

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ШТЕЙФАН АЛЕКСИНА ЯРОСЛАВІВНА**

УДК 538.9

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ОПИС СТАБІЛЬНОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СКЛАДНИХ  
КРИСТАЛІВ ТА МОДЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ ДИСПЕРСІЇ  
ЇХ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ А.Я. Штейфан

Науковий керівник Небола Іван Іванович, доктор фізико-математичних наук,  
професор

Ужгород - 2019

## АНОТАЦІЯ

**Штейфан А.Я. Опис стабільності кристалічної структури складних кристалів та модельні розрахунки дисперсії їх фононних спектрів.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – «Фізика напівпровідників і діелектриків». – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», Ужгород, 2019.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню параметрів стійкості кристалічної структури в рамках моделі зв'язкової валентності (МЗВ), а також модельним розрахункам дисперсії фононів: суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , сапфіру (корунду)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , квазіфулеритів  $\text{C}_{30}$  і  $\text{C}_{42}$ , пірохлорів зі стехіометрією  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  та борних ангідридів  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Вперше розроблено дві розрахункові схеми на базі МЗВ для прогнозування ідеальних оксидних пірохлорних структур типу  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ .

Для аналізу стійкості кристалічних структур в рамках МЗВ оцінено значення параметрів зв'язкової валентності (ЗВ) ( $r_0$ ;  $b$ ) для іонних пар  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.42 \text{ \AA}$ ),  $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.35 \text{ \AA}$ ),  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ). Проаналізовано суми ЗВ ( $\Sigma s_{AX}$ ): а) для атомів корунду: Al ( $\Sigma s_{AX} = 3.015$  в.о. [валентних одиниць]), O ( $\Sigma s_{AX} = 2.010$  в.о.); б) для атомів борного ангідриду  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-I}$ : B ( $\Sigma s_{AX} = 3.018$  в.о.), O1 ( $\Sigma s_{AX} = 1.980$  в.о.), O2 ( $\Sigma s_{AX} = 2.07$  в.о.); в) для атомів борного ангідриду  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$ : B ( $\Sigma s_{AX} = 3.012$  в.о.), O1 ( $\Sigma s_{AX} = 1.982$  в.о.), O2 ( $\Sigma s_{AX} = 2.021$  в.о.); г) для атомів аргіродиту  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ : P ( $\Sigma s_{AX} = 4.884$  в.о.); д) для атомів аргіродиту  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ : P ( $\Sigma s_{AX} = 4.912$  в.о.); е) для атомів аргіродиту  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ : P ( $\Sigma s_{AX} = 4.808$  в.о.). Відхилення значень сум ЗВ від ідеальних величин складають 1-4% і лежать у межах експериментальної похибки структурних досліджень. Встановлено, що розглядувані структури  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-I}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$  і  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) є стійкими, а їх представлені структурні моделі встановлено з високою достовірністю.

Проаналізовані на кристалічну стійкість структури були покладені в основу побудови моделей для розрахунку їх одночастинкових спектрів. Розрахунок дисперсійних залежностей фононів цих структур проводився в концепції надпросторової симетрії, яка використовувалась для побудови їх (3+d)-мірних моделей, базуючись на метриці протокристалу, яка ускладнювалася збудженнями різного типу. На першому етапі визначалося масове збурення, яке забезпечує адекватний розподіл масових характеристик; при цьому утворене силове поле міжатомної взаємодії задавалося залежним тільки від віддалі –  $r_0$ .

Опис моделей всіх структур зводився до побудови сукупностей векторів модуляції, визначення масових модуляційних функцій

$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^s \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)}, \text{ формування узагальненої динамічної матриці}$$

$|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$ , як суперпозиції динамічних матриць одноатомних структур, а власні значення дисперсійних залежностей одночастинкових збурень отримані на високосиметричних напрямках зони Бріллюена.

Розроблене програмне забезпечення дозволило розрахувати фононні спектри для розглядуваних кристалів. Достовірність результатів розрахунку забезпечувалася використанням підгонки експериментальних значень фононних частот в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена, шляхом підбору відповідних величин силових постійних. Динамічні матриці протокристалу  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$  розраховувались з врахуванням певної кількості силових постійних впливових координаційних груп; так: для пірохлору  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$   $\alpha_1=3400$  Н/м,  $\alpha_2=850$  Н/м; для суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$   $\alpha_1=114$  Н/м,  $\alpha_2=2.4$  Н/м,  $\alpha_3=0.8$  Н/м,  $\alpha_4=0.6$  Н/м,  $\alpha_5=0.5$  Н/м,  $\alpha_6=0.6$  Н/м; для квазіфулеритів  $\text{C}_{30}$  і  $\text{C}_{42}$   $\alpha_1=1200$  Н/м,  $\alpha_2=690$  Н/м,  $\alpha_3=533$  Н/м та  $\alpha_4=480$  Н/м; для сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\alpha_1=125$  Н/м,  $\alpha_2=163$  Н/м,  $\alpha_3=273$  Н/м та  $\alpha_4=239$  Н/м. Порівняння розрахованих дисперсних кривих із теоретичними розрахунками та експериментальними даними інших авторів вказує на їх добре узгодження між собою, а саме, для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  теорія/експеримент/наші дані:  $F_2 - 74.2 \text{ см}^{-1}/74 \text{ см}^{-1}/78.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_1 - 80.8 \text{ см}^{-1}/78 \text{ см}^{-1}/79.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_2 - 211.0 \text{ см}^{-1}/245 \text{ см}^{-1}/126.8 \text{ см}^{-1}$ , для

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> експеримент/наші дані:  $A_{1g}$  – 19.35 ТГц /20.432 ТГц,  $A_{2u}$  – 26.13 ТГц /25.681 ТГц,  $E_u$  – 11.55 ТГц /11.439 ТГц.

Для всіх досліджуваних структур одержано розклад коливного зображення на незвідні зображення в точці Г зони Бріллюена.

Для кристалів суперіоніка Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br було проведено *ab initio* розрахунки електронних спектрів різних модельних структур. Розрахунки показують, що зміна положень іонів Cu з позиції (0.865, 0.378, 0.378) до (0.976, 0.523, 0.523) приводить до зміни ширини забороненої зони від 0.39 eV до 1.31 eV. Ширина забороненої зони, розрахована для реальної структури, становить 0.19-0.59 eV, а експериментальне значення 0.3-0.4 eV.

**Ключові слова:** модель зв'язкової валентності, параметри зв'язкової валентності, коливне зображення, фононний спектр, аргіродит, суперіонік, пірохлор, квазіфулерити, сапфір, борний ангідрид.

## ABSTRACT

**Shteyfan A.Ya. Description of stability of the crystal structures of the complex crystals and model calculations of the dispersions of their phonon spectra. – Manuscript.**

Thesis for the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.10 – «Physics of semiconductors and dielectrics». – Uzhhorod National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2019.

The thesis is devoted to the investigation of the stability parameters of the crystal structures within the framework of the bond valence model (BVM), and also to the model calculations of the dispersions of the phonons for the superionic materials Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br, sapphire  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quasifullerites C<sub>30</sub> and C<sub>42</sub>, pyrochlores of the A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X<sub>6</sub>Y stoichiometry, and boric anhydrides B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For the first time, the two BVM-based calculation schemes have been developed for predicting the structures of the ideal A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X<sub>6</sub>Y oxide pyrochlores.

In order to analyze the stability of the investigated crystal structures within the framework of the BVM, the bond valence (BV) parameters ( $r_0$ ;  $b$ ) have been calculated for the ion pairs  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.42 \text{ \AA}$ ),  $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.35 \text{ \AA}$ ), and  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ). The bond valence sums  $\Sigma s_{AX}$  (the BVS values) measured in valence units (v.u.) have been calculated: (a) for the atoms of corundum: Al ( $\Sigma s_{AX} = 3.015 \text{ v.u.}$ ), O ( $\Sigma s_{AX} = 2.010 \text{ v.u.}$ ); (b) for the atoms of boric anhydride  $\text{B}_2\text{O}_3$ -I: B ( $\Sigma s_{AX} = 3.018 \text{ v.u.}$ ), O1 ( $\Sigma s_{AX} = 1.980 \text{ v.u.}$ ), O2 ( $\Sigma s_{AX} = 2.07 \text{ v.u.}$ ); (c) for the atoms of boric anhydride  $\text{B}_2\text{O}_3$ -II: B ( $\Sigma s_{AX} = 3.012 \text{ v.u.}$ ), O1 ( $\Sigma s_{AX} = 1.982 \text{ v.u.}$ ), O2 ( $\Sigma s_{AX} = 2.021 \text{ v.u.}$ ); (d) for the atoms of argyrodite  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ : P ( $\Sigma s_{AX} = 4.884 \text{ v.u.}$ ); (e) for the atoms of argyrodite  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ : P ( $\Sigma s_{AX} = 4.912 \text{ v.u.}$ ); (f) for the atoms of argyrodite  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ : P ( $\Sigma s_{AX} = 4.808 \text{ v.u.}$ ). The departures of the obtained BVS values from the ideal ones are 1-4% and lie within the experimental error of structure determinations. The above results indicate that the considered structures of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -I,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -II and  $\text{Cu}_6\text{PS}_5X$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) are stable and their structural models have been determined with a high level of accuracy.

The structures examined for stability were then used as a basis for the models in calculations of their single-particle spectra. The calculations of the dispersion dependences of phonons of these structures were carried out within the framework of the superspace symmetry concept which has been used for building of their (3+d)-dimension models, based on the protocystal metrics complicated by perturbations of different types. As a first step, the mass perturbation has been determined, providing the adequate distribution of the mass parameters; the obtained force field of interatomic interaction was taken to be dependent solely on the distance  $r_0$ .

The description of the models of all the structures was reduced to the construction of the proper sets of modulation vectors, the definition of the mass modulation function  $M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^S \mathbf{p}_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)}$ , the construction of the generalized dynamic matrix  $|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$  taken as the superposition of the dynamic matrixes of single-atom structures; the eigenvalues of the dispersion dependences of

the single-particle perturbations were obtained for the high-symmetry directions of the Brillouin zone.

The developed software allowed one to calculate the phonon spectra for the considered crystals. The reliability of the calculated results was ensured by the use of fitting the experimental values of the phonon frequencies at the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone, adjusting the proper values of the force constants. The dynamic matrices  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$  of the protocrystal were calculated taking into account a certain number of force constants of the influential coordination groups. Thus, for the  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  pyrochlore  $\alpha_1=3400$  N/m,  $\alpha_2=850$  N/m; for the superionic materials  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$   $\alpha_1=114$  N/m,  $\alpha_2=2.4$  N/m,  $\alpha_3=0.8$  N/m,  $\alpha_4=0.6$  N/m,  $\alpha_5=0.5$  N/m,  $\alpha_6=0.6$  N/m; for the quasifullerites  $\text{C}_{30}$  and  $\text{C}_{42}$   $\alpha_1=1200$  N/m,  $\alpha_2=690$  N/m,  $\alpha_3=533$  N/m,  $\alpha_4=480$  N/m; for sapphire  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\alpha_1=125$  N/m,  $\alpha_2=163$  N/m,  $\alpha_3=273$  N/m, and  $\alpha_4=239$  N/m. Comparison of the calculated dispersion curves with those theoretically derived and with the experimental data from other authors shows their good agreement with each other. Thus, for  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , theory/experiment/our data:  $F_2 - 74.2 \text{ cm}^{-1}/74 \text{ cm}^{-1}/78.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_1 - 80.8 \text{ cm}^{-1}/78 \text{ cm}^{-1}/79.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_2 - 211.0 \text{ cm}^{-1}/245 \text{ cm}^{-1}/126.8 \text{ cm}^{-1}$ ; for  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , experiment/our data:  $A_{1g} - 19.35 \text{ THz} /20.432 \text{ THz}$ ,  $A_{2u} - 26.13 \text{ THz} / 25.681 \text{ THz}$ ,  $E_u - 11.55 \text{ THz} /11.439 \text{ THz}$ .

For all the investigated structures, the vibrational representations have been decomposed into the irreducible representations at the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone.

For the superionic  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  crystals, *ab initio* calculations of electronic spectra of different model structures have been performed. The calculations show that the change in the positions of the Cu ions from the position (0.865, 0.378, 0.378) to (0.976, 0.523, 0.523) leads to a change in the bandgap width from 0.39 eV to 1.31 eV. The bandgap width calculated for the real structure is 0.19-0.59 eV, while the corresponding experimental value is 0.3-0.4 eV.

**Keywords:** bond valence model, bond valence parameters, vibrational representation, phonon spectrum, argyrodite, superionic, pyrochlore, quasifullerites, sapphire, boric anhydride.

## АННОТАЦИЯ

**Штейфан А.Я. Описание стабильности кристаллической структуры сложных кристаллов и модельные расчеты дисперсии их фононных спектров. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников и диэлектриков» – ДВНЗ "Ужгородский национальный университет" Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2019.

Диссертационная работа посвящена исследованию параметров устойчивости структуры в рамках модели связевой валентности (МСВ), а также модельным расчетам дисперсии фононов: суперионика  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , сапфира (корунда)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , квазифуллеритов  $\text{C}_{30}$  и  $\text{C}_{42}$ , пирохлоров со стехиометрией  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  и борных ангидридов  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Впервые разработаны две расчетные схемы на базе МСВ для прогнозирования идеальных оксидных пирохлорных структур типа  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ .

Для анализа устойчивости кристаллических структур в рамках модели связевой валентности (МСВ), оценены значения параметров связевой валентности (СВ) ( $r_0$ ;  $b$ ) для ионных пар  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.42 \text{ \AA}$ ),  $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.35 \text{ \AA}$ ),  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ). Проанализированы суммы СВ ( $\Sigma s_{AX}$ ): а) для атомов корунда: Al ( $\Sigma s_{AX} = 3.015$  в.е. [валентных единиц]), O ( $\Sigma s_{AX} = 2.010$  в.е.); б) для атомов борного ангидрида  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-I}$ : B ( $\Sigma s_{AX} = 3.018$  в.е.), O1 ( $\Sigma s_{AX} = 1.980$  в.е.), O2 ( $\Sigma s_{AX} = 2.07$  в.е.); в) для атомов борного ангидрида  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$ : B ( $\Sigma s_{AX} = 3.012$  в.е.), O1 ( $\Sigma s_{AX} = 1.982$  в.е.), O2 ( $\Sigma s_{AX} = 2.021$  в.е.); г) для атомов аргиродита  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ : P ( $\Sigma s_{AX} = 4.884$  в.е.); д) для атомов аргиродита  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ : P ( $\Sigma s_{AX} = 4.912$  в.е.); е) для атомов аргиродита  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ : P ( $\Sigma s_{AX} = 4.808$  в.е.). Отклонения сумм СВ от идеальных величин составляют 1-4% и лежат в пределах экспериментальной погрешности структурных исследований. Установлено, что рассматриваемые структуры  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-I}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$  и  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) являются устойчивыми, а их структурные модели определены с высокой надежностью.

Проанализированные на устойчивость кристаллические структуры были положены в основу построения моделей для расчета их одноэлементных спектров. Расчет дисперсионных зависимостей фононов этих структур был проведен в концепции сверхпространственной симметрии, которая использовалась для построения их (3+d)-мерных моделей, основываясь на метрике протокристалла, которая усложнялась возмущениями разного типа. На первом этапе определялось массовое возмущение, обеспечивающее адекватное распределение массовых характеристик, при этом образованное силовое поле межатомного взаимодействия было зависимым от одного параметра –  $r_0$ .

Описание моделей всех структур сводилось к построению совокупностей векторов модуляции, определению массовых модуляционных функций  $M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^s \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)}$ , формированию обобщённой динамической матрицы  $|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$ , как суперпозиции динамических матриц одноатомных структур, а собственные значения дисперсионных зависимостей одноэлементных возмущений получены на высокосимметричных направлениях зоны Бриллюэна.

Разработанное программное обеспечение позволило рассчитать фононные спектры для рассматриваемых кристаллов. Достоверность результатов расчета обеспечивалась использованием подгонки экспериментальных значений фононных частот в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, путем подбора соответственных величин силовых постоянных. Динамические матрицы протокристалла  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$  рассчитывались с учетом определенного количества силовых констант влиятельных координационных групп; так: для пирохлора  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$   $\alpha_1=3400$  Н/м,  $\alpha_2=850$  Н/м; для суперионика  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$   $\alpha_1=114$  Н/м,  $\alpha_2=2.4$  Н/м,  $\alpha_3=0.8$  Н/м,  $\alpha_4=0.6$  Н/м,  $\alpha_5=0.5$  Н/м,  $\alpha_6=0.6$  Н/м; для квазифуллеритов  $\text{C}_{30}$  и  $\text{C}_{42}$   $\alpha_1=1200$  Н/м,  $\alpha_2=690$  Н/м,  $\alpha_3=533$  Н/м и  $\alpha_4=480$  Н/м; для сапфира  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\alpha_1=125$  Н/м,  $\alpha_2=163$  Н/м,  $\alpha_3=273$  Н/м и  $\alpha_4=239$  Н/м. Сравнение рассчитанных дисперсионных кривых с полученными теоретически и с экспериментальными данными других авторов указывает на их хорошее согласие между собой, а именно, для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$



теория/эксперимент/наши данные:  $F_2 - 74.2 \text{ см}^{-1}/74 \text{ см}^{-1}/78.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_1 - 80.8 \text{ см}^{-1}/78 \text{ см}^{-1}/79.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_2 - 211.0 \text{ см}^{-1}/245 \text{ см}^{-1}/126.8 \text{ см}^{-1}$ , для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  эксперимент/наши данные:  $A_{1g} - 19.35 \text{ ТГц}/20.432 \text{ ТГц}$ ,  $A_{2u} - 26.13 \text{ ТГц}/25.681 \text{ ТГц}$ ,  $E_u - 11.55 \text{ ТГц}/11.439 \text{ ТГц}$ .

Для всех исследованных структур получено разложение колебательного представления на неприводимые представления в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна.

Для кристаллов суперионика  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  были проведены *ab initio* расчеты электронных спектров разных модельных структур. Так, расчеты указывают, что изменение положений ионов Cu из позиции (0.865, 0.378, 0.378) в (0.976, 0.523, 0.523) приводит к изменению ширины запрещенной зоны от 0.39 eV к 1.31 eV. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная для реальной структуры, составляет 0.19-0.59 eV, а экспериментальные значения 0.3-0.4 eV.

**Ключевые слова:** модель связевой валентности, параметры связевой валентности, колебательное представление, фононный спектр, аргиродит, суперионик, пирохлор, квазифуллерит, сапфир, борный ангидрид.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Публікації в наукових фахових виданнях:

1. Nebola I.I. Model research of phonon spectra of argyrodites family / I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2018. – V. 21, N 2. – P. 134-138.
2. Небола І.І. Фононні спектри сімейства аргіродитів / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, А.Ф. Катаниця, І.П. Студеняк. // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика"*. – 2017. – Вип.42. – С. 47-53.
3. Sidey V. Revised bond valence parameters for the  $P^{+5}/S^{-2}$  ion pair / V. Sidey, A. Shteyfan // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2017. – V.103. – P.73-75.
4. Сідей В.І. Щодо іонного радіусу  $Sn^{2+}$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія"*. – 2017. – Вип.37. – С.20-23.
5. Штейфан А.Я. Кристалохімічний аналіз кристалічної структури  $PbGa_2S_4$ : модель зв'язкової валентності / А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола, І.П. Студеняк // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика"*. – 2016. – Вип.39. – С.7-11.
6. Грабарь С.І. Модельні розрахунки енергетичної структури кристалів типу  $Cu_6PS_5Br$  / С.І. Грабарь, А.Я. Штейфан, К.Є. Глухов, І.П. Студеняк, І.І. Небола // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика"*. – 2016. – Вип.40. – С. 62-67.
7. Сідей В.І. Параметри зв'язкової валентності для зв'язків  $Ga - Se$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія"*. – 2015. – Вип.33. – С.5-7.
8. Сідей В.І. Координаційні тетраедри  $[GeSe_4]$ : геометричні та кристалохімічні характеристики / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія"*. – 2015. – Вип.34. – С.7-9.
9. Sidey V.I. Predicting the structures of the ideal ternary oxide pyrochlores: The bond valence model and distance least squares / V.I. Sidey, A.Ya. Shteyfan // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V.660. – P.433-436.

10. Сідей В.І. Кристалохімічний аналіз субсульфіду індію  $\text{In}_5\text{S}_4$ : модель зв'язкової валентності / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія" – 2014. – Вип.31. – С.8-10.
11. Сідей В.І. Щодо природи поліморфізму тернарного селеніду  $\text{LiAsSe}_2$  / В.І. Сідей, О.О. Семрад, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія" – 2014. – Вип.32. – С.8-11.
12. Сідей В.І. Щодо кристалічної структури тернарного селеніду  $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2013. – Вип.30. – С.12-14.
13. Сідей В.І. Щодо кристалічної структури фази  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2013. – Вип.29. – С.7-9.
14. Штейфан А.Я. Параметри зв'язкової валентності для іонної пари  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  / А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2013. – Вип.33. – С.87-90.
15. Штейфан А.Я. Опис та коливне зображення кристалів пірохлору типу  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  / Штейфан А.Я., Небола І.І., Сідей В.І. // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2012. – Вип.32. – С.14-17.
16. Сідей В.І. Параметри зв'язкової валентності для іонної пари  $\text{Sn}^{2+}/\text{Cl}^-$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2012. – Вип.27. – С.12-14.
17. Штейфан А.Я. Коливне зображення борного ангідрида  $\text{B}_2\text{O}_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2011. – Вип.30. – С. 30–33.
18. Сідей В.І. Прогнозування пірохлорних структур  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ : модель зв'язкової валентності / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2011. – Вип.25. – С.17–21.
19. Штейфан А.Я. Структура кристалічної ґратки сапфірів  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – № 28. – 2010. – С. 7-12.

20. Сідей В.І. Апроксимація кореляційної кривої "порядок — довжина" водневого зв'язку Н—О / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". – 2010. – Вип.23-24.–С.115-118.
21. Штейфан А.Я. Фононні спектри квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  / А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – № 26. – 2009. – С. 176-180.
22. Сідей В.І. Спрощена схема визначення параметрів зв'язкової валентності для зв'язків В—О / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2009. – Вип.22. – С.92-95.
23. Блецкан Д.І. Дослідження дисперсії фононних спектрів кристалів  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в концепції надпросторової симетрії / Д.І. Блецкан, А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Маргітич, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – 2008. – №.23. – С154-157.
24. Сідей В.І. Порівняльна характеристика параметрів зв'язкової валентності для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2008. – Вип.19. – С.16-19.
25. Штейфан А.Я. Теоретико-груповий опис кристалічних сполук змінного складу / А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, І.М. Шкирта, І.І. Небола // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – т .5, №2. – С. 339-348.
26. Сідей В.І. Напівемпіричні квантово-хімічні розрахунки молекулярних структур бінарних галогенідів  $\text{Se}(\text{Te})\text{Cl}_4(\text{Br}_4, \text{I}_4)$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан, О.В. Зубака, Є.Ю. Переш // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". – 2007. – Вип.17. – С.32-34.
27. Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_4$  system / E.P. Buletsa, O.F. Ivanyas, V.J. Kindrat, I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.J. Shteyfan // Condensed Matter Physics. – 2004. – Vol. 7, № 1(37). – P. 53-62.

#### **Матеріали наукових конференцій:**

1. Shteyfan A.Ya. Structure analysis and phonon spectra of the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.I.Maryan, I.I. Nebola,

- I.P. Studenyak // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'5), Uzhgorod (Ukraine), 22-26 October 2018, Program and Materials. – Uzhhorod, 2018 – P. 237-239.
2. Небола І.І. Дисперсійні залежності фононів суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  / І.І. Небола, А.Ф. Катаниця, А.Я. Штейфан, І.П. Студеняк, І.М. Шкірта // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН – 8, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018. – С. 235-236.
  3. Katanytsia A.F. 3-dimensional description and lattice dynamics of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionics / A.F. Katanytsia, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola // XIII International Conference "Electronics and Applied Physics". – Kyiv, Ukraine, October 24-27, 2017. – P.121-122.
  4. Штейфан А.Я. Структура та коливне зображення кристалів типу  $\text{B}_2\text{O}_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.74-75.
  5. Sidey V.I. A simplified empirical model for the relationship between the bond valence and the thermal expansion rate of chemical bonds / V.I. Sidey, A.Ya. Shteyfan // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.40-41.
  6. Shteyfan A.Ya. On the crystal structure verification of the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites *via* the bond valence model / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // 6-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 17-18 листопада 2016 р. – С.75-76.
  7. Shteyfan A.Ya. The vibration representation and crystal structures of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International Meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-4), 12-16 October 2015, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2015. – P.127.
  8. Штейфан А.Я. Аналіз кристалічної структури  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  з використанням моделі зв'язкової валентності / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей,

- І.П. Студеняк // 5-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 26-27 жовтня 2015 р. – С.47-48.
9. Shteyfan A. The crystal structure of  $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4$  recovered using the bond valence model and distance least-squares refinement / V. Sidey, A. Shteyfan // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Col. abstracts. – L'viv, September 22-26, 2013. – P.192.
  10. Небола І.І. Надпросторовий опис кристалічних структур сполук типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  та  $\text{Ti}_3\text{TaS}_4$  / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, К.Й. Кіс, І.І. Таркович // 4th Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhgorod, Ukraine, 28.X. 2013. – P.35-36.
  11. Сідей В. Кристалічна структура  $\text{CrVO}_3$  / В. Сідей, А. Штейфан // XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013", збірник наукових праць. – Львів, 26-29 травня – 2013 р. – С.Н12.
  12. Shteyfan A.Ya. The vibrational representation for the  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola, V.I. Sidey // International Meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM-3), 14-17 October 2012, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2012. – P.127
  13. Nebola I.I. The single-particle specters of nanostructures in the superspace symmetry concept / I.I. Nebola, O.V. Bokotey, A.Ya. Shteyfan // Mediterranean-East-Europe meeting “Multifunctional nanomaterials” (12 – 14.05.2011), Uzhgorod, Ukraine. – 2011. – P.204-205.
  14. Сідей В. Кристалічна структура фази високого тиску  $\text{V}_2\text{O}_3$ –II: повторне уточнення / В. Сідей, А. Штейфан // Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2011", збірник наукових праць. – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С.Н67.
  15. Shteyfan A.Ya. Crystal lattice of sapphires ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) from superspace symmetry concept / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola // 3<sup>rd</sup> seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (26 – 27.XI.2010), Uzhgorod, Ukraine. – 2010. – P.49.
  16. Shteyfan A.Ya. Phonon spectra of crystal phase of the  $\text{C}_{30}$  and  $\text{C}_{42}$  quasifullerenes / A.Ya. Shteyfan, Z.V. Tsuranych, I.I. Nebola // International meeting " Clusters

- and Nanostructured Materials" (CNM - 2), Uzhgorod, 2009. – P.72.
17. Цуранич З.В. Фононный спектр квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  / З.В. Цуранич, А.Я. Штейфан, І.М. Шкирта, І.І. Небола // International meeting "Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties – applications" (NSS - 2008), Uzhgorod, 2008.–P.63.
  18. Стерчо І. Порівняльна характеристика методик розрахунку молекулярних структур деяких галогенідів / І. Стерчо, О. Зубака, А. Штейфан, В. Сідей, Є. Переш // Одинадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2007", збірник наукових праць. – Львів, 30 травня–1 червня 2007 р. – С.Н15.
  19. Shteyfan A.Ya. Theoretical–group description of some crystal structures with variable composition / A.Ya. Shteyfan, O.V. Bokotey, I.P. Shkirta, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P. 219-220.
  20. Danashevskyy M.M. Peculiarities of the one–particle spectra of some framework structures / M.M. Danashevskyy, I.I. Marhitych, A.Ya. Shteyfan, E.P. Buletsa, V.Ya. Kindrat, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P.220.
  21. Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in  $Li_{1+x}Ti_{2+x}O_4$  system. / E.P. Buletsa, O.F. Ivanyas, V.J. Kindrat, I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.J. Shteyfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Sinjak, 2002. – P.106.
  22. Kaynts D.I. Lattice dynamics in superionic ferroelastic crystals  $Cu_6PS_5Br$  / Kaynts D.I., Buletsa E.P., Studenyak I.P., I.I. Nebola , O.J. Shteyfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P.107.c

## ЗМІСТ

ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. МОДЕЛЬ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ	32
1.1. Загальні положення	32
1.2. Традиційна схема розрахунку параметрів ЗВ, її недоліки та межі застосування	36
1.3. Розрахунок параметрів ЗВ для іонних пар $Al^{3+}/O^{2-}$ , $B^{3+}/O^{2-}$ і $P^{5+}/S^{2-}$	40
1.4. Кристалохімічний аналіз структур корунду (сапфіру) $\alpha-Al_2O_3$ , $B_2O_3$ -I, $B_2O_3$ -II і $Cu_6PS_5X$ ( $X - Cl, Br, I$ ) з використанням МЗВ	44
1.5. Прогнозування пірохлорних структур в рамках МЗВ	51
Висновки до розділу 1	59
РОЗДІЛ 2. НАДПРОСТОРОВИЙ ОПИС ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСІЇ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ ПІРОХЛОРИХ СТРУКТУР	60
2.1. Симетрія структури кристалів пірохлору типу $A_2B_2X_6Y$	60
2.2. 3d-мірний опис та динаміка просторової ґратки пірохлорів типу $In_2Mn_2O_7$	63
2.3. Узагальнена динамічна матриця в (3+3)-мірному описі та дисперсія фононного спектру пірохлорів $In_2Mn_2O_7$	71
2.4. Коливне зображення пірохлорів типу $In_2Mn_2O_7$	82
Висновки до розділу 2	86
РОЗДІЛ 3. ДИНАМІКА ҐРАТКИ СУПЕРІОННИХ КРИСТАЛІВ $Cu_6PS_5Br$	87
3.1. Опис кристалічної структури кристалів $Cu_6PS_5Br$	87
3.2. Фазові переходи та роль стрибків атомів Cu в іонній провідності у кристалах $Cu_6PS_5Br$	92
3.3. Представлення кристалічної структури $Cu_6PS_5Br$ в кубічній та моноклінній сингоніях	95
3.4. 3d-мірний опис та динаміка просторової ґратки суперіоніків типу $Cu_6PS_5Br$	98



3.5. Узагальнена динамічна матриця в (3+3) - мірному описі та дисперсія фононного спектру кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	103
3.6. Побудова повного коливного зображення для кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	107
3.7. Модельні розрахунки електронної структури кристалів типу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	113
Висновки до розділу 3	116

РОЗДІЛ 4. МОДЕЛЬ КОЛИВНОГО СПЕКТРУ ТА ДИСПЕРСІЯ ФОНОННИХ ВІТОК КВАЗІФУЛЕРИТІВ $\text{C}_{42}$ ТА $\text{C}_{30}$	117
4.1. Основні відомості про фулерени	117
4.2. Розрахунок дисперсії фононних спектрів квазіфулеритів $\text{C}_{42}$ і $\text{C}_{30}$ та їх коливне зображення	121
Висновки до розділу 4	127

РОЗДІЛ 5. ДИСПЕРСІЯ ФОНОННОГО СПЕКТРУ САПФІРУ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	128
5.1. Опис кристалічної ґратки сапфіру ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	128
5.2. 3d-мірний опис та динаміка просторової ґратки сапфіру ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	131
5.3. Розрахунок дисперсії фононного спектру кристала $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ромбоедричному наближенні та повне коливне зображення сапфіру в цьому наближенні	136
Висновки до розділу 5	141

ВИСНОВКИ	142
----------	-----

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	144
----------------------------	-----

ДОДАТОК 1. Методика розрахунку дисперсії фононів квазіфулеритів $\text{C}_{42}$ та $\text{C}_{30}$	158
--	-----

ДОДАТОК 2. Список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	169
--	-----

## ВСТУП

### **Актуальність теми дослідження.**

На сьогодні існує широкий спектр нових узагальнень симетрії, які використовуються при описі структури кристалів, проте питання про застосування останніх до досліджень спектрів елементарних збуджень кристалів все ще залишається відкритим. Зростає інтерес до складних фізичних об'єктів та методів їх дослідження, тому узагальнення та оперування простими поняттями є актуальним завданням теорії складних об'єктів. Цікавими для практичного застосування є складні багатокомпонентні кристалічні структури в яких проявляється поєднання різних фізичних властивостей викликаних електронними, фононними, тунельними та іншими властивостями, опис і прогнозування яких базується на атомній будові кристалів, яка описує симетрію кристалічної ґратки. Важливою умовою коректності висновків і прогнозів є надійність експериментально встановлених параметрів кристалічних структур. У свою чергу, можливість практичного застосування кристалічних матеріалів у сучасній техніці критично залежить від їхньої стійкості в умовах експлуатації.

З огляду на вищесказане, дослідження і прогнозування властивостей складних кристалічних утворень в рамках концепції надпросторової симетрії, а також розробка надійної схеми встановлення коректності й стабільності кристалічних структур в рамках емпіричної моделі зв'язкової валентності (МЗВ) є актуальними як з теоретичної, так і з практичної точки зору. Саме розв'язанню цих задач і присвячена представлена дисертаційна робота.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дана робота виконана в лабораторіях кафедри фізики напівпровідників, кафедри прикладної фізики та в НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету у відповідності до науково-дослідних робіт: «Узагальнені симетрійно-топологічні аспекти реалізації і перебудови в наслідок впливу зовнішніх факторів і домішок складних кристалічних утворень та

особливості їх одночастинкових спектрів» ДР – 0103U001680, «Симетрійно-топологічні передумови будови кристалічних сполук змінного складу та їхніх одночастинкових спектрів» ДР – 0105U009078, «Узагальнені симетрії та еволюція спектрів елементарних збуджень у складних кристалічних утвореннях і наноструктурах» ДР – 0109U000859, «Вплив електронно-фононної взаємодії, ангармонізму та ефектів просторових обмежень на одночастинкові збудження складних кристалічних утворень» ДР – 0112U001557, «Плазмонні ефекти та анізотропія фототекучості в наноструктурованих аморфних системах Ag(Au)-As-S(Se)» ДР – 0113U002365, «Вплив катіонного заміщення та процеси розупорядкування в нових кристалічних, композитних та аморфних суперіонних провідниках» ДР – 0116U004787, «Нові композитні та керамічні суперіонні провідники на основі сполук зі структурою аргіродита: виготовлення, дослідження та застосування» ДР – 0119U100233.

#### **Мета і завдання дослідження.**

Метою даної роботи є встановлення взаємозалежності структури, симетрії та хімічного зв'язку складних кристалів як композиційно модульованих надґраток, а також врахування різних механізмів композиційного впорядкування і модуляції силових постійних при розрахунках спектрів одночастинкових збуджень в концепції надпросторової симетрії.

Також на меті було провести, за допомогою МЗВ, кристалохімічний аналіз структур сапфіру  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , двох поліморфних модифікацій  $\text{B}_2\text{O}_3$ , пірохлорів з стехіометрією  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  та аргіродитів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Для досягнення поставленої мети, були поставлені наступні завдання:

1- провести кристалохімічний аналіз аргіродитів, сапфіра, борного ангідриду та пірохлору з використанням МЗВ з метою оцінки кристалографічної стійкості цих кристалічних структур;

2- розробити схему визначення надійних параметрів зв'язкової валентності (ЗВ) для коректної апроксимації кореляційних залежностей між довжиною хімічного зв'язку та величинами ЗВ;

3- розробити програмне забезпечення для побудови фононних спектрів суперіоніків типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , пірохлорів  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , квазіфулеритів  $\text{C}_{30}$  і  $\text{C}_{42}$  та сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , та порівняти отримані результати із емпіричними даними;

4- отримати коливні зображення досліджуваних нами структур як в класичному, так і в надпросторовому підходах.

**Об'єкт дослідження** – особливості структури та фононні спектри кристалів суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , сапфіру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , квазіфулеритів  $\text{C}_{30}$  і  $\text{C}_{42}$ , пірохлорів з стехіометрією  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  та борних ангідридів  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; хімічний зв'язок.

**Предмет дослідження** – кореляційні залежності між довжиною хімічного зв'язку та величинами ЗВ для іонних пар  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ,  $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ,  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  та динаміка ґратки складних кристалів як композиційно модульованих структур, що досліджувалася на прикладі кристалів суперіоніків типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , сапфіру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , квазіфулеритів  $\text{C}_{30}$  і  $\text{C}_{42}$ , пірохлорів зі стехіометрією  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  та борних ангідридів  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

### **Методи досліджень.**

В дисертаційній роботі для оцінки надійності й стабільності моделей кристалічних структур вибрано метод зв'язкової валентності.

Серед еквівалентних узагальнень симетрії в дисертаційній роботі віддається перевага концепції надпросторової симетрії, яка дозволяє послідовно розглядати складні кристали як  $(3+d)$ -мірні утворення структури, ізоморфні їм по симетрії.

Опис моделей всіх структур зводився до формування сукупностей векторів модуляції, визначення масових модуляційних функцій

$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^s \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)},$$
 формування узагальненої динамічної матриці  $|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$ , як суперпозиції динамічних матриць одноатомних структур, а власні значення дисперсійних залежностей одночастинкових збурень отримані на високосиметричних напрямках зони Бріллюена.

Достовірність отриманих результатів забезпечується шляхом апроксимації експериментальних значень фононних частот в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена шляхом

підбору значень силових постійних в теоретичних розрахунках. Отримані розраховані дисперсійні залежності співставлялися з експериментальними даними інших авторів, при цьому спостерігалась задовільна кореляція розрахункових даних з відомими літературними.

Достовірність отриманих параметрів зв'язкової валентності проводиться співставленням сум ЗВ, розрахованих для центральних атомів (іонів) А координаційних сфер  $[AX_n]$  надійно визначених стійких стехіометричних структур, з величинами атомної валентності  $V_A$  цих іонів. Суми ЗВ, розраховані для таких координаційних сфер з достовірних параметрів ЗВ, є рівними або ж максимально близькими до очікуваних величин  $V_A$ .

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

В даній роботі вперше проводились дослідження складних кристалів суперіоніків типу  $Cu_6PS_5Br$ , сапфіра  $\alpha-Al_2O_3$ , квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$ , пірохлорів зі стехіометрією  $A_2B_2X_6Y$  та борних ангідридів  $B_2O_3$  в концепції надпросторової симетрії.

1. Вперше розроблену аналітичну схему розрахунку структурних параметрів ЗВ ( $r_0; b$ ), було використано для визначення надійних параметрів ЗВ для іонних пар  $Al^{3+}/O^{2-}$  ( $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.42 \text{ \AA}$ ) і  $B^{3+}/O^{2-}$  ( $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.35 \text{ \AA}$ ). З використанням фіксованої величини  $b = 0.37 \text{ \AA}$ , розраховано надійні параметри ЗВ для іонної пари  $P^{5+}/S^{2-}$  ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ). З використанням одержаних параметрів ЗВ, встановлено, що розглядувані в цій роботі структури  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $B_2O_3-I$ ,  $B_2O_3-II$  і  $Cu_6PS_5X$  ( $X - Cl, Br, I$ ) є стійкими, а їх структурні моделі встановлено з високою достовірністю. А отже, встановлено достовірні структурні моделі вказаних кристалів.
2. В концепції надпросторової симетрії проведено (3+d)-мірний опис кристалів пірохлору  $In_2Mn_2O_7$ , суперіоніка  $Cu_6PS_5Br$ , квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  та сапфіра  $\alpha-Al_2O_3$ . Елементарна комірка пірохлора та суперіоніка описана виходячи з базису гранецентрована кубічна ґратка (ГЦК) як  $(4a \times 4a \times 0)$ -надґратка. Встановлено, що повний набір векторів модуляцій та позицій атомів для них становить 32, які розбиваються на 10 зірок та орбіт відповідно.

- Квазіфулерити  $C_{30}$  і  $C_{42}$  описуються як об'ємоцентрована кубічна ґратка (ОЦК) з  $(8a \times 8a \times 8a)$ -надґраткою, що містять по 512 векторів модуляції та позицій атомів. Комірку сапфіра описано в гексагональній установці з природною  $(3a \times 3a \times 12c)$ -надґраткою та в ромбоєдричній установці з  $(3a \times 3a \times 4c)$ -надґраткою. В гексагональній установці вона містить по 108 векторів модуляції та позицій атомів, а в ромбоєдричній установці – по 36.
3. Розроблено програмне забезпечення для розрахунку фононних спектрів кристалів пірохлора  $In_2Mn_2O_7$ , аргіродита  $Cu_6PS_5Br$ , квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  та сапфіра  $\alpha-Al_2O_3$  на базі математичного пакету *Maple*. Динамічні матриці протокристалу  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$  розраховувались, з врахуванням лише ближніх впливових координатних груп і силових постійних їхньої взаємодії: для пірохлора  $In_2Mn_2O_7$   $\alpha_1=3400$  Н/м,  $\alpha_2=850$  Н/м; для суперіоніка  $Cu_6PS_5Br$   $\alpha_1=114$  Н/м,  $\alpha_2=2.4$  Н/м,  $\alpha_3=0.8$  Н/м,  $\alpha_4=0.6$  Н/м,  $\alpha_5=0.5$  Н/м,  $\alpha_6=0.6$  Н/м; для квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$   $\alpha_1=1200$  Н/м,  $\alpha_2=690$  Н/м,  $\alpha_3=533$  Н/м та  $\alpha_4=480$  Н/м; для сапфіра  $\alpha-Al_2O_3$   $\alpha_1=125$  Н/м,  $\alpha_2=163$  Н/м,  $\alpha_3=273$  Н/м та  $\alpha_4=239$  Н/м. Порівняння розрахованих дисперсних кривих із теоретичними та експериментальними даними інших авторів вказує на добре узгодження, а саме, для  $Cu_6PS_5Br$  теорія/експеримент/наші дані:  $F_2 - 74.2$  см<sup>-1</sup>/74 см<sup>-1</sup>/78.3 см<sup>-1</sup>,  $F_1 - 80.8$  см<sup>-1</sup>/78 см<sup>-1</sup>/79.3 см<sup>-1</sup>,  $F_2 - 211.0$  см<sup>-1</sup>/245 см<sup>-1</sup>/126.8 см<sup>-1</sup>, для  $\alpha-Al_2O_3$  експеримент/наші дані:  $A_{1g} - 19.35$  ТГц /20.432 ТГц,  $A_{2u} - 26.13$  ТГц /25.681 ТГц,  $E_u - 11.55$  ТГц /11.439 ТГц.
  4. Побудовано дисперсію фононів певних моделей композиційних структурних утворень кристалу  $Cu_6PS_5Br$ , шляхом занулення деяких масових характеристик: а) –  $M_{Br}=0$ ; б) –  $M_{Br}=0$ ,  $M_{Cu}=0$ ; в) –  $M_{Br}=0$ ,  $M_{Cu}=0$ ,  $M_{S(1)}=0$ .
  5. Для всіх досліджуваних структур одержано розклад коливного зображення на незвідні зображення в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена. Що стосується аргіродита  $Cu_6PS_5Br$ , надпросторовий підхід дозволив оцінити вклад кожного атома в коливання кристалічної ґратки та отримати незвідне зображення для прафази структури  $Cu_6PS_5Br$  в точках  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ ,  $W$ ,  $Z$ ,  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ,  $k_3$ ,  $k_2$ ,  $k_1$  в додаток до класичного підходу.

6. Проведено *ab initio* розрахунки електронних спектрів певних модельних структур кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , які відрізнялися різними конфігураціями атомів S і положень іонів Cu, що забезпечують високу іонну провідність. Проведені розрахунки вказують на істотну зміну величини забороненої зони в залежності від позиційного впорядкування кристалічної ґратки аргіродитів. Так розрахунки показують, що зміна положень іонів Cu з позиції (0.865, 0.378, 0.378) до (0.976, 0.523, 0.523) приводить до зміни ширини забороненої зони від 0.39 eV до 1.31 eV. Ширина забороненої зони, розрахована для реальної структури, становить 0.19 – 0.59 eV, а експериментальне значення 0.3-0.4 eV.

#### **Практичне значення одержаних результатів.**

1. На базі природних надґраток, надпросторовий підхід, з використанням  $(3+d)$ -мірного базису, дозволяє досліджувати складні кристали з єдиної точки зору. Надпросторові особливості структури можуть бути використані як для аналізу динаміки ґратки, так і для опису фазових переходів різного роду, що часто зустрічаються в складних кристалах.
2. Такий метод розрахунку доцільно використовувати при розрахунках дисперсійних залежностей кристалів з великою кількістю атомів в примітивній комірці, а також для моделювання процесів заповнення позицій атомних підґраток довільними іонами з використанням різних моделей силових постійних у системах твердих розчинів кристалів.
3. Встановлені співвідношення в побудові фононного спектру структурних типів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_{30}$  і  $\text{C}_{42}$  легко узагальнюються на випадок довільних кристалічних структур з відповідним типом симетрії, еквідистантним розташуванням атомів та різним характером взаємодії.
4. Методика побудови коливного зображення досліджуваних нами кристалів абсолютно придатна для відповідних розрахунків всіх кристалічних структур.
5. Результати дисертації сприятимуть розв'язанню загальної задачі розрахунку

складної структури, визначеної на деформованому базисі, а також встановленню надпросторових закономірностей складних молекулярних та біологічних структур поза межами фізики твердого тіла.

6. Розроблена аналітична схема розрахунку надійних параметрів ЗВ ( $r_0$ ;  $b$ ) може бути використана для низки інших іонних пар, для яких надійність апроксимації кореляційної кривої «довжина – ЗВ» викликає сумніви. Одержані нами надійні параметри ЗВ для іонних пар  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.42 \text{ \AA}$ ) і  $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.35 \text{ \AA}$ ) і  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ) можуть бути застосовані у всіх без винятку кристалографічних дослідженнях об'єктів, що характеризуються наявністю відповідного типу хімічного зв'язку.
7. Співпадіння експериментально одержаних структурних параметрів пірохлорних структур і розрахованих з використанням запропонованих нами схем може служити додатковим інструментом верифікації стійкості й надійності розглядуваних пірохлорних структур.

Достовірність одержаних результатів підтверджується результатами проведених досліджень, їх відтворюваністю і багаторкратністю вимірів.

### **Особистий внесок здобувача.**

Вибір напрямку та постановка основних задач дисертаційних досліджень належить науковому керівнику, доктору фізико-математичних наук, завідувачу кафедри прикладної фізики УжНУ, професору Неболі І.І.

Дисертантом запропонована ідея логічної побудови фононних спектрів для гексагональної та ромбоєдричної комірок кристалів типу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  та простої кубічної решітки (ПКР) квазіфулеритів  $\text{C}_{30}$  та  $\text{C}_{42}$  в рамках надпросторового підходу.

В ряді робіт автором зроблений опис та аналіз динаміки ґратки структур суперіоніків типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , сапфіру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , квазіфулеритів  $\text{C}_{30}$  і  $\text{C}_{42}$  та пірохлорів  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  в концепції надпросторової симетрії.

Дисертант приймала безпосередню участь у розробці представленої в цій роботі аналітичної схеми визначення надійних параметрів ЗВ; здійснено



розрахунки в рамках МЗВ з метою визначення надійності розглянутих структурних моделей; взято участь у розробці схем прогнозування пірохлорних структур типу  $A_2B_2X_6Y$ .

Всі розрахунки дисперсії фононів, представлені в дисертаційній роботі, виконані з використанням авторських програм, і проводились здобувачем особисто в рамках системи комп'ютерної математики *Maple*.

Дисертант брав безпосередню участь як у постановці задач, так і у отриманні та інтерпретації результатів усіх опублікованих робіт.

### **Апробація результатів дисертації.**

Дисертаційна робота є підсумком досліджень дисертанта складних кристалічних структур з використанням концепції надпросторової симетрії та методу зв'язкової валентності. Основні результати роботи доповідалися на щорічних підсумкових наукових конференціях викладачів та наукових співробітників фізичного факультету Ужгородського національного університету в 2002-2018 рр. А також доповідалися на: International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'5), (Uzhgorod, 2018); VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН – 8), (Ужгород, 2018); XIII International Conference "Electronics and Applied Physics", (Kyiv, October 24-27, 2017); 6-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем", (Ужгород, 2016); International Meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM-4), (Uzhhorod, 2015); 5-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем", (Ужгород, 2015); XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, (L'viv, September 22-26, 2013); 4<sup>th</sup> SEMINAR Properties of ferroelectric and superionic systems, (Uzhgorod, Ukraine, 28.X. 2013); XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013", (Львів, 26-29 травня, 2013); International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials (CNM-3), (Uzhgorod, 2012); Mediterranean-East-Europe meeting "Multifunctional nanomaterials", (Uzhgorod, Ukraine, 12 – 14.05.2011); Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2011", (Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р.); 3<sup>rd</sup> seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", (Uzhgorod,

Ukraine, 26 – 27.XI.2010); International meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM-2), (Uzhgorod, 2009); International meeting "Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties - applications" (NSS - 2008), (Uzhgorod, 2008); Одинадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2007", (Львів, 30 травня–1 червня 2007 р.); International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), (Uzhgorod, 2006); VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, (Uzhgorod-Sinjak, 2002).

### **Список публікацій да темою дисертації.**

За матеріалами дисертації опубліковано 49 робіт, з яких 27 статей у виданнях, зазначених у переліках ВАК України, та 22 тези доповідей на конференціях.

#### **Статті:**

1. Nebola I.I. Model research of phonon spectra of argyrodites family / I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2018. – V. 21, N 2. – P. 134-138.
2. Небола І.І. Фононні спектри сімейства аргіродитів / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, А.Ф. Катаниця, І.П. Студеняк. // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2017. – Вип.42. – С. 47-53.
3. Sidey V. Revised bond valence parameters for the  $P^{+5}/S^{-2}$  ion pair / V. Sidey, A. Shteyfan // J. Phys. Chem. Solids. – 2017. – V.103. – P.73-75.
4. Сідей В.І. Щодо іонного радіусу  $Sn^{2+}$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2017. – Вип.37. – С.20-23.
5. Штейфан А.Я. Кристалохімічний аналіз кристалічної структури  $PbGa_2S_4$ : модель зв'язкової валентності / А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола, І.П. Студеняк // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2016. – Вип.39. – С.7-11.
6. Грабарь С.І. Модельні розрахунки енергетичної структури кристалів типу  $Cu_6PS_5Br$  / С.І. Грабарь, А.Я. Штейфан, К.Є. Глухов, І.П. Студеняк, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2016. – Вип.40. – С. 62-67.

7. Сідей В.І. Параметри зв'язкової валентності для зв'язків Ga — Se / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2015. – Вип.33. – С.5-7.
8. Сідей В.І. Координаційні тетраедри [GeSe<sub>4</sub>]: геометричні та кристалохімічні характеристики / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2015. – Вип.34. – С.7-9.
9. Sidey V.I. Predicting the structures of the ideal ternary oxide pyrochlores: The bond valence model and distance least squares / V.I. Sidey, A.Ya. Shteyfan // J. Alloys Compd. – 2016. – V.660. – P.433-436.
10. Сідей В.І. Кристалохімічний аналіз субсульфіду індію In<sub>5</sub>S<sub>4</sub>: модель зв'язкової валентності / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія" – 2014. – Вип.31. – С.8-10.
11. Сідей В.І. Щодо природи поліморфізму тернарного селеніду LiAsSe<sub>2</sub> / В.І. Сідей, О.О. Семрад, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія" – 2014. – Вип.32. – С.8-11.
12. Сідей В.І. Щодо кристалічної структури тернарного селеніду Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2013. – Вип.30. – С.12-14.
13. Сідей В.І. Щодо кристалічної структури фази  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2013. – Вип.29. – С.7-9.
14. Штейфан А.Я. Параметри зв'язкової валентності для іонної пари Al<sup>3+</sup>/O<sup>2-</sup> / А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2013. – Вип.33. – С.87-90.
15. Штейфан А.Я. Опис та коливне зображення кристалів пірохлору типу A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>X<sub>6</sub>Y / Штейфан А.Я., Небола І.І., Сідей В.І. // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2012. – Вип.32. – С.14-17.
16. Сідей В.І. Параметри зв'язкової валентності для іонної пари Sn<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2012. – Вип.27. – С.12-14.
17. Штейфан А.Я. Коливне зображення борного ангідрида B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей // Наук. вісник Ужгородського ун-ту.

- Сер. "Фізика". – 2011. – Вип.30. – С. 30–33.
18. Сідей В.І. Прогнозування пірохлорних структур  $A_2B_2X_6Y$ : модель зв'язкової валентності / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2011. – Вип.25. – С.17–21.
  19. Штейфан А.Я. Структура кристалічної ґратки сапфірів  $\alpha-Al_2O_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – № 28. – 2010. – С. 7-12.
  20. Сідей В.І. Апроксимація кореляційної кривої "порядок — довжина" водневого зв'язку  $H-O$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2010. – Вип.23-24.–С.115-118.
  21. Штейфан А.Я. Фононні спектри квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  / А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – № 26. – 2009. – С. 176-180.
  22. Сідей В.І. Спрощена схема визначення параметрів зв'язкової валентності для зв'язків  $B-O$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2009. – Вип.22. – С.92-95.
  23. Блецкан Д.І. Дослідження дисперсії фононних спектрів кристалів  $\alpha-Al_2O_3$  в концепції надпросторової симетрії / Д.І. Блецкан, А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Маргітич, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2008. – №.23. – С154-157.
  24. Сідей В.І. Порівняльна характеристика параметрів зв'язкової валентності для іонної пари  $Sb^{5+}/O^{2-}$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2008. – Вип.19. – С.16-19.
  25. Штейфан А.Я. Теоретико-груповий опис кристалічних сполук змінного складу / А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, І.М. Шкирта, І.І. Небола // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – т .5, №2. – С. 339-348.
  26. Сідей В.І. Напівемпіричні квантово-хімічні розрахунки молекулярних структур бінарних галогенідів  $Se(Te)Cl_4(Br_4, I_4)$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан, О.В. Зубака, Є.Ю. Переш // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2007. – Вип.17. – С.32-34.

27. Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_4$  system / E.P. Buletsa, O.F. Ivanyas, V.J. Kindrat, I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.J. Shteyfan // Condensed Matter Physics. – 2004. – Vol.7, №1(37). – P.53-62.

**Тези доповідей на конференціях:**

1. Shteyfan A.Ya. Structure analysis and phonon spectra of the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.I. Maryan, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'5), Uzhgorod (Ukraine), 22-26 October 2018, Program and Materials. – Uzhhorod, 2018 – P. 237-239.
2. Небола І.І. Дисперсійні залежності фононів суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  / І.І. Небола, А.Ф. Катаниця, А.Я. Штейфан, І.П. Студеняк, І.М. Шкірта // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН – 8, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018. – С. 235-236.
3. Katanytsia A.F. 3-dimensional description and lattice dynamics of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionics / A.F. Katanytsia, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola // XIII International Conference "Electronics and Applied Physics". – Kyiv, Ukraine, October 24-27, 2017. – P.121-122.
4. Штейфан А.Я. Структура та коливне зображення кристалів типу  $\text{B}_2\text{O}_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.74-75.
5. Sidey V.I. A simplified empirical model for the relationship between the bond valence and the thermal expansion rate of chemical bonds / V.I. Sidey, A.Ya. Shteyfan // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.40-41.
6. Shteyfan A.Ya. On the crystal structure verification of the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites *via* the bond valence model / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // 6-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 17-18 листопада 2016 р. – С.75-76.
7. Shteyfan A.Ya. The vibration representation and crystal structures of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International Meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-4), 12-16

- October 2015, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2015. – P.127.
8. Штейфан А.Я. Аналіз кристалічної структури  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  з використанням моделі зв'язкової валентності / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей, І.П. Студеняк // 5-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 26-27 жовтня 2015 р. – С.47-48.
  9. Shteyfan A. The crystal structure of  $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4$  recovered using the bond valence model and distance least-squares refinement / V. Sidey, A. Shteyfan // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Col. abstracts. – L'viv, September 22-26, 2013. – P.192.
  10. Небола І.І. Надпросторовий опис кристалічних структур сполук типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  та  $\text{Ti}_3\text{TaS}_4$  / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, К.Й. Кіс, І.І. Таркович // 4th Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhgorod, Ukraine, 28.X. 2013. – P.35-36.
  11. Сідей В. Кристалічна структура  $\text{CrVO}_3$  / В. Сідей, А. Штейфан // XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013", збірник наукових праць. – Львів, 26-29 травня – 2013 р. – С.Н12.
  12. Shteyfan A.Ya. The vibrational representation for the  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola, V.I. Sidey // International Meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM-3), 14-17 October 2012, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2012. – P.127
  13. Nebola I.I. The single-particle specters of nanostructures in the superspace symmetry concept / I.I. Nebola, O.V. Bokotey, A.Ya. Shteyfan // Mediterranean-East-Europe meeting “Multifunctional nanomaterials” (12 – 14.05.2011), Uzhgorod, Ukraine. – 2011. – P.204-205.
  14. Сідей В. Кристалічна структура фази високого тиску  $\text{V}_2\text{O}_3$ –II: повторне уточнення / В. Сідей, А. Штейфан // Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2011", збірник наукових праць. – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С.Н67.
  15. Shteyfan A.Ya. Crystal lattice of sapphires ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) from superspace symmetry concept / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola // 3<sup>rd</sup> seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (26 – 27.XI.2010), Uzhgorod, Ukraine. – 2010. – P.49.

16. Shteyfan A.Ya. Phonon spectra of crystal phase of the  $C_{30}$  and  $C_{42}$  quasifullerenes / A.Ya. Shteyfan, Z.V. Tsuranych, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM - 2), Uzhgorod, 2009. – P.72.
17. Цуранич З.В. Фононний спектр квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  / З.В. Цуранич, А.Я. Штейфан, І.М. Шкирта, І.І. Небола // International meeting "Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties – applications" (NSS - 2008), Uzhgorod, 2008.–P.63.
18. Стерчо І. Порівняльна характеристика методик розрахунку молекулярних структур деяких галогенідів / І. Стерчо, О. Зубака, А. Штейфан, В. Сідей, Є. Переш // Одинадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2007", збірник наукових праць. – Львів, 30 травня–1 червня 2007 р. – С.Н15.
19. Shteyfan A.Ya. Theoretical–group description of some crystal structures with variable composition / A.Ya. Shteyfan, O.V. Bokotey, I.P. Shkirta, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P. 219-220.
20. Danashevskyy M.M. Peculiarities of the one–particle spectra of some framework structures / M.M. Danashevskyy, I.I. Marhitych , A.Ya. Shteyfan, E.P. Buletsa, V.Ya. Kindrat , I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P.220.
21. Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in  $Li_{1+x}Ti_{2+x}O_4$  system. / E.P. Buletsa, O.F. Ivanyas, V.J. Kindrat, I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.J. Shtejfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Sinjak, 2002. – P.106.
22. Kaynts D.I. Lattice dynamics in superionic ferroelastic crystals  $Cu_6PS_5Br$  / Kaynts D.I., Buletsa E.P., Studenyak I.P., I.I. Nebola , O.J. Shtejfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P.107.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 134 найменувань, містить 41 рисунок та 28 таблиць. Загальний обсяг роботи становить 177 сторінок.

## РОЗДІЛ 1. МОДЕЛЬ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

### 1.1. Загальні положення

*Модель зв'язкової валентності* (МЗВ, в англomовній літературі – *the bond valence model*) [1-3], започаткована Л. Полінгом і розвинута до сучасного стану І.Д. Брауном, набула протягом останніх років загального визнання у фізиці твердого тіла та кристалохімії як потужна емпірична модель міжатомної (міжіонної) взаємодії. Найбільш широко застосовується МЗВ для перевірки коректності визначених кристалічних структур, для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією (тобто з відомим каркасом хімічних зв'язків, утворених відомими атомами), а також для оцінки стійкості кристалічних структур [2, 3]. МЗВ може використовуватись для кристалохімічного аналізу всіх сполук, у структурах яких (і) кожен з атомів формально визначається як "катіон" чи "аніон" і (ii) відсутні хімічні зв'язки "катіон–катіон" та "аніон–аніон" [4-10]. Таким чином, до об'єктів, придатних до застосування МЗВ, належить більшість кристалів неорганічних сполук та мінералів.

*Зв'язкова валентність* (ЗВ)  $s_{AX}$  визначається як частина "класичної" валентