетрію Γ_1 і Γ_6 .

Перейдемо, до класифікації енергетичних станів гексагональних кристалів SiC для напрямку Γ -A в стандартних великих зонах (4-6) — зонах однакових

для всіх політипів протяжності, що співпадає з протяжністю вздовж цього напрямку великої зони Бріллюена кубічного кристалу $3C\text{-SiC}$ в напрямку $\Gamma\text{-L}$, який відповідає напрямку $\Gamma\text{-A}$ в гексагональних кристалах. Таку класифікацію зручно провести на основі аналізу форм фундаментальних (з $k=0$) нормальних коливань кристалічних решіток.

Розрахунки форм фундаментальних нормальних коливань кристалічних решіток SiC для всіх гексагональних політипів, що відносяться до кристалічного класу $6mm$ однотипні. В якості прикладу проведемо такий розрахунок для поданої на рис.1 решітки кристалу $6H\text{-SiC}$.

Форми фундаментальних нормальних коливань кристалічної решітки або фундаментальні коливання функції, що відповідають фундаментальним модам, які задаються в просторі зміщень атомів і є лінійними комбінаціями коливальних (динамічних) симетризованих координат або симетризованих зміщень — базових векторів в просторі зміщень, що перетворюються по незвідних представленнях групи симетрії, яка визначає кристалічний клас решітки. Для розрахунку симетризованих зміщень, які ми будемо позначати символами $(S_{\mu})_i$ де буквеними індексами μ і i вказані тип представлення та порядковий номер зміщення, як і для розрахунку довільних інших власних функцій, однак, необхідні знання не тільки характерів, але й матриць незвідних представлень.

Матриці незвідних представлень групи $6mm$, необхідні для обчислення симетризованих зміщень атомів гексагональних решіток S і C , приведені в табл. 1 в двох еквівалентних формах a і b , які найбільш часто використовуються. Ці форми відрізняються одна від одної виглядом матриць двовимірних представлень E_1 та двовимірних представлень E_2 або, більш точно, виглядом матриць еквівалентних двовимірних незвідних представлень E_1 та еквівалентних двовимірних незвідних представлень E_2 . В якості матриць еквівалентних представлень E_2 в формі a вибрані матриці, що відповідають елементам симетрії перетворень координат, а в формі b — матриці того ж

представлення, що і в формі a , але перетворені унітарним перетворенням подібності з допомогою матриці власних векторів матриці a елемента C_3 , при якому матриця форми a елемента C_3 стає діагоналлю. Матриці еквівалентних представлень E_1 в формах a і b вибрані відповідаючими матрицям представлень E_2 .

Симетризовані зміщення, обчислені з допомогою матриць табл. 1 в формі a та стандартної процедури застосування операторів проектування, розподіляючись за типами симетрії так, як і коливальні моди, для атомів елементарної комірки решітки бН- SiC мають наступний вигляд:

для симетрії A_1

$$(S_{A_1})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_1^{Si} + Z_4^{Si}), (S_{A_1})_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_3^{Si} + Z_6^{Si}),$$

$$(S_{A_1})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_2^{Si} + Z_5^{Si}), (S_{A_1})_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_1^C + Z_4^C),$$

$$(S_{A_1})_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_2^C + Z_5^C),$$

$$(S_{A_1})_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_3^C + Z_6^C)$$

Для симетрії A_4

$$(S_{E_4})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_1^{Si} + Z_4^{Si}), (S_{E_4})_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_3^{Si} + Z_6^{Si}),$$

$$(S_{E_4})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_2^{Si} + Z_5^{Si}), (S_{E_4})_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_1^C + Z_4^C),$$

$$(S_{E_4})_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_2^C + Z_5^C),$$

$$(S_{E_4})_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Z_3^C + Z_6^C),$$

Для симетрії E_1

$$(S_{E_1})_{1\alpha} = (S_{1,1}^{E_1})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1^{S_1} - y_4^{S_1}), \quad (S_{E_1})_{1\beta} = (S_{2,1}^{E_1})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-x_1^{S_1} + x_4^{S_1}),$$

$$(S_{E_1})_{2\alpha} = (S_{1,1}^{E_1})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_2^{S_1} - y_5^{S_1}), \quad (S_{E_1})_{2\beta} = (S_{2,1}^{E_1})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-x_2^{S_1} + x_5^{S_1}),$$

$$(S_{E_1})_{3\alpha} = (S_{1,1}^{E_1})_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_3^{S_1} - y_6^{S_1}), \quad (S_{E_1})_{3\beta} = (S_{2,1}^{E_1})_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-x_3^{S_1} + x_6^{S_1})$$

$$(S_{E_1})_{4\alpha} = (S_{1,1}^{E_1})_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1^C - y_4^C), \quad (S_{E_1})_{4\beta} = (S_{2,1}^{E_1})_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-x_1^C + x_4^C),$$

$$(S_{E_1})_{5\alpha} = (S_{1,1}^{E_1})_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_2^C - y_5^C), \quad (S_{E_1})_{5\beta} = (S_{2,1}^{E_1})_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-x_2^C + x_5^C),$$

$$(S_{E_1})_{6\alpha} = (S_{1,1}^{E_1})_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_3^C - y_6^C), \quad (S_{E_1})_{6\beta} = (S_{2,1}^{E_1})_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-x_3^C + x_6^C),$$

і для симетрії E_2

$$(S_{E_2})_{1\alpha} = (S_{1,1}^{E_2})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1^{S_1} + x_4^{S_1}), \quad (S_{E_2})_{1\beta} = (S_{2,1}^{E_2})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1^{S_1} + y_4^{S_1}),$$

$$(S_{E_2})_{2\alpha} = (S_{1,1}^{E_2})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2^{S_1} + x_5^{S_1}), \quad (S_{E_2})_{2\beta} = (S_{2,1}^{E_2})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_2^{S_1} + y_5^{S_1}),$$

$$(S_{E_2})_{3\alpha} = (S_{1,1}^{E_2})_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_3^{S_1} + x_6^{S_1}), \quad (S_{E_2})_{3\beta} = (S_{2,1}^{E_2})_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_3^{S_1} + y_6^{S_1}),$$

$$(S_{E_2})_{4\alpha} = (S_{1,1}^{E_2})_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1^C + x_4^C), \quad (S_{E_2})_{4\beta} = (S_{2,1}^{E_2})_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1^C + y_4^C),$$

$$(S_{E_2})_{5\alpha} = (S_{1,1}^{E_2})_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2^C + x_5^C), \quad (S_{E_2})_{5\beta} = (S_{2,1}^{E_2})_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_2^C + y_5^C),$$

$$(S_{E_2})_{6\alpha} = (S_{1,1}^{E_2})_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_3^C + x_6^C), \quad (S_{E_2})_{6\beta} = (S_{2,1}^{E_2})_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_3^C + y_6^C).$$

Ортогональні функції-партнери $(S_\mu)_{i\alpha}$ і $(S_\mu)_{i\beta}$, що є компонентами двократно виродженого i -го симетризованого зміщення, можуть бути отримані або при використанні коефіцієнтів a_{11} та a_{12} , які належать першим строчкам матриць двовимірних представлень E_1 і E_2 , як функції першого сімейства симетризованих

зміщень, де $(S_\mu)_{i\alpha} = (S_{1,1}^\mu)_i$ і $(S_\mu)_{i\beta} = (S_{2,1}^\mu)_i$ або при використанні коефіцієнтів a_{21} і a_{22} , які належать другим строчкам матриць двовимірних представлень E_1 і E_2 , як функції другого сімейства симетризованих зміщень, де

$$(S_{\mu})_{i\alpha} = (S_{1,2}^{\mu})_i \text{ і } (S_{\mu})_{i\beta} = (S_{2,2}^{\mu})_i$$

Функції різних сімейств симетризованих зміщень можуть відрізнятись фазовим множником, як це і має місце для симетризованих зміщень симетрії E_1 , де цей фазовий множник рівний -1 .

Аналогічний розрахунок симетризованих зміщень можна провести і з допомогою матриць табл. 1 в формі *б*. Симетризовані зміщення для симетрій E_1 і E_2 , які залежать від виду матриць представлень, при цьому будуть мати вигляд, відмінний від отриманого при використанні матриць представлень форми *а* (через відсутність необхідності ми ці зміщення в статті не наводимо), складаючи інший еквівалентний базовий набір функцій слідуючого складення однозначно визначених фундаментальних нормальних коливань.

Фундаментальні коливальні функції кожного із типів симетрії є ортогональними лінійними комбінаціями симетризованих зміщень даного типу симетрії для даної форми незвідних представлень. Встановлення виду цих лінійних комбінацій і є розв'язком задачі про знаходження форм нормальних коливань. При цьому вигляд лінійних комбінацій симетризованих зміщень, звичайно, залежить від форми незвідних представлень, що визначають зміщення, а самі форми нормальних коливань від форм представлень уже не залежать.

Знайдемо форми фундаментальних нормальних коливань кристалічної решітки $6H-SiC$, використовуючи приведені вище симетризовані зміщення, обчислені з допомогою матриць незвідних представлень групи *бтт* в формі *а*. Оскільки підрешітка із атомів $8i$ в структурі $6H-SiC$, як і в структурі будь-якого політипу SiC , повністю еквівалентна підрешітці із атомів C , то із міркувань симетрії випливає, що фундаментальні коливальні функції решітки $\varphi(SiC)$ для кожного із типів симетрії поділяються на дві групи $[(\varphi_{\mu})_1(SiC)]_i = [\varphi_{\mu}(Si)]_i + [\varphi_{\mu}(C)]_i$ і $[(\varphi_{\mu})_2(SiC)]_i = [\varphi_{\mu}(Si)]_i - [\varphi_{\mu}(C)]_i$ — завжди співпадаючі по структурі коливальні функції підрешіток із атомів SiC відповідно, а i — порядковий номер, який приймає для політипу $6H$ значення $1,2,3$. Задача

знаходження форм нормальних коливань решітки 6H-SiC для кожного із типів симетрії таким чином зводиться до знаходження вигляду лінійних комбінацій, із яких складаються, наприклад функції $[\varphi_{\mu}(\text{Si})]_i$ ($i = 1,2,3$), із симетризованих зміщень $(S_{\mu})_1, (S_{\mu})_2$ і $(S_{\mu})_3$.

В загальному випадку розв'язок задачі на визначення ортогональних лінійних комбінацій із трьох функцій-зміщень неоднозначний. Наприклад, ніби-то можна використати в якості коефіцієнтів таких комбінацій набори чисел 1,1,1, (складові частини акустичних мод для симетрій A_1 і E_2), 2, -1, -1 і 0, 1, -1, змінюючи при цьому для збереження ортогональності лінійних комбінацій положення цифр 2 і 0. Такі набори коефіцієнтів, однак, приводять до різниці в амплітудах коливань для атомів Si_1 (шар А), Si_2 (шар В), Si_3 (шар С). Так як в щільній упаковці шарів всі три подвійні атомні шари еквівалентні, то вимогу ортогональності лінійних комбінацій, що відповідають нормальним коливанням, із симетризованих атомів слід доповнити вимогою однаковості амплітуд зміщень атомів однієї хімічної природи, які належать різним шарам. Обом цим вимогам відповідає тільки один набір коефіцієнтів: 1,1,1; $1, \varepsilon_3, \varepsilon_3^{-1}$ і $\varepsilon_3^{-1}, \varepsilon_3$, при якому амплітуди зміщень атомів однієї хімічної природи, що належать різним шарам, однакові, а ортогональність лінійних комбінацій досягається введенням фазових зсувів в зміщенні однакових атомів сусідніх подвійних шарів на 0, на $\frac{2\pi}{3}$ і на $\frac{4\pi}{3}$

Введення фазових зсувів в зміщення атомів сусідніх подвійних шарів приводить до того, що при класифікації коливальних станів в стандартній великій зоні, якій відповідає умовна елементарна комірка з протяжністю вздовж осі c , рівною товщині одного подвійного щільно-упакованого шару, фундаментальним коливальним модам решітки 6H-SiC, які визначаються коефіцієнтами 1,1,1, відповідає довжина хвилі $(\lambda_{\mu})_1 = \infty$, модам, які визначаються коефіцієнтами $1, \varepsilon_3, \varepsilon_3^{-1}$ — довжина хвилі

$$(\lambda_{\mu})_2 = \frac{(a_1)_{6H}}{2} = \frac{3(a_1)_{2H}}{2}$$

і модам , які визначаються коефіцієнтами $1, \epsilon_3^{-1}, \epsilon_3$ - довжина хвилі

$$(\lambda_\mu)_3 = \frac{(a_1)_{6H}}{4} = \frac{3(a_1)_{2H}}{4}$$

Оскільки границі стандартної великої зони, яка співпадає по протяжності вздовж напрямку Г-А з великою зоною політипу 2H, відповідає значення хвильового вектора

$$k_{zP} = \frac{2\pi}{(a_1)_{2H}}$$

цим фундаментальним для звичайної зони Бріллюена решітки бН-SiC модам в стандартній великій зоні відповідають значення хвильових векторів.

$$(k_\mu)_1 = \frac{2\pi}{\lambda} = 0, (k_\mu)_2 = \frac{2}{3} \frac{2\pi}{(a_1)_{2H}} = \frac{2}{3} k_{zP}$$

$$m(k_\mu)_3 = \frac{4}{3} \frac{2\pi}{(a_1)_{2H}} = \frac{4}{3} k_{zP}$$

В великій зоні політипу бН хвильові вектори $(k_\mu)_1, (k_\mu)_2, (k_\mu)_3$, як і в звичайній зоні Бріллюена, також еквівалентні, так як вони відрізняються один від одного парним числом векторів оберненої решітки дійсно, наприклад,

$$(k_\mu)_1 - (k_\mu)_2 = \frac{2}{3} k_{zP} = \frac{2}{3} \frac{2\pi}{(a_1)_{2H}} = 2 \frac{2\pi}{(a_1)_{6H}} = 2(b)_{6H}$$

Таким чином, коливальні моди для великої зони політипу бН, які відповідають цим хвильовим векторам, також відносяться до фундаментальних. При класифікації ж енергетичних станів в стандартній великій зоні еквівалентними будуть лише значення хвильових векторів, які відрізняються на вектор оберненої решітки $2(b)_{2H} = 6(b)_{6H}$, тобто хвильові вектори, які відрізняються для політипу бН по величині на 6 векторів оберненої решітки.

Криві дисперсії енергетичних станів в великій зоні політипу бН, можна розбити на три групи, вітки в яких при класифікації станів в стандартній великій зоні починаються в точках $0, \frac{2}{3} k_{zP}$ і $\frac{4}{3} k_{zP}$ закінчуються в точках

$$\frac{2\pi}{(a_1)_{6H}} = \frac{1}{3} \frac{2\pi}{(a_1)_{2H}} = \frac{1}{3} k_{zP}, k_{zP} \text{ і } \frac{5}{3} k_{zP} \text{ відповідно.}$$

Оскільки третя група дисперсійних віток за значеннями k виходять за границю стандартної великої зони, то значення хвильових векторів, які відповідають цій групі, повинні бути зменшені до еквівалентних їм значень що потрапляють в стандартну велику зону, тобто зменшені на величину $2k_{zp}$. В цьому випадку дисперсійні вітки третьої групи в стандартній великій зоні попадуть в інтервал значень хвильових векторів від $\frac{2}{3}k_{zp}$ до $\frac{4}{3}k_{zp}$. Перейшовши від від'ємних значень хвильових векторів в стандартній зоні до додатних, тобто використовуючи рівність $E(-\vec{k}) = E(\vec{k})$ переведемо дисперсійні вітки цієї групи в інтервал значень хвильових векторів від $\frac{1}{3}k_{zp}$ до $\frac{3}{2}k_{zp}$. Очевидно, що при цьому дисперсійні вітки перейдуть в дзеркально симетричні відносно площин, які проходять перпендикулярно векторам \vec{k} через точку $\vec{k} = 0$

Залишається врахувати ту обставину, що при переважно ковалентних зв'язках між атомами всіх політипів SiC, які є щільними упаковками в моделі жорстких сфер, криві дисперсії фононних станів в стандартних великих зонах при однакових масах атомів, які коливаються і для яких мало відрізняються для різних політипів пружні силові сталі, повинні не дуже відрізнятись одна від одної. Це означає, що розриви енергії на кривих дисперсії фононних станів для політипу бН, наприклад, що знаходяться в точках і повинні бути малими порівняно з енергетичними інтервалами між дисперсійними вітками. Звідси також впливає і те, що при класифікації фононних станів в стандартних великих зонах всіх гексагональних політипів дисперсійні криві фононних станів приблизно повинні бути єдиними, відрізняючись від кожного конкретного політипу невеликими енергетичними розривами в площинах, що визначаються структурою даного політипу. Крім того, очевидно, що ці єдині для всіх політипів SiC дисперсійні криві фононних станів в стандартних великих зонах для напрямку Γ -А можуть бути побудовані по експериментально визначених для декількох політипів SiC, наприклад, по спектрах комбінаційного розсіяння (КР) світла, частотах фундаментальних коливальних

мод. Самі ж єдині дисперсійні криві фононних станів в свою чергу можуть бути використані для встановлення оптичними методами, наприклад, методом КР світла, політипного складу кристалів SiC.

На мал.1 схематично представлено процес побудови кривих дисперсії фононних станів в стандартній великій зоні кристалу 6H-SiC. На дисперсійних вітках в центрі стандартної великої зони, на її границі і в точках розривів енергії і указана симетрія відповідних фундаментальних для решітки 6H-SiC коливальних мод.

Розрахунок форм фундаментальних нормальних коливань і класифікація коливальних станів в стандартній великій зоні решітки кристалу 4H-SiC, елементарна комірка якого містить 8 атомів з послідовністю нумерації, яка відповідає символу АВАС, аналогічні проведенням для решітки кристалу 6H-SiC. Кількість симетризованих зміщень для кожного із типів симетрії для такої решітки з урахуванням двократного виродження мод симетрії E_1 і E_2 рівна чотирьом. Функції $[\varphi_\mu(\text{Si})]_i$ ($i=1,2$) для цього політипу, які є лінійними комбінаціями тільки двох симетризованих зміщень $(S_\mu)_1$ і $(S_\mu)_2$, визначаються наборами коефіцієнтів в лінійних комбінаціях 1,1 і 1,-1 ($-1 = \varepsilon_2 = e^{i2\pi/2} = e^{i\pi}$), що обумовлюють фазові зсуви в зміщеннях однакових атомів сусідніх подвійних слоїв на 0 і на π . При класифікації коливальних станів в стандартній великій зоні фундаментальним коливальним модам решітки 4H-SiC, що визначаються коефіцієнтами 1, 1 відповідає довжина хвилі $(\lambda_\mu)_1 = \infty$, а модам, що визначаються коефіцієнтами 1, -1 — довжина хвилі $\frac{(a_1)_{4H}}{2} = (a_1)_{2H}$. Цим фундаментальним для звичайної зони Бріллюена решітки 4H-SiC модам в стандартній великій зоні відповідають значення хвильових векторів $(k_\mu)_1 = 0$ і $(k_\mu)_2 = \frac{2\pi}{(a_1)_{2H}} = k_{zp}$. В великій зоні політипу 4H хвильові вектори $(k_\mu)_1$ і $(k_\mu)_2$, також еквівалентні, а відповідні їм коливальні моди, як і в звичайній зоні Бріллюена, також відносяться до фундаментальних. В стандартній же великій зоні ці хвильові вектори не еквівалентні, так як еквівалентними в ній будуть тільки значення хвильових

векторів, які відрізняються для цього політипу на вектор оберненої решітки $2(\mathbf{b}_1)_{2H}=4(\mathbf{b}_1)_{2H}$, тобто на 4 вектори оберненої решітки.

Криві дисперсії енергетичних станів в великій зоні політипу 4H, таким чином, можна розбити на дві групи, вітки в яких при класифікації станів в стандартній великій зоні починаються в точках 0 і k_{zp} і закінчуються в точках

$$\frac{2\pi}{(a_1)_{4H}} = \frac{1}{2} \quad \frac{2\pi}{(a_1)_{2H}} = \frac{1}{2}k_{zp} \text{ відповідно.}$$

Оскільки друга група дисперсійних віток для цього політипу виходить за границю стандартної зони, то значення хвильових векторів, які відповідають цій групі аналогічно, як і для політипу 6H, повинні бути зменшеними до еквівалентних їм значень на величин $2k_{zp}$. В цьому випадку дисперсійні групи другої групи в стандартній великій зоні попадуть в інтервал значень хвильових векторів від k_{zp} до $1/2k_{zp}$

Перейшовши від від'ємних значень хвильових векторів в стандартній великій зоні до додатних, переведемо дисперсійні вітки цієї групи в інтервал значень хвильових векторів від $1/2k_{zp}$ до k_{zp} . При цьому дисперсійні вітки аналогічно, як і вітки третьої групи політипу 6H, перейдуть в дзеркально симетричні.

Спектри комбінаційного розсіяння першого порядку в кристалах ZnP_2 та CdP_2 α - модифікації

Не дивлячись на велику кількість робіт по визначенню фононних станів у тетрагональних кристалах ZnP_2 та CdP_2 методами інфрачервоної спектроскопії [77-80] та комбінаційного розсіяння світла [25,28,80,81], досі не було застосовано теорії, яка б дала змогу побудувати дисперсійні криві уникаючи будь-яких наближень при розгляді кристалічної структури [29,80,81]. Нами пропонується метод розгляду дисперсії фононних енергетичних станів, який базується лише на симетрійних властивостях ґратки і тому стає можливим уникнути наближень, що виникають при розгляді міжатомних зв'язків. Поєднуючи результати цього аналізу з експериментально отриманими значеннями енергій коливальних мод, можна досить точно побудувати дисперсійні криві.

Оскільки структури енергетичних спектрів обох енантіоморфних модифікацій повинні бути однаковими, то фононний спектр для певного напрямку в \vec{k} -просторі, який містить 72 вітки 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

$$\Gamma_{ac} = \Gamma_2 + \Gamma_5 \text{ або } \Gamma_{ac} = A_2 + E$$

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 ($9\Gamma_1$, $9\Gamma_3$ і $9\Gamma_4$) або ($9A_1$, $9B_1$ і B_2) активних у спектрах КРС та 8 ($8\Gamma_2$) або ($8A_2$) активних у спектрах ІЧ-поглинання.

Розгляд фононних станів ведеться вздовж напрямку $\Gamma - Z$, оскільки точки Γ і Z – точки високої симетрії і, відповідно, густина станів у цих точках також є високою [31, 32].

Побудуємо незвідні проективні представлення $D_{\vec{k}}$ груп хвильових векторів $G_{\vec{k}}$ в точках Γ , Z та L . Представлення $D_{\vec{k}}$ містять нескінченне число членів $D_{\vec{k}}(h)$ для елементів $h \in G_{\vec{k}}$. Кожен з елементів можна записати у вигляді $h = (\vec{\alpha} + \vec{a} | r)$, де r – “поворотний” елемент, сукупність яких утворює точкову групу $F_{\vec{k}}$, що ізоморфна фактор-групі групи $G_{\vec{k}}$ за нескінченною інваріантною підгрупою трансляцій, $\vec{\alpha}$ – вектор нетривіальної трансляції, що відповідає поворотному елементу r , і \vec{a} – вектор тривіальної трансляції на період ґратки Браве.

Значення $D_{\vec{k}}(h)$ для представлень визначаються наступною формулою:

$$D_{\vec{k}}(h) = e^{-i\vec{k}(\vec{\alpha} + \vec{a})} u(r) D(r), \quad (3.1)$$

де $u(r) = u_{1\bar{k}}(r)$, якщо розглядаються стани з цілим спіном, і $u(r) = u_{1\bar{k}}(r)u_2(r)$ для станів з напівцілим спіном. Функції $u_{1\bar{k}}(r)$ приводять фактор-систему $\psi_1(r_2, r_1)$, яка визначається властивостями просторової групи кристала, до стандартного вигляду $\psi'_1(r_2, r_1)$; $u_2(r)$ - функції, що приводять фактор-систему $\psi_2(r_2, r_1)$, яка визначає перехід у спіновий простір, до стандартного вигляду $\psi'_2(r_2, r_1)$, добуток $u_{1\bar{k}}(r)u_2(r)$ приводить фактор-систему до стандартного вигляду, що описує перетворення спінів. $D(r)$ - матриці незвідних представлень того класу, до якого належить відповідна фактор-система. Надалі зручно ввести такі позначення: $D_{\bar{k}}(h)$ і $D(r)$ - представлення, що описують стани з цілим спіном, а $D'_{\bar{k}}(h)$ і $D'(r)$ - з напівцілим спіном.

Під час пошуку незвідних представлень груп хвильових векторів у точках Γ , Z та L за канонічні значення хвильових векторів візьмемо значення $\vec{k}_{\Gamma} = 0$, $\vec{k}_Z = -\frac{\vec{b}_1}{2}$, та \vec{k}_L , тобто в об'ємі першої зони Бріллюена при суміщенні центру зони з точкою $(0,0,0)$ будемо включати точки, що лежать на її межі з боку від'ємних значень \vec{k} .

Таблиця 3.2 Фактор-система класу K_1 для групи $P4_12_12$ (точка Z)

$\psi_1(r_2, r_1)$	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

Примітка: для групи $P4_32_12$ фактор-система $\psi_1(r_2, r_1)$ будувється абсолютно аналогічно.

Для точок Γ і Z групи хвильових векторів однакові й збігаються з повною просторовою групою G , елементи якої прийнято позначати буквою g . Точку L розглядається окремо, оскільки для цієї точки група хвильового вектора відрізняється, в цьому випадку вона ізоморфна групі 4 (C_4). Базисні елементи $h_i = g_i$ (вони визначають ці групи), що можуть містити лише нетривіальні трансляції, пов'язані з вибором нетривіальних трансляцій для твірних елементів груп напрямків груп хвильових векторів, визначені наступним чином: $h_1 = (0 | e)$, $h_2 = \left(\frac{\bar{a}_1}{2} | c_2\right)$, $h_3 = \left(\frac{\bar{a}_1}{4} + \frac{\bar{a}_2}{2} + \frac{\bar{a}_3}{2} | c_4\right)$, $h_4 = \left(\frac{3\bar{a}_1}{4} + \frac{\bar{a}_2}{2} + \frac{\bar{a}_3}{2} | c_4^3\right)$, $h_5 = \left(\frac{3\bar{a}_1}{4} + \frac{\bar{a}_2}{2} + \frac{\bar{a}_3}{2} | (u_2)_1\right)$, $h_6 = \left(\frac{\bar{a}_1}{4} + \frac{\bar{a}_2}{2} + \frac{\bar{a}_3}{2} | (u_2)_2\right)$, $h_7 = \left(\frac{\bar{a}_1}{2} | (u'_2)_1\right)$, $h_8 = (0 | (u'_2)_2)$ для групи $P4_12_12$, а для групи $P4_32_12$ - $h_1 = (0 | e)$, $h_2 = \left(\frac{\bar{a}_1}{2} | c_2\right)$, $h_3 = \left(\frac{3\bar{a}_1}{4} + \frac{\bar{a}_2}{2} + \frac{\bar{a}_3}{2} | c_4\right)$, $h_4 = \left(\frac{\bar{a}_1}{4} + \frac{\bar{a}_2}{2} + \frac{\bar{a}_3}{2} | c_4^3\right)$, $h_5 = \left(\frac{\bar{a}_1}{4} + \frac{\bar{a}_2}{2} + \frac{\bar{a}_3}{2} | (u_2)_1\right)$, $h_6 = \left(\frac{3\bar{a}_1}{4} + \frac{\bar{a}_2}{2} + \frac{\bar{a}_3}{2} | (u_2)_2\right)$, $h_7 = \left(\frac{\bar{a}_1}{2} | (u'_2)_1\right)$, $h_8 = (0 | (u'_2)_2)$. Тут $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ - основні вектори ґратки, направлені вздовж осей Oz, Ox та Oy відповідно. Такий вибір твірних базисних елементів пов'язаний з стандартним вибором у кристалічній ґратці точок відліку для векторів нетривіальних трансляцій.

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

$$\omega_1(r_2, r_1) = e^{i(\bar{k} - r_2^{-1}\bar{k})\bar{a}_1}. \quad (3.2)$$

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

Таблиця 3.3

Функції $u_{1\bar{k}}(r)$

	Точка	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$
P4 ₁ 2 ₁ 2	Z	1	i	$-\varepsilon_8$	$-\varepsilon_8^3$	ε_8	ε_8^3	-1	i
	A	1	i	ε_8^3	$-\varepsilon_8$	$-\varepsilon_8^3$	$-\varepsilon_8$	1	$-i$
P4 ₃ 2 ₁ 2	Z	1	$-i$	ε_8^3	ε_8	$-\varepsilon_8^3$	ε_8	1	i
	A	1	$-i$	ε_8	$-\varepsilon_8^3$	ε_8	ε_8^3	-1	-1

Ці фактор-системи належать до класу K_1 , оскільки для ряду комутуючих елементів співвідношення $\frac{\omega(r_2, r_1)}{\omega(r_1, r_2)}$ дорівнює -1 . Отримані фактор-системи зводяться до стандартних функціями $u_{1\bar{k}}(r)$ (наведені в табл. 3.3), які розраховуються за формулами:

Таблиця 4

Стандартна фактор-система класу K_1 для групи 422

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

$$u_{1\bar{k}}(a^k) = \frac{\omega_{an}^{k/n}}{\omega_{ak}} \varepsilon^k, \quad (3.3)$$

$$u_{1\bar{k}}(b^p) = -\frac{\omega^{p/2}(b,b)}{\omega_{am}\omega(a,a)}, \quad (3.4)$$

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

p – клас фактор-системи, k – ціле число

$$\alpha' = \frac{\omega(b,a)\omega(a^{n-1},a)}{\omega_{an}^{2/n}\omega(a^{n-1},b)}, \quad \alpha' = e^{i\frac{2\pi m}{n}}, \quad n - \text{порядок групи } (n = 8). \text{ Звідси}$$


визначаємо m . 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 (3.3), (3.4) використовують для твірних елементів b^q та a^k , а для елементів $r = b^q a^k$ співвідношення

Таблиця 3.5

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

$\Pi_2(r_2, r_1)$	r_1	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$	
r_2										
e		1	1	1	1	1	1	1	1	I
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	II

$$u_{1\bar{k}}(b^q a^k) = \frac{u_{1\bar{k}}(a^k)u_{1\bar{k}}(b^q)}{\omega_1(b^q, a^k)} . (3.5)$$

Всі фактор-системи $\omega_1(r_2, r_1)$ зводяться до стандартної $\omega'_1(r_2, r_1)$ за допомогою співвідношення $\omega'_1(r_2, r_1) = \frac{\omega(r_2, r_1)u(r_2 r_1)}{u(r_1)u(r_2)}$. Ця фактор-система, що співпадає з стандартною фактор-системою класу K_1 $\omega'_{(1)}(r_2, r_1)$ для групи 422, наведена в табл. 3.4.

Фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ будується за формулою:

$$\omega_2(r_2, r_1) = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 \leq \theta < 2\pi \\ -1 & \text{при } 2\pi \leq \theta < 4\pi \end{cases} , (3.6)$$

Таблиця 3.6

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

422	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$
$P_1^{(1)}$	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

де кут θ - кут повороту при обертанні, що відповідає добутку елементів $r_2 r_1$. Ця фактор-система для точок Γ та Z одна й та сама, оскільки вона визначається лише групою симетрії напрямків хвильових векторів і ϵ , фактично, коефіцієнтом переходу в спіновий простір.

Для отримання $\omega_2(r_2, r_1)$ задамо групу за допомогою твірних елементів і визначаючих співвідношень. Твірні елементи оберемо наступним чином: $a = c_4$, $b = (u_2)_1$. Суттєво, що як визначаючі співвідношення в цьому випадку повинні бути взяті співвідношення для подвійної групи: $a^8 = e$, $b^4 = e$, $ab = qba^3$ (доведення див. доданок роботи [30]), де q – комутуючий з усіма елементами симетрії поворот на кут 2π навколо довільної вісі (для подвійних груп $q^2 = e$). Таким чином, матимемо $e = b^0 a^0$, $c_2 = b^0 a^2$, $c_4 = b^0 a^4$, $c_4^3 = b^0 a^6$, $(u_2)_1 = b^1 a^0$, $(u_2)_2 = qb^1 a^2$, $(u'_2)_1 = qb^1 a^4$, $(u'_2)_2 = b^1 a^6$. Розрахована для групи 422 фактор-система $\omega_2(r_2, r_1)$ наведена в табл. 3.5

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 і така стандартна фактор-система $\omega'_{(1)}(r_2, r_1)$ вже була наведена в табл. 3.4.

Множенням на $u_2(r)$ характери незвідних проєктивних представлень, що відповідають стандартній фактор-системі класу K_1 [27] (вони наведені в табл. 3.6) знайдемо характери всіх спінових незвідних представлень групи 422.

Розрахуємо, нарешті, для точок Γ і Z характери проєктивних представлень, розраховуючи значення експонент $e^{-ik(\bar{a}+\bar{a})}$ для цих точок слід зазначити, що окрім векторів нетривіальних трансляцій на потрібно знати також значення векторів тривіальних трансляцій \bar{a} . Наведемо ці дані:

Група	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$
$P4_12_12$	0	$-\bar{a}_3$	0	\bar{a}_2	0	\bar{a}_3	$-\bar{a}_2$	0
$P4_32_12$	0	$-\bar{a}_1 - \bar{a}_3$	0	$-2\bar{a}_1 + \bar{a}_2$	0	$2\bar{a}_1 + \bar{a}_3$	$\bar{a}_1 - \bar{a}_2$	$2\bar{a}_1$

Підставляючи в формулу (1) замість матриць незвідних представлень $D(r)$ та $D'(r)$ характери цих

Таблиця 3.7

Характери незвідних представлень подвійної групи (422)'

(422)'	e	q	c_2 qc_2	c_4 qc_4^3	c_4^3 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 Er_1	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
Γ_7 Er_2	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

Таблиця 3.8

Характери незвідних проєктивних представлень групи хвильового вектора групи 422 для точки Γ

(422)'		e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$
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 3.9

Характери незвідних проєктивних представлень групи хвильового вектора групи 422 для точки Z

(422)'		e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$		
$z_1 + z_2 \langle$	Z_1	K_0	1	1	-1	-1	i	$-i$	i	$-i$	
			Z_2	1	1	-1	-1	$-i$	i	$-i$	i
$z_3 + z_4 \langle$	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	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	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	K_1	2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
Z_7	2	0	$-\sqrt{2}$			$\sqrt{2}$	0	0	0	0	

представлень $\chi_D(r)$ та $\chi_{D'}(r)$, що відповідають стандартним фактор-системам класів K_0 і K_1 ,

для станів з цілим і напівцілим спіном розрахуємо для точок Γ і Z характери незвідних представлень груп хвильових векторів

Ці характери наведено в табл. 3.8 і 3.9. Варто відмітити, що характери незвідних проєктивних представлень для просторових груп, що описують обидві енантіоморфні модифікації співпадають. У табл. 3.7 записані характери незвідних представлень подвійної точкової групи $(422)'$.

З цих таблиць видно, що характери незвідних представлень подвійної точкової групи повністю співпадають з характеристиками незвідних проєктивних представлень у точці Γ .

Характери звичайних проєктивних представлень $\Gamma_1 - \Gamma_5$ і Z_6, Z_7 (описують стани з цілим спіном) відповідають фактор-системі класу K_0 , а спірні проєктивні представлення Γ_6, Γ_7 і $Z_1 - Z_5$ (описують стани з напівцілим спіном) – фактор-системі класу K_1 .

За відсутності зовнішніх магнітних полів на хвильові функції станів та відповідно на представлення в точках Γ, Z та L , як і в інших точках, накладаються додаткові умови, що обумовлені інваріантністю до інверсії часу, при виконанні яких для деяких станів виникає додаткове виродження. Об'єднання представлень відповідає цьому виродженню. Враховується інваріантність до інверсії часу за допомогою критерію Херрінга [27].

Для того, щоб побудувати дисперсійні криві в $\Gamma - Z$ напрямку нам необхідно дослідити незвідні проєктивні представлення групи хвильового вектора для точки L . У цьому випадку вектор \vec{k} буде змінюватися від $\vec{k}_T = 0$ до $\vec{k}_A = \frac{\vec{b}_1}{2}$. Як вже зазначалось група хвильового вектора для цієї точки ізоморфна

точковій групі 4 (C_4). Характери незвідних проєктивних представлень (звичайних та спінових) групи хвильового вектора для точки Λ наведені в табл. 3.10 (група $P4_12_12$) і табл. 3.11 (група $P4_32_12$). Група 4 є підгрупою граничної групи симетрії (або групи Кюрі).

Таблиця 3.10

Характери незвідних проєктивних представлень групи хвильового вектора для точки Λ просторової групи $P4_12_12$ ($\eta_{\bar{k}} = e^{-i\bar{k}a_1/4}$)

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

Граничні групи характеризуються віссю нескінченного порядку ∞ і є енантіоморфними, підпорядковані їм точкові групи симетрії також є енантіоморфними [83]. 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).

Таблиця 3.11

Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора для точки Λ просторової групи $P4_32_12$ ($\eta_{\bar{k}} = e^{-i\bar{k}\bar{a}_1/4}$)

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

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 $\varphi = \frac{3\pi}{2}$).

Через елементи групи 4 елемент \tilde{c}_4 виражається так: $\tilde{c}_4 = c_4^3$. Також з цих таблиць легко бачити, що представлення групи $\tilde{4}$ виражаються через представлення групи 4 наступним чином: $\tilde{\Lambda}_1 = \Lambda_1$, $\tilde{\Lambda}_2 = \Lambda_2$, $\tilde{\Lambda}_3 = \Lambda_4$, $\tilde{\Lambda}_4 = \Lambda_3$, $\tilde{\Lambda}_5 = \Lambda_7$, $\tilde{\Lambda}_6 = \Lambda_8$, $\tilde{\Lambda}_7 = \Lambda_5$, $\tilde{\Lambda}_8 = \Lambda_6$.

Отже, визначивши незвідні представлення точки Λ , ми визначили функції вектора оберненої ґратки \bar{k} , які описують поведінку представлень вздовж $\Gamma-Z$ напрямку, і відповідно зміну енергетичних станів у кристалі вздовж цього напрямку. Отримані функціональні залежності мають назву співвідношень сумісності. Для теоретичної

Таблиця 3.12

Хвильові числа мод спектру КРС першого (I) та другого (II) порядків

	I								II	
	ZnP ₂				CdP ₂				ZnP ₂	CdP ₂
Моди	A ₁	E	B ₁	B ₂	A ₁	E	B ₂	B ₁		
Поляр.	(zz)	(zy)	(xy)	(xx+xy)	(zz)	(zy)	(xy)	(xx+xy)	zz	zz
ω/2πс, см ⁻¹	57,71	56,96	56,71	56,71	39,59	39,59	40,34	40,34	145,7	101,4
	105,6	83,19	108,6	58,2	71,82	76,02	79,73	42,82	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								

побудови принципового вигляду дисперсійних кривих використовується схематичне графічне представлення співвідношень сумісності (на рис.3.3 наведені ці співвідношення, що описують фононі стани для обох груп R₄2₁2 і R₄32₁2 відповідно). Для цього необхідно визначити значення характеристик незвідних проєктивних представлень при двох граничних значеннях вектора \vec{k} ($\vec{k} \rightarrow 0$ та $\vec{k} \rightarrow -\frac{\vec{b}_1}{2}$). Потрібно відмітити, що завдяки інваріантності до інверсії часу фононі стани можуть бути представлені у вигляді дисперсійних кривих у кратних великих зонах Джонса (в даному випадку, вдвічі збільшених великих зонах Джонса), в яких кількість фононних віток у чотири рази менша.

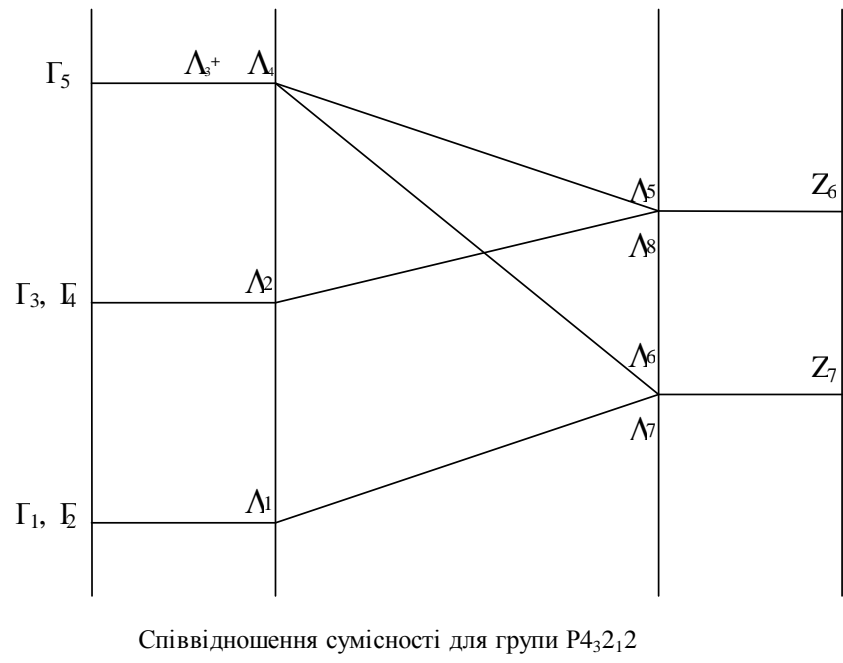
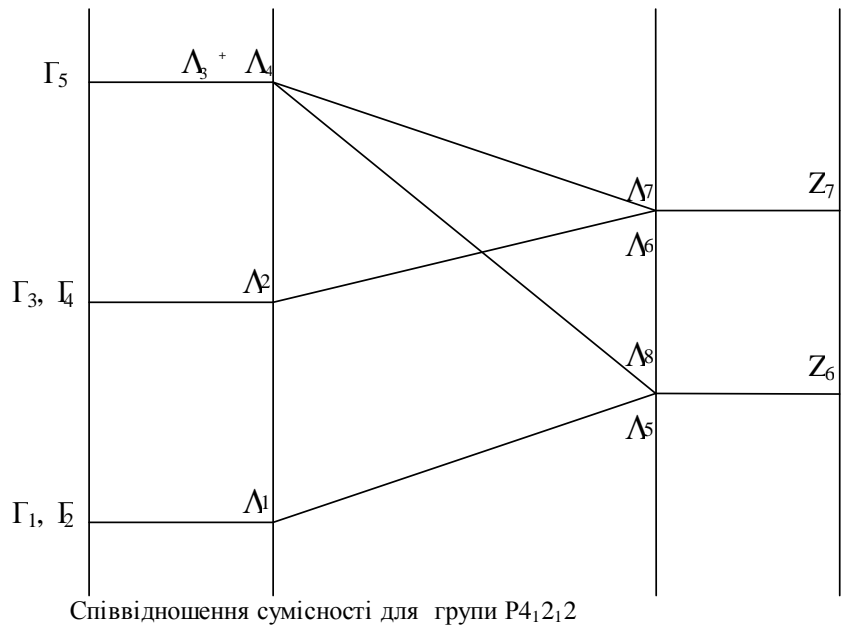


Рис. 3. 3

На рис. 3.4 - 3.7 наведені спектри КРС у монокристалах ZnP_2 та CdP_2 при різних поляризаціях, що відповідають активності коливних мод всіх дозволених у КРС симетрії (оптична активність врахована). Значення хвильових чисел мод, що спостерігаються в спектрах КРС

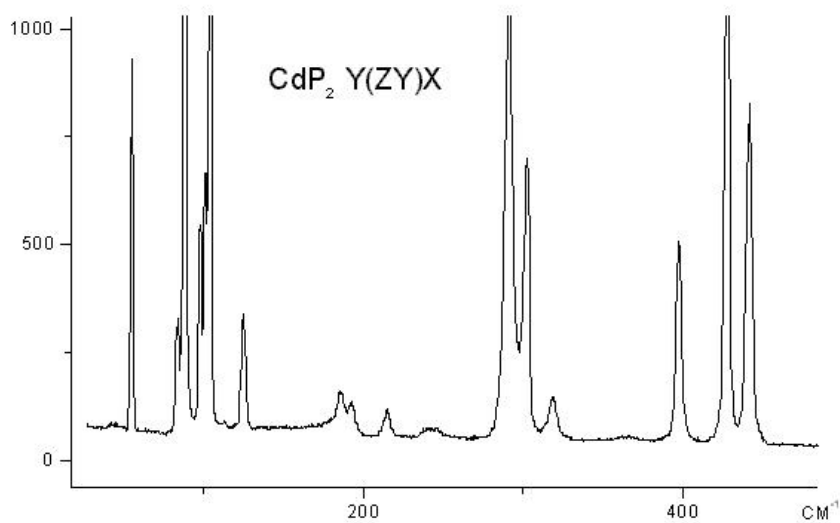
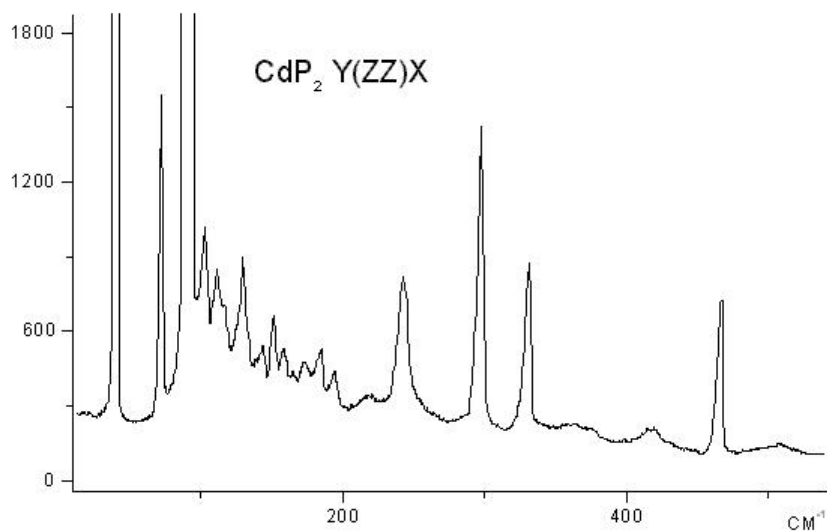


Рис.3.4 Спектри КРС у монокристалах CdP₂

першого та другого порядків при температурі 293 К наведені у табл. 3.12.

Було проаналізовано спектр КРС другого порядку в тетрагональних кристалів ZnP₂ і CdP₂ і вперше

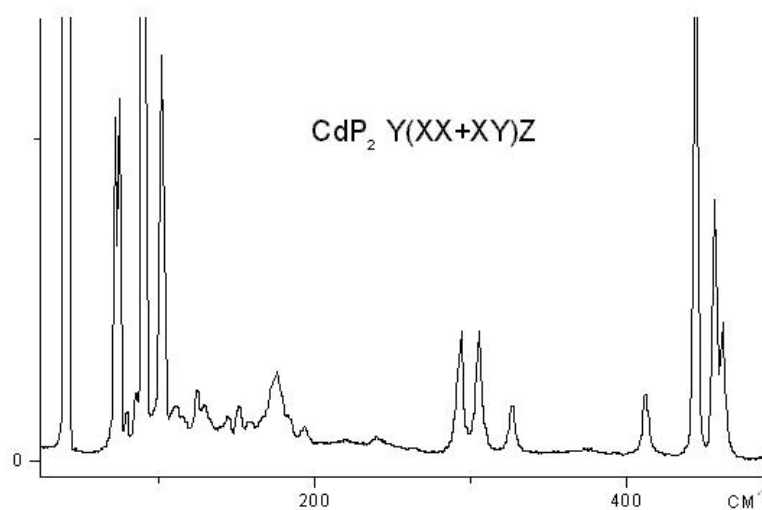
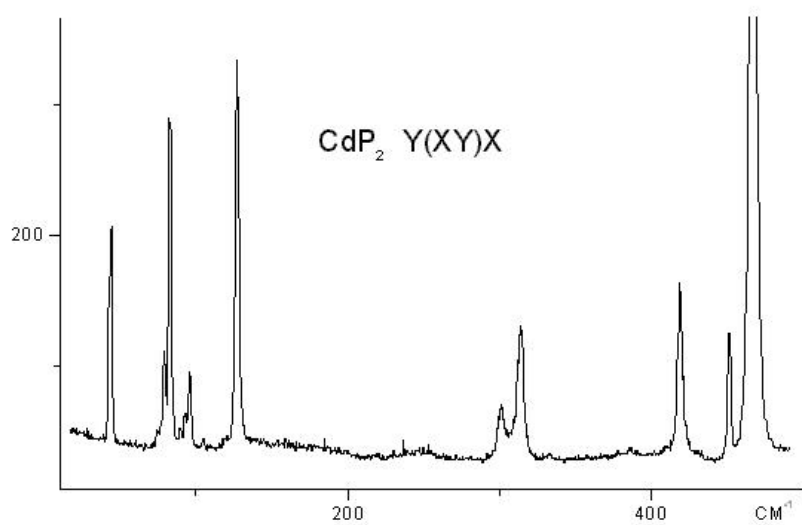


Рис.3.5 Спектри КРС у монокристалах CdP_2

використано для уточнення дисперсії фононних станів у цих кристалах.

Таким чином, використавши вищезазначене, були побудовані дисперсійні криві (рис. 3.8)[84].

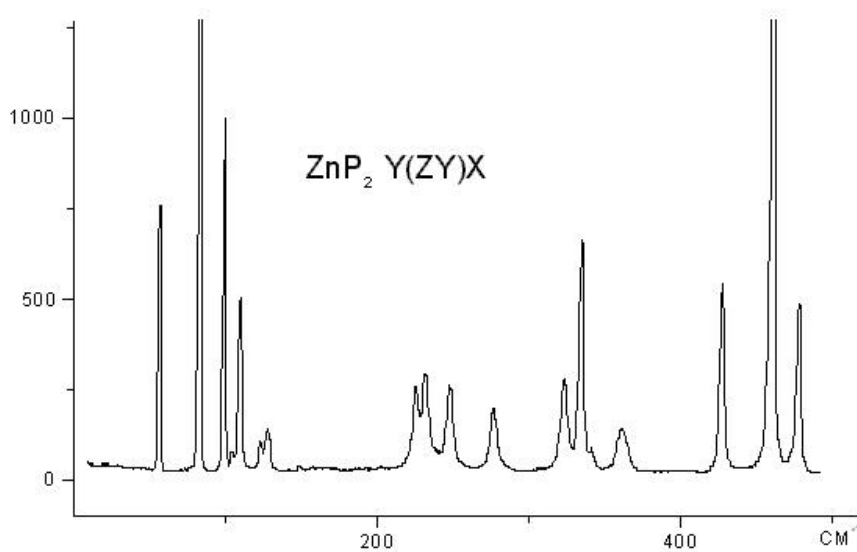
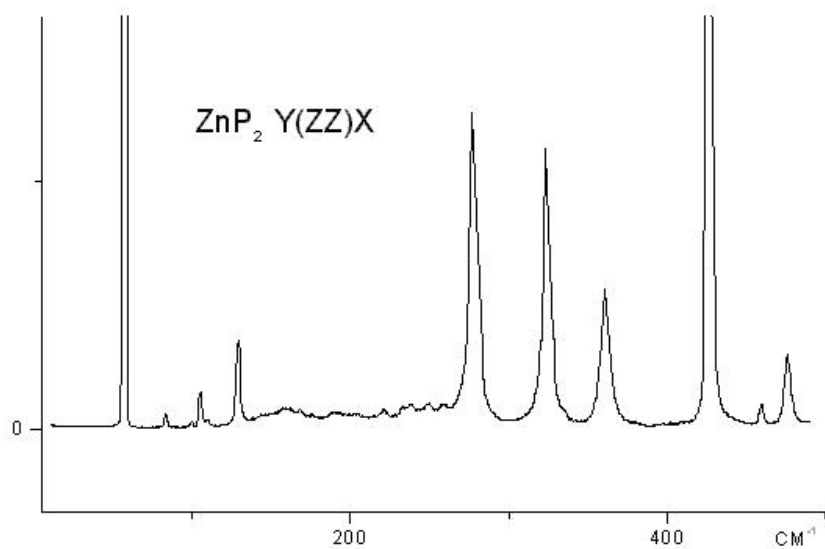


Рис.3.6 Спектри КРС у монокристалах ZnP_2

Варто відмітити наступне: 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

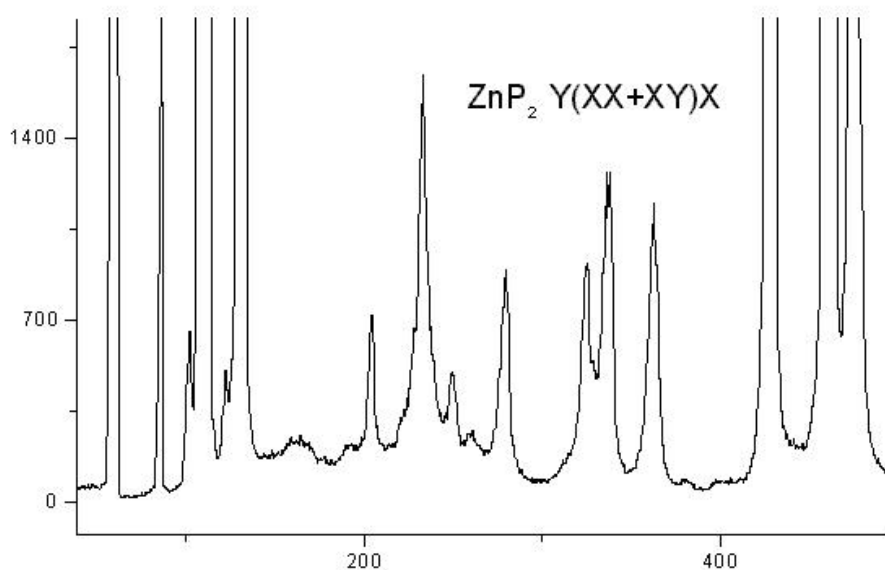
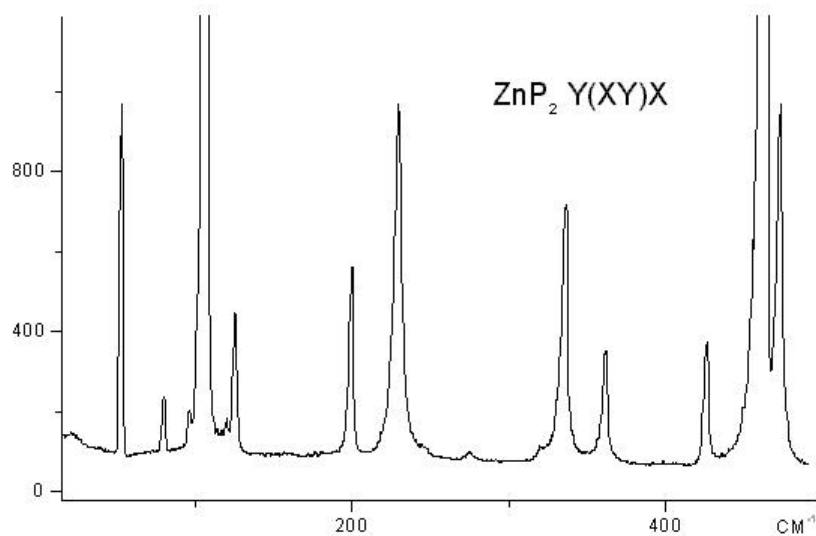


Рис.3.7 Спектри КРС у монокристалах ZnP_2

фосфорних ланцюжків. Як вже зазначалось [28], НЧ-ділянка спектрів складається з однієї лінії, що проявляється в усіх поляризаціях відповідає коливанням шарових пакетів. Є передумови, що ця лінія має складну

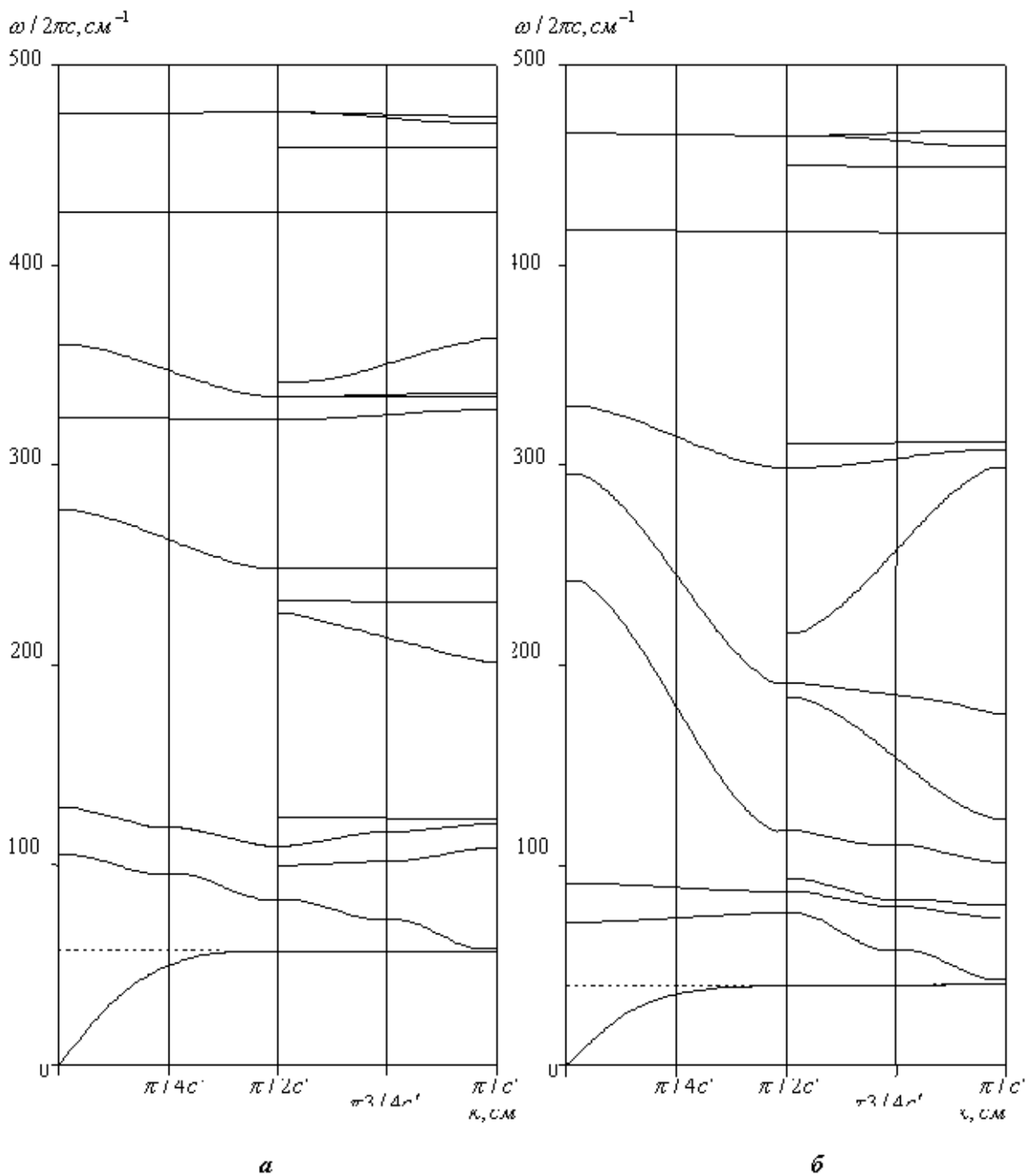


Рис. 3.8

Дисперсійні криві фононів для $\Gamma - Z$ напрямку в кратній великій зоні Джонса: *a* та *б* – кристали ZnP_2 CdP_2 (c' – параметр елементарної комірки кристалів вздовж вісі Oz)

структуру для обох сполук. Також важливо відмітити суттєву різницю між областями великої дисперсії обох сполук. На нашу думку, такий характер дисперсії обумовлений енергією взаємодії атомів металу з атомами фосфору, а також масовими співвідношеннями між атомами.

Спектри комбінаційного розсіяння другого порядку в кристалах ZnP_2 та CdP_2 α - модифікації

Ізоструктурні тетрагональні кристали енантіоморфних модифікацій дифосфідів цинку та кадмію мають досить складні фононні спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС) першого та другого порядку. У роботі [84] вже була проведена детальна класифікація однофононних спектрів за допомогою методу проєктивних представлень, який дав змогу побудувати в загальному вигляді дисперсійні криві в кратних зонах Джонса, що відповідають $\Gamma - Z$ напрямку в першій зоні Бріллюена. Але класифікація фононних станів лише за коливальними спектрами у певному виділеному напрямку в \vec{k} -просторі є недостатньою, оскільки у розсіянні першого порядку активні лише ті збудження, які мають таку саму симетрію, що й компоненти тензора комбінаційного розсіяння другого рангу [85]. Група симетрії тензора комбінаційного розсіяння другого рангу ізоморфна точковій групі, яка визначає кристалічний клас, і яка є фактор-групою просторової групи, що описує досліджуваний об'єкт. Отже, при класифікації спектрів КРС першого порядку ми ставимо у відповідність збудженню певної симетрії незвідне представлення точкової групи й у цьому випадку ми можемо прокласифікувати енергетичні стани лише в точці, для якої справедливо $\vec{k} \approx 0$.

Таблиця 3.13

Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора груп $P4_12_12$ та $P4_32_12$ для точки Γ

422 (D_4)	Проективний клас	e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$
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

Для процесів більш високого порядку, в яких приймають участь декілька збуджень, добуток незвідних представлень просторових груп, що відповідають різним збудженням, має містити незвідні представлення тензора комбінаційного розсіяння. Це значно збільшує число дозволених процесів, оскільки добуток двох представлень просторових груп з хвильовими векторами \vec{k}_1 та \vec{k}_2 (при $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 \approx 0$, але $\vec{k}_1 \neq 0$) зазвичай містять більшість представлень з нульовим хвильовим вектором. З закону збереження імпульсу випливає, що обмеження на хвильові вектори фононів, які приймають участь у двофононному процесі КРС (це також справедливо і для інфрачервоного поглинання), менш жорсткі, ніж у однофононному процесі. У двофононному процесі можуть приймати участь фонони всієї зони Бріллюена, отже двофононні смуги містять інформацію про густину коливальних станів кристалу.

Таблиця 3.14

Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора груп $P4_12_12$ та $P4_32_12$ для точки Z

$P4_12_12$ та $P4_32_12$		e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$
$Z_1+Z_2 \begin{cases} Z_1 \\ Z_2 \end{cases}$ $Z_3+Z_4 \begin{cases} Z_3 \\ Z_4 \end{cases}$ Z_5	K_0	1	1	-1	-1	i	$-i$	i	$-i$
		1	1	-1	-1	$-i$	i	$-i$	i
		1	1	1	1	i	$-i$	$-i$	i
		1	1	1	1	$-i$	i	i	$-i$
		2	-2	0	0	0	0	0	0
Z_6 Z_7	K_1	2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	0
		2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	0
Або									
$(Z_1 + Z_2)$ $(Z_3 + Z_4)$ Z_5	K_0	2	2	-2	-2	0	0	0	0
		2	2	2	2	0	0	0	0
		2	-2	0	0	0	0	0	0
Z_6 Z_7	K_1	2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0	0
		2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0	0

Не дивлячись на те, що неодноразово розглядалися спектри КРС другого порядку [86,87], досі не було застосовано отримані дані для визначення точок зони Бріллюена, у яких відбуваються процеси одночасного народження двох фононів. З цих причин нами були досліджені спектри КРС другого порядку тетрагональних кристалів ZnP_2 та CdP_2 (рис. 3.10, 3.11). Виміри проводились при температурі 293 К за допомогою спектрометра ДФС-24 з півшириною апаратної функції менше 1 cm^{-1} для $\lambda=550\text{nm}$. КРС збуджувалось випромінюванням одномодового He-Ne лазера ЛГН-222 потужністю 40 мВт. В якості фотоприймача використано ФЭУ-79. Експериментальне дослідження спектрів КРС другого порядку є більш складною задачею ніж дослідження КРС першого порядку.

Характери незвідних проективних представлень групи хвильового вектора груп $P4_12_12$ та $P4_32_12$ для точки А

$P4_12_12$ та $P4_32_12$		e	c_2	c_4	c_4^3	$(u_2)_1$	$(u_2)_2$	$(u'_2)_1$	$(u'_2)_2$
(A_1+A_3)	A_1	1	-1	$-i$	i	1	1	i	i
	A_2	1	-1	$-i$	i	-1	-1	$-i$	$-i$
(A_2+A_4)	A_3	1	-1	i	$-i$	1	1	$-i$	$-i$
	A_4	1	-1	i	$-i$	-1	-1	i	i
$((A_5))$	A_5	2	2	0	0	0	0	0	0
	A_6	2	0	$\sqrt{2}i$	$\sqrt{2}i$	0	0	0	0
	A_7	2	0	$-\sqrt{2}i$	$-\sqrt{2}i$	0	0	0	0

Або

$(A_1 + A_2)$	K_0	2	-2	0	0	2	2	0	0
$(A_2 + A_4)$		2	-2	0	0	-2	-2	0	0
$((A_5))$		2	2	0	0	0	0	0	0
(A_6+A_7)	K_1	4	0	0	0	0	0	0	0

По-перше інтенсивність двофононних спектрів значно нижча за інтенсивність однофононних. По-друге двофононні процеси можуть утворити як обертони, так і комбіновані тони тому спектри здебільшого є неперервними, де можуть виділятися окремі лінії незначної інтенсивності, півширина яких у 2 – 3 рази більша за півширину ліній КРС першого порядку. На рис. 3.10 наведені спектри КРС другого порядку низькочастотної ділянки для кристалів ZnP_2 та CdP_2 . Також потрібно відзначити, що спектри спостерігаються лише в поляризації, де активні моди Γ_1 . Високочастотна ділянка двофононних спектрів обох кристалів суттєво відрізняється від низькочастотної. Спектри спостерігаються в різних поляризаціях і мають інтенсивність одного порядку, тому твердження про домінування мод Γ_1 у цьому випадку [86] не має підстав, а порівняно вузькі лінії ($566.7; 718.9; 728.9; 858.6; 863.4; 902.3; 951.7; 958.2 \text{ см}^{-1}$ у спектрі кристалу ZnP_2 та $511.3; 664.6; 835.3; 887.3; 937.1 \text{ см}^{-1}$ у спектрі кристалу CdP_2) очевидно, відповідають коливанням нескінченних фосфорних ланцюгів. Така структура спектрів свідчить про те, що в багатьох точках зони Бріллюена коливальні

переходи є заборонені, тобто ці переходи відбуваються лише в кількох точках. У цьому випадку є важливим теоретико-груповий аналіз правил відбору.

Як вже зазначалось, при аналізі спектрів другого порядку ми розглядаємо коливання у різних точках зони Бріллюена, отже класифікувати коливальні стани за групою кристалічного класу не можна. У цьому випадку потрібно розглядати просторову групу симетрії, яка описує даний кристал. Для аналізу коливальних станів ми застосуємо метод проєктивних представлень. Цей метод дає змогу побудувати незвідні проєктивні представлення груп хвильового вектора для різних точок зони Бріллюена. У [27] показано, що представлення повної просторової групи можна визначити через незвідні представлення групи хвильового вектора.

Таблиця 3.16

Розподіл нормальних коливань по типам симетрії в точках Γ , Z та A зони Бріллюена тетрагональних кристалів ZnP_2 та CdP_2

Точки зони	незвідні проєктивні представлення
Γ	$9\Gamma_1 + 9\Gamma_2 + 9\Gamma_3 + 9\Gamma_4 + 18\Gamma_5$
Z	$18 Z_6 + 18 Z_7$
A	$18 A_6 + 18 A_7$

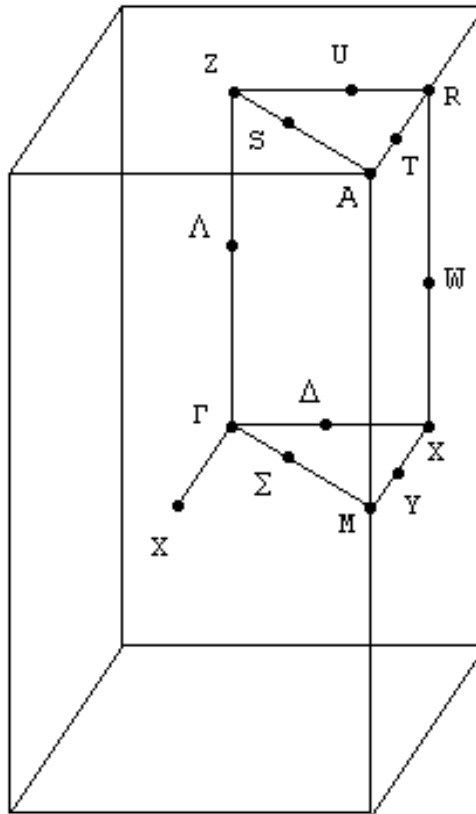


Рис. 3.9

Зона Бріллюена тетрагональних кристалів ZnP_2 та CdP_2 .

Було досліджено точки Γ , Z та A зони Бріллюена (рис. 3.9), оскільки ці точки є точками високої симетрії. У роботі [84] наведена методика побудови незвідних проєктивних представлень груп $P4_12_12$ та $P4_32_12$ для точок Γ та Z . Незвідні проєктивні представлення цих самих груп для точки A можуть бути побудовані, використовуючи цю методику.

У табл. 3.13 – 3.15 наведені характери незвідних проєктивних представлень для точок Γ , Z та A (для кожної точки представлення обох груп, що описують структуру енантіоморфних модифікацій збігаються). Необхідно відмітити, що в точці Γ фононні стани

Таблиця 3.17

Теоретико-групові правила відбору в двофонових спектрах КРС для тетрагональних кристалів ZnP_2 та CdP_2

Точка зони Бріллюена	Обертони	Комбіновані тони
Γ	$\Gamma_1 \subset [\Gamma_1^2], [\Gamma_2^2], [\Gamma_3^2], [\Gamma_4^2], [\Gamma_5^2]$ $\Gamma_3 \subset [\Gamma_5^2]$ $\Gamma_4 \subset [\Gamma_5^2]$	$\Gamma_1 \subset \Gamma_1 \Psi \Gamma_1, \Gamma_2 \Psi \Gamma_2, \Gamma_3 \Psi \Gamma_3, \Gamma_4 \Psi \Gamma_4, \Gamma_5 \Psi \Gamma_5$ $\Gamma_3 \subset \Gamma_5 \Psi \Gamma_5, \Gamma_1 \Psi \Gamma_3, \Gamma_2 \Psi \Gamma_4$ $\Gamma_4 \subset \Gamma_5 \Psi \Gamma_5, \Gamma_1 \Psi \Gamma_4, \Gamma_2 \Psi \Gamma_3$ $\Gamma_5 \subset \Gamma_1 \Psi \Gamma_5, \Gamma_2 \Psi \Gamma_5, \Gamma_3 \Psi \Gamma_5, \Gamma_4 \Psi \Gamma_5$
Z	$\Gamma_1 \subset [Z_6]^2, [Z_7]^2$ $\Gamma_5 \subset [Z_6]^2, [Z_7]^2$	$\Gamma_1 \subset Z_6 \Psi Z_6, Z_7 \Psi Z_7$ $\Gamma_3 \subset Z_6 \Psi Z_7$ $\Gamma_4 \subset Z_6 \Psi Z_7$ $\Gamma_5 \subset Z_6 \Psi Z_6, Z_7 \Psi Z_7, Z_6 \Psi Z_7$
A	$\Gamma_1 \subset [(A_6+A_7)^2]$ $\Gamma_4 \subset [(A_6+A_7)^2]$ $\Gamma_5 \subset [(A_6+A_7)^2]$	$\Gamma_1 \subset (A_6+A_7) \Psi (A_6+A_7)$ $\Gamma_3 \subset (A_6+A_7) \Psi (A_6+A_7)$ $\Gamma_4 \subset (A_6+A_7) \Psi (A_6+A_7)$ $\Gamma_5 \subset (A_6+A_7) \Psi (A_6+A_7)$

описуються представленнями $\Gamma_1 - \Gamma_5$, у точці Z – Z_6 і Z_7 , а у точці A – $(A_6 + A_7)$, де дужками відмічено об'єднання комплексно спряжених представлень, що зумовлене врахуванням інваріантності коливальних станів по відношенню до інверсії часу. Подвійними дужками в табл. 3.15 позначено подвоєння представлення A_5 при врахуванні інваріантності станів до інверсії часу.

Об'єднання представлень та їх подвоєння обумовлені наявністю виродження на границі зони Бріллюена при відсутності зовнішніх магнітних та електричних полів. Вони визначаються за допомогою критерію Херрінга [27].

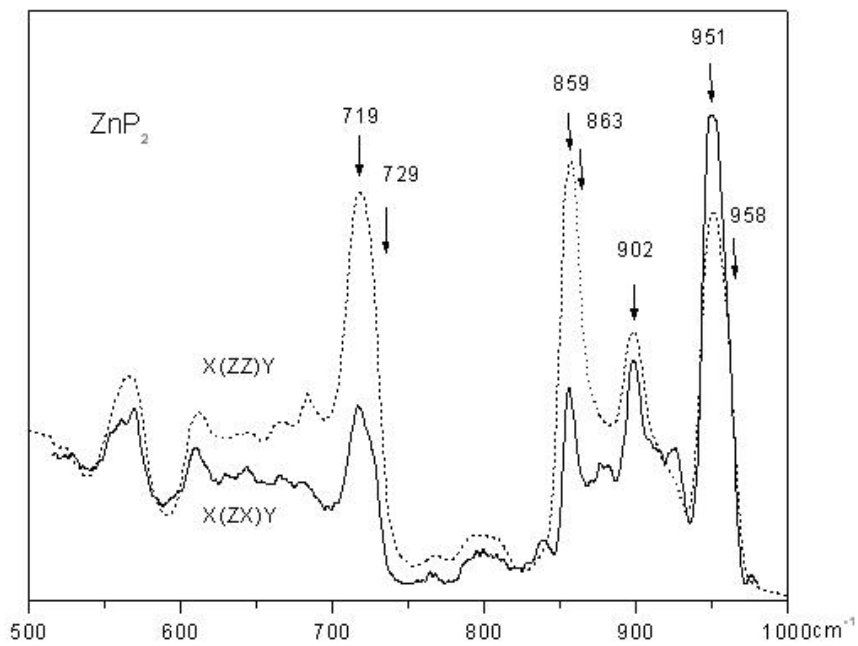
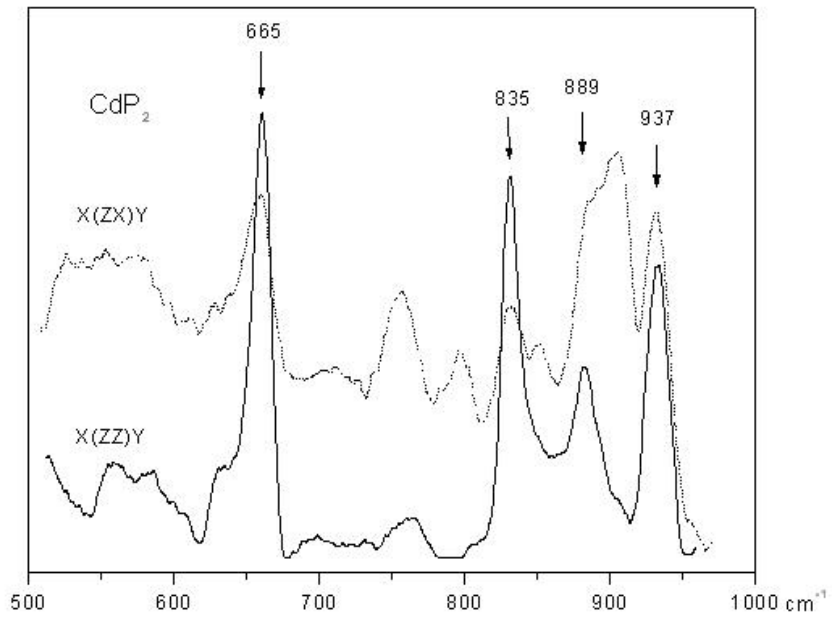


Рис. 3.10

Спектри двофононного КРС (високочастотна ділянка)

Розподіл фононів у зазначених точках по типах симетрії груп $R_{4_12_12}$ та $R_{4_32_12}$ наведений у табл. 3.16.

Розглянемо тепер правила відбору. Оскільки в спектрах КРС другого порядку можуть приймати участь фонони всієї першої зони Бріллюена, то необхідно формувати кронекерівські квадрати відповідних

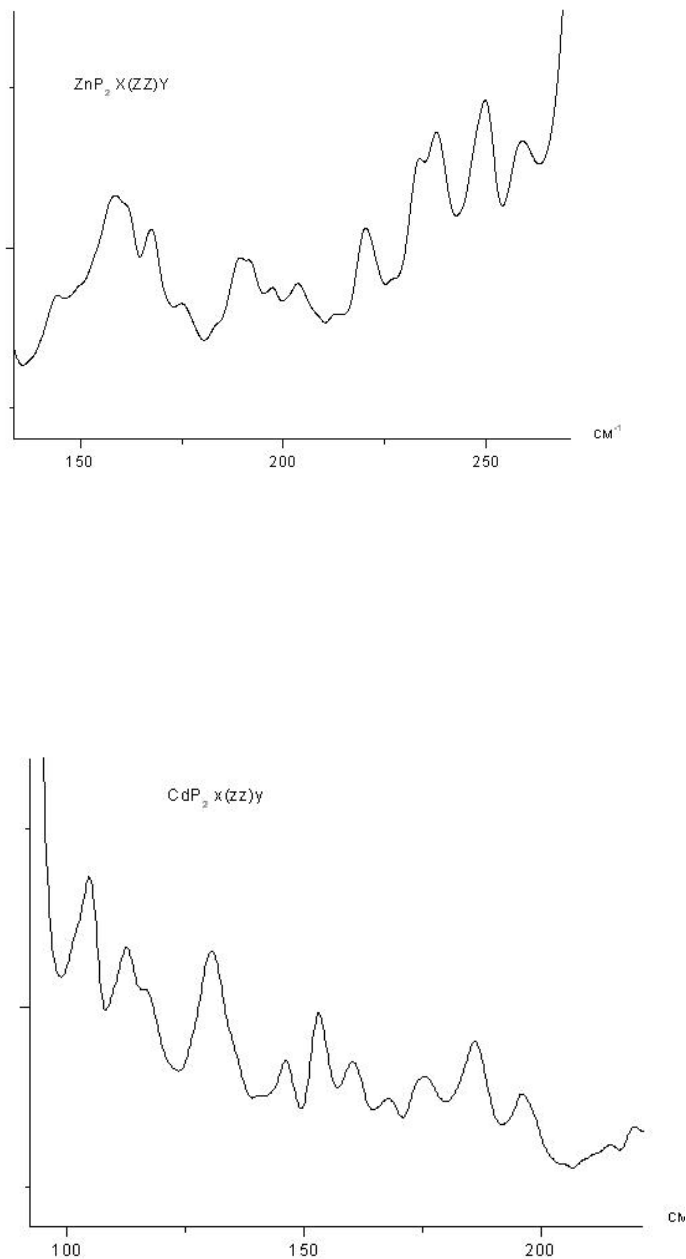


Рис. 3.11

Спектри двофононного КРС (низькочастотна ділянка)

проективних представлень груп хвильових векторів зони Бріллюена. Правила відбору для процесів розсіяння з народженням двох фононів можуть бути записані у стислій формі:

$$[D^2] \supset [V^2]_\alpha - \text{для обертонів}, \quad (3.6)$$

$$D_1 \times D_2 \supset [V^2]_\alpha - \text{для комбінованих тонів}, \quad (3.7)$$

де D , D_1 , D_2 – фізично незвідні проективні представлення коливальних хвильових функцій, $[V^2]_\alpha$ – незвідні представлення симетричного тензора другого рангу.

У нашому випадку вектори \vec{k}_i та $-\vec{k}_i$ зірки $\{\vec{k}\}$ еквівалентні, тому згідно [84], формула для обчислення правил відбору для обертонів приймає вигляд:

$$N_0^{ob} = \frac{1}{2h} \sum_{g \in G_{\vec{k}}} \chi(g) [\chi_{\vec{k},\mu}^2(g) + K^2 f \chi_{\vec{k},\mu}(g^2)], \quad (3.8)$$

де $K^2 = \begin{cases} 1 - \text{для представлень що описують стани з цілим спіном,} \\ -1 - \text{для представлень що описують стани з напівцілим спіном,} \end{cases}$

$f = \begin{cases} 1, \text{ якщо оператор парний по відношенню до інверсії часу,} \\ -1, \text{ якщо оператор непарний по відношенню до інверсії часу,} \end{cases}$

$\chi(g)$ – характер представлення, за яким перетворюється тензор КРС. Для розрахунку правил відбору у випадку складених тонів слід користуватися наступною формулою:

$$N_0^{комб.} = \frac{1}{h} \sum_{g \in G_{\vec{k}}} \chi(g) \chi_{\vec{k},\nu}(g) \chi_{\vec{k},\mu}(g). \quad (3.9)$$

Оскільки запис спектрів ми проводили при відсутності зовнішніх електричних та магнітних полів, то в усі формули, що визначають правила відбору потрібно підставляти характери об'єднаних представлень. Результати наведені у табл. 3.17 [87].

Точки високої симетрії Γ , Z і A які ми брали для визначення вищенаведених правил відбору для двофононного КРС в тетрагональних кристалах ZnP_2 і CdP_2 є точками підвищеної комбінованої густини, як однофононних, так і двофононних станів і зокрема, енергії фононів в точках Γ та Z точно встановлені із спектрів КРС першого порядку та кривих дисперсії фононних станів в напрямку Γ - Z зони Бріллюена [84]. Коливальні ж переходи для обертонів точки A визначаються правилами відбору, що суттєво відрізняються від правил відбору для обертонів точок Γ і Z .

Слід відзначити, що структура спектрів ZnP_2 і CdP_2 значною мірою подібні. Лінії 169.7; 222.1; 260.5; 728.9; 858.6; 951.7 cm^{-1} в ZnP_2 та 146.6; 153.1; 160.5; 175.2; 664.6; 835.3; 937.1 cm^{-1} в CdP_2 ми вважаємо обертонами Γ точки. Вони мають порівняно з іншими малу півширину і відповідають частотам розсіяння, що в межах похибок вимірювання вдвічі перевищують частоти коливань, які спостерігаються в спектрах КРС першого порядку. Зважаючи на правила відбору для двофононних переходів, які мають місце у розглядуваних кристалах, та співвідношення інтенсивностей різних ліній у різних поляризаціях (566.7; 718.9; 863.4; 902.3; 958.2 cm^{-1} у спектрі кристалу ZnP_2 та 511.3; 887.3; cm^{-1} у спектрі кристалу CdP_2) можна стверджувати, що зазначені спектральні лінії відповідають точкам A та Z зони Бріллюена. Для кристалу CdP_2 наведено лише дві лінії, що відповідають вказаним точкам, а для кристалу ZnP_2 можна спостерігати п'ять таких ліній. Це зв'язано з тим, що в кристалах CdP_2 не розділяється тонка структура подібних за характером ліній, як це має місце в кристалах ZnP_2 .

$6mm(c_{6v})$	e	c_2	c_3^2	$(\delta'_v)_1$	$(\delta'_v)_2$	$(\delta'_v)_3$	c_2	c_6^5	c_6	$(\delta_v)_1$	$(\delta_v)_2$	$(\delta_v)_3$	
a	A₁	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	A₂	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
	A₃	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	A₄	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
	E₁	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$
	E₂	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$
b	A₁	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	A₂	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
	A₃	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
	A₄	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
	E₁	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & \varepsilon_3^{-1} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \varepsilon_3^{-1} & 0 \\ 0 & \varepsilon_3 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha^{-1} & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha\varepsilon_3^{-1} \\ \alpha^{-1}\varepsilon_3 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha\varepsilon_3 \\ \alpha^{-1}\varepsilon_3^{-1} & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & \varepsilon_3^{-1} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \varepsilon_3^{-1} & 0 \\ 0 & \varepsilon_3 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha^{-1} & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha\varepsilon_3^{-1} \\ \alpha^{-1}\varepsilon_3 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha\varepsilon_3 \\ \alpha^{-1}\varepsilon_3^{-1} & 0 \end{vmatrix}$
	E₂	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & \varepsilon_3^{-1} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \varepsilon_3^{-1} & 0 \\ 0 & \varepsilon_3 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha^{-1} & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha\varepsilon_3^{-1} \\ \alpha^{-1}\varepsilon_3 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha\varepsilon_3 \\ \alpha^{-1}\varepsilon_3^{-1} & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\varepsilon_3 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_3^{-1} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\varepsilon_3^{-1} & 0 \\ 0 & -\varepsilon_3 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & -\alpha \\ \alpha^{-1} & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & \alpha\varepsilon_3^{-1} \\ \alpha^{-1}\varepsilon_3 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & -\alpha\varepsilon_3 \\ \alpha^{-1}\varepsilon_3^{-1} & 0 \end{vmatrix}$

Таб 1. (до с. 31)

Матриці незвідних представлень групи $6mm$, необхідні для обчислення зміщень атомів гексагональних решіток S і C.

Список використаної літератури

- [1] Физико-химия твердого тела/ Сб. ст. под ред. Б. Сталинского М.: Химия, 1972. 212 с.
- [2] V.V. Sobolev, N.N.Syrbu. Optical spectra and energy band structure of the monoclinic crystals ZnP_2 and $ZnAs_2$ // Phys.stat.sol.(b). 1972. vol.51. №2.863-872.
- [3] S.I.Radaytsan, N.N.Syrby, V.E.Teslevan, S.V.Chumak.// Phys.stat.sol.(b).1973. vol.60.
- [4] M.V. Sackelberg, P.Paylus.// J.Phys. Chem.Sol. 1935. vol.28D, P. 427-433.
- [5] I.J.Hegyí, E.E.Loebner, E.W.Poor, J.G.White. Two crystal forms of ZnP_2 their preparation, structure, and optoelectronic properties // j.Phys.Chem.Sol. 1963. vol.24. №2. P. 333-337.
- [6] J.G.White. // Acta crystallogr. 1965. Vol.18. P.217-223..
- [7] W.B.Pearson. The crystal structures of semiconductors and a general valence rule // Acta cryst. 1964. vol.17. №1. P. 1-15.
- [8] W. Zdanowicz, A. Wojakowski. // Phys.stat.sol. 1965. vol.10. P. K93-K96.
- [9] M. Rubenstein, F .M. Ryan. // J. Appl. Phys. 1965. vol.36. P. 2977.²⁹⁷¹⁻
- [10] W. Kishio. // Zs. Naturforsch. 1966. vol.21A. P. 1733-1737.
- [11] W.Wardzynski, A.Wojakowski, W.Zdanowicz.// Phys. Lett. 1969. vol.29A. P. 547-551.

[12] V.V.Sobolev, N.N.Syrby, Ya.A.Ugai. The reflectivity spectra of zinc and cadmium diarsenides and diphosphides // Phys. stat. sol.(b). 1969. vol.31. №1. P. K51-K53.

[13] M. Rubenstein, P. J. Dean. Preparation of zinc diphosphide and the low-temperature luminescence and absorption of the tetragonal polymorph // J. Appl. Phys. 1970. vol.41. №4. P. 1777-1786.

[14] V.V.Sobolev, N.N.Syrby, T.N.Syshkevich. Energy band structure of the tetragonal crystals ZnP_2 and CdP_2 // Phys. stat. sol.(b). 1971. vol.43. №1. 1973

[15] V.V.Sobolev, N.N.Syrby. Anisotropy of edge absorption and photoluminescence of tetragonal ZnP_2 and CdP_2 single crystals // Phys. stat. sol.(b). 1971. vol.43. -№1. P. K87-K91.

[16]. В.В.Соболев, Н.Н.Сырбу. Спекральное распределение внутреннего фотоэффекта тетрагональных монокристаллов ZnP_2 // ФТП. 1971. т.5. №4. С. 681-684.

[17] V.S.Vavilov, V.D.Negrei, I.V.Potykevich, Y.V.Potykevich, A.V.Fedotovskii, M.V.Chykich. Radiative recombination of zinc difosphide // Phys. stat. sol.(b). 1972. vol.49. -№1. P. K103-K106.

[18] V.S. Vavilov, V.S. Kjal, V.D. Negrei, I.V. Potykevich, Y.V. Potykevich, M.V. Chukichev. Cathode and photoluminescence of cadmium diphosphide (CdP_2) // Phys.stat.sol.(b). 1972. vol.49. P. K107-K109.

[19] В.С. Вавилов, В.С. Коваль, В.Д. Негрий, И.В. Потыкевич, Ю.В. Потыкевич, М.В.Чукичев. Рекомбинационное излучение дифосфида кадмия при электронном возбуждении // ФТП. 1972. т.6. №2. С. 281-286.

[20] В.С. Вавилов, В.Д. Негрий, В.С. Коваль, И.В. Потыкевич, Ю.В. Потыкевич, М.В. Чукичев. Исследование красной полосы рекомбинационного излучения дифосфида кадмия // ФТП. 1973. т.7. - №6. С. 1148-1154.

[21] В.С. Вавилов, В.Д. Негрий, И.В. Потыкевич, И.И. Тычина, А.В. Федотовский, М.В. Чукичев. Излучательная рекомбинация ZnP_2 тетрагональной модификации // ФТП. 1974. т.8. - №9. С. 1802-1804.

[22] И.С. Горбань, В.В. Луговский, И.И. Тычина, А.В. Федотовский. О природе линейного поглощения в дифосфиде цинка // ФТП. 1974. т.8. - №2. С. 436-438.

[23] В.В. Луговский. Автореф. канд. дисс. / КГУ. Киев, 1975. 32 с.

[24] А.В. Федотовский. Автореф. канд. дисс. / КГПИ. Киев, 1974. 34 с.

[25] М.Я. Валах, А.В. Федотовский, И.И. Тычина. Комбинационное рассеяние света в кристаллах ZnP_2 и CdP_2 // ФТТ. 1973. т.15. №7. С. 2225-2228.

[26] J. Verak, Z. Pruchnik. //Roczniki Chem. 1969. vol.43. p.1141-1144.

[27] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 584 с.

[28] И.С. Горбань, В.А. Губанов, Г.И. Саливон, З.З. Янчук. Комбинационное рассеяние света и давидовское расщепление колебательных мод элементарных слоевых пакетов в кристаллах ZnP_2 и CdP_2 . // Укр. Физ. Журн. 1985. т.30. С. 202-211.

[29] М. Хамермеш. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М.: Мир, 1966. 587 с.

[30] Д.С.Бальчук, М.М.Білий, В.П.Гришук, В.О.Губанов, В.К.Кононов. Симетрія коливальних мод, інваріантність енергетичних станів до інверсії часу і комбінаційне розсіяння світла в кристалах 4Н- та 6Н-SiC. 1.Класифікація енергетичних станів у зонах Бриллюена.// Укр. Фіз. Журн. 1996. т.41. С. 146-155.

[31] Рашба Э.И. Симметрия энергетических зон в кристаллах типа вюрцита. I. Симметрия зон без учета спин-орбитального взаимодействия // ФТТ. 1959. т.1. вып.3. С.407-421.

[32] Рашба Э.И., Шека В.И. Физика твердого тела под редакцией А.Ф. Йоффе. -М., Л.: Изд-во АН СССР. 1959. т.2. С. 162-176.

[33] Березовська Н.І., Білий М.М., Губанов В.О. //Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. 1999. Випуск 2. С. 419-425.

[34] Шефер Г. Химические транспортные реакции. М: "Мир", 1964. 256 с.

[35] Jeffes J. H. E. // J.Gryst. Growth. 1988. vol.s. P.13-78.

[36] Honigmann B., Gleichgewichts - and Wachstumsformen von Kristallen, Steinkopff, Dresden: 1988, 85 p.

[37] Reynolds D. C., //в книзі: The Art and Science of Growing Crystals, Ed. J.J. Gillman, Wiley, New York, 1993, p. 18-47.

[38] Nitsche R. Iodite growth processes.// Fortschr. Mineral. 1997. vol.44, P.231-245.

[39] Kaldis E. Crystal growth in liquid phase.// Fortschr. Mineral. 1994. vol.42. P. 226-228.

[40] Kaldis E., Widmer R. Crystal growth in liquid phase and vapour.// J. Phys. Chem. Solids. 1995. vol.26. P.1697-1701.

- [41] Kaldis E. New problems in growth process.// J. Phys. Chem. Solids. 1995. vol.26. P.1701-1767.
- [42] Kaldis E. New problems in metals.// J. Cryst. Growth. –1989. vol.5. – P.276-279.
- [43] Schdfer H. Crystal growth .// Fortschr. Mineral. 1996. vol.132. .126-208.
- [44] Pizzarello F. Closed process crystals.// J. Appl. Phys. 1954. vol.25. P.804-905.
- [45] Kaldis E. New problems in crystals.// J. Phys. Chem. 1987. P. 208-215.
- [46] Fray A. F., Nielsan S. Barrier control and measurements.// Brit. J. Appl. Phys. 1991. vol.12. P. 603-609.
- [47] Горбань І.С., Білий М.М., Борбат В.О., Губанов В.О., Дмитрук І.М., Янчук З.З. Тонка структура екситонних станів, поляритонні ефекти та екситон-фононна взаємодія в β - ZnP_2 // Доповіді АН УРСР. Сер.А: фіз.-мат. і техн. Науки. 1988. №4. С.45-49.
- [48] Певцов А.Б., Пермогоров С.А., Селькин А.В., Сырбу Н.Н., Уманец А.Г. Свободные экситоны в кристаллах ZnP_2 черной модификации // ФТП. 1982. Т.16. №8. С.1399-1405.
- [49] Соболев В.В., Козлов А.И., Маркус М.М. и др. Оптические спектры монокристаллов ZnP_2 , полученных из расплавов и газовой фазы // УФЖ. 1985. Т.30. №1. С.36-40.
- [50] Горбань І.С., Луговский В.В., Тычина И.И., Федотовский А.В. Линейчатые спектры поглощения кристаллов ZnP_2 // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т.17. С.193-195.

[51] Schrey H., Klingshirh C. Experimental evidence for the existence of biexcitons in zinc oxide // Solid State Commun. 1978. Vol.28. №1. P.103-106.

[52] Maier W., Klingshirn C. The luminescence of II-VI compounds with blende type structure under high excitation // Solid State Commun. 1978. Vol.28. №1. P.13-16.

[53] Н.М.Белый, И.С.Горбань, В.А.Губанов, И.Н.Дмитрук.
Двухэлектронные переходы с участием биэкситона. // Письма в ЖЭТФ.
т.50, в.2, с.75-77.

[54] N.M.Belyi, I.S.Gorban', V.A.Gubanov, I.N.Dmitruk. Two-electron transitions involving a biexciton. // JETP letters, V.50. 1989. -No.2. P.85- 87.

[55] І.С.Горбань, М.М.Білий, В.О.Губанов, І.М.Дмитрук.
Випромінювальні переходи в системі “біекситон-екситон”. // Доповіді АН
УРСР. Сер.А. 1989. №10. с.67-70.

[56] M.M.Bilyi, I.S.Gorban, V.O.Gubanov, I.M.Dmitruk. Radiative transitions in the system "biexciton-exciton". Dopovidi AN URSSR, A, 1989, No.10, P.67-70.

[57] M.M.Bilyi, I.S.Gorban, V.O.Gubanov, I.M.Dmitruk. Luminescence of non-lokalized electron-hole complexes in crystals. Izvestiya AN SSSR, Series Physics, V.56, 1992, No.2, P.183-186.

[58] I.S.Gorban, M.M.Bilyi, I.M.Dmitruk, O.A.Yeshchenko, "Excitonic molecules, trions and liquid in b-ZnP₂", //Ukr. Fiz. Journ. V.39. 1994. - No.8.P.937-940.

[59] І.С.Горбань, М.М.Білий, І.М.Дмитрук, О.А.Єщенко Екситонні молекули тріони та рідина в b-ZnP₂, // Український Фізичний Журнал. 1994 т.39. №8. с.937-940.

[60] I.S.Gorban, M.M.Biliy, I.M.Dmitruk, O.A.Yeshchenko, "Study of excitonic molecules in monoclinic zinc diphosphide crystals". // Phys.Stat.Sol.(b). V.191. 1995. P.337-344.

[61] I.S.Gorban, M.M.Biliy, I.M.Dmitruk, O.A.Yeshchenko, "Biexcitonic liquid in monoclinic zinc diphosphide crystals". //Solid State Commun. V.98. 1996. No.6. P.489-493.

[62] I.S.Gorban, M.M.Biliy, I.M.Dmitruk, O.A.Yeshchenko, "Radiative transitions in an excitonic molecule". // Solid State Commun. V.98. 1996. - No.11. P.941-945.

[63] I.S.Gorban, I.M.Dmitruk, O.A.Yeshchenko, "Two-electron and two-photon transitions in excitonic molecule" // Ukr. Fiz. Journ. V.41. 1996. No.1. P.28-32.

[64] І.С.Горбань, І.М.Дмитрук, О.А.Єщенко. Двоелектронні та двофотонні переходи в екситонній молекулі. //Український Фізичний Журнал. т.41. 1996. -№1. С.28-32.

[65] І.С.Горбань, М.М.Білий, І.М.Дмитрук, О.А.Єщенко. Фазова діаграма діелектричної біекситонної рідини в кристалах b-ZnP2. // Український Фізичний Журнал. т.41. 1996. -№9. с.840-844.

[66] I.S.Gorban, M.M.Biliy, I.M.Dmitruk, O.A.Yeshchenko, "Phase diagram of dielectric biexcitonic liquid in b-ZnP2 crystals". // Ukr. Fiz. Journ. V.41. 1996. -No.9 P.840-844.

[67] I.S.Gorban, M.M.Biliy, I.M.Dmitruk, O.A.Yeshchenko, "Ions of excitonic molecule in b-ZnP2 crystals". //Solid State Commun. V.100. 1996. - No.1. P.1-5.

[68] I.S.Gorban, M.M.Bilyi, I.M.Dmitruk, O.A.Yeshchenko. "Multiserial structure of excitonic energy spectrum in monoclinic ZnP₂ crystal". // Phys.Stat.Sol.(b). V.207. 1998. P.171-181.

[68] I.S.Gorban, M.M.Bilyi, I.M.Dmitruk, O.A.Yeshchenko. "Quantum molecular type electron-hole liquid in b-ZnP₂ crystals". // Ukr. Fiz. Journ. V.43. 1998. -No.11. P.1425-1432.

[70] I.S.Gorban, O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, M.M. Biliy. "Quantum biexcitonic liquid in monoclinic ZnP₂ crystals". //Low Temperature Physics. V.27. 2001. No.6. p.498-503.

[71] I.Dmitruk, T.Goto, A.Kasuya, Z.Yanchuk. "Excited states of excitonic molecules and their inelastic scattering in ZnP₂ crystals". // Phys.Rev. B. 2001. July. p.4520-4527.

[72] Bily M. M., Dmytruk I. M., Gubanov V. O., Gubanova A. O., Kryskov Ts. A., Poveda R. A. Raman scattering and photoluminescence of β -ZnP₂ crystals // Optical Diagnostic of Materials and Devices for Opto-, Micro-, and Quantum Electronics. 11-13 May 1995 Kiev, Ukraine SPIE. ~~V.511-1618~~.
V.511-1618.

[73] Osama Arimoto, Mitsuru Sugisaki, Kaizo Nakamura, Koichiro Tanaka and Tohru Suemoto. Resonans second emission and its exitation energy dependence in monoclinic zinc dihoshide. // Jornal of the Physical Society of Japan. 1994. vol.63. -№11. p.4249-4255.

[74] Mitsuru Sugisaki, Masaru Eguchi, Osama Arimoto, Kaizo Nakamura, Makoto Watanabe. Infrared lattice Vibration Spektra at Low Temperature in β -ZnP₂.// Jornal of the Physical Society of Japan. 1993. vol.62. №12 – p.4533-4534.

[75] Gubanov V.O., Kulakovskij V.D., Poveda R.A., Yanchuk Z.Z., Nonresonance Raman scattering in β -ZnP₂ crystals//International conference on materials science and condensed matter physics. MSCMP2001. Chisinau.

[76] Gubanov V.O., Kulakovskij V.D., Poveda R.A., Yanchuk Z.Z., Raman scattering of light in biaxial monocline b-ZnP₂ crystals//Semiconductor Physics, Quantum Electromics & Optoelectronics. 2002. Vol 4. №4. С.391-393.

[77] И.С.Горбань, В.А.Горыня, В.И.Луговой, А.П. Маковецкая. Колебательные состояния в кристаллах ZnP₂ // Физ. тверд. Тела. 1975. т.17. С.1638-1641.

[78]. И.С.Горбань, В.А.Горыня, В.И.Луговой *и др.*, Оптические колебания в кристаллах CdP₂ // Физ. тверд. тела. 1975. Т.17. С.2834-2836.

[79] И.С.Горбань, В.А.Горыня, В.И.Луговой *и др.*, // Журн. Прикл. Спектроск. 1976. т.25. С.935-939.

[80] I.C. Gorban, V.A.Gorinya, R.A. Dashkovskaya, V.I. Lugovoi, A.P. Makovetskaya, I.I. Tichina. One-and two-phonon states in tetragonale ZnP₂// Phys.Status Solidi (B).1978. vol.86. №1. P.419-423.

[81] В.В.Артамонов, Л.И.Бережинский, М.Я.Валах. и др. Резонансное взаимодействие колебательных состояний дифосфида цинка и кадмия. // Физ. тверд. тела. 1976 т.18. -5. С.1418-1421.

[82] В.Н.Молчанов, В.А.Губанов, З.З.Янчук, В.И.Симонов. Абсолютная структура и оптическая активность тетрагональных кристаллов CdP₂ // Кристаллография. 1987. т.32. -№1. С.45-49.

[83] Ю.И.Сиротин, М.П.Шаскольская, Основы кристаллофизики. М: Наука, 1979. 640 с.

[84] Губанов В.О., Коряков С.В., Поведа Р.А., Янчук З.З. Аналіз дисперсій фононних станів тетрагональних кристалів ZnP_2 та CdP_2 методом проєктивних представлень. // Журнал фізичних досліджень. – 2002. Т.6. -№1. -с. 119-127.

[85] Рассеяние света в твердых телах. Под ред. М. Кардоны. Москва: Мир, 1979. –392 С.

[86] В.В. Артамонов, Л.И. Бережинский, М. Я. Валах, М.П. Лисица, Л.С. Марценюк. Колебательные спектры второго порядка и дисперсия фононных ветвей в ZnP_2 .// Физика твердого тела. 1978. т.18. №6. с.1777-1781.

[87]. Губанов В.О., Коряков С.В., Поведа Р.А., Янчук З.З. Двофононні спектри комбінаційного розсіяння світла у тетрагональних кристалах ZnP_2 та CdP_2 .// Вісник Київського університету. Серія фізико-математичні науки. 2002. випуск 4. С. 371-378.

[88]. D. Frohlich, M. Schlierkamp, J.Shubert, S. Spitzer, O. Arimoto, K, Nakamura. Two-phonon absorption of excitons in ZnP_2 //Phys. Rev. B. 1994. vol.49 №15. P. 10337-10340.

[89] Goto T., Goto Y., Luminescence ad hyper Raman scattering due to excitonic molecules in ZnP_2 // Journ. Luminescence. 1991. Vol.48&49. P.103-106.

[90] І.С.Горбань, М.М.Білий, В.О.Борбат, В.О.Губанов, І.М.Дмитрук, З.З.Янчук. Тонка структура екситонних станів, поляритонні ефекти та екситон-фононна взаємодія в $b-ZnP_2$. Доповіді АН УРСР, Сер.А, 1988, №4, с.45-49.

[91] Ормонт В.Т. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Москва: Высшая школа. 1968. 485 с.

[92] Розробка напівпромислової технології вирощування кристалів A^2B^5 та $A^2B^4C^5$ і методика досліджень їх магнітних та фотолюмінісцентних властивостей: Звіт про НДР. Кам'янець-Подільський. 1993. 69с.

[93] Глазов В.М., Лазарев В.В., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. Москва: Наука. 1980. 270 с.

З М І С Т

Вступ.....	2
Інваріантність енергетичних станів до інверсії часу в кристалах 4h-і6h-s1c. Класифікація енергетичних станів у великих зонах і стандартних великих зонах методом проективних представлень.....	3
Сpektри комбінаційного розсіяння першого порядку в кристалах ZnP ₂ та CdP ₂ α- модифікації.....	40
Сpektри комбінаційного розсіяння другого порядку в кристалах ZnP ₂ та CdP ₂ α - модифікації.....	40
Список використаної літератури.....	72

Міністерство освіти і науки України
Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка

Наукове видання українською мовою
[електронний ресурс]

Руслан ПОВЕДА – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики Кам'янець-Подільського національного університету імені Івана Огієнка;

Віктор ГУБАНОВ – доктор фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри експериментальної фізики Київського національного університету імені Т.Г. Шевченка, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки.

**ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ
ПРОЕКТИВНИХ ПРЕДСТАВЛЕНЬ ГРУП ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ
ДИСПЕРСІЇ ФОНОННИХ СТАНІВ У КРИСТАЛАХ**

Підписано 29.06.2023р. Гарнітура «Cambria».
Об'єм даних 1,7 Мб. Обл.-вид. арк. 3,5.

Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка,
вул. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, 32300.
Свідоцтво серії ДК № 3382 від 05.02.2009 р.

Виготовлено в Кам'янець-Подільському національному
університеті імені Івана Огієнка,
вул. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, 32300.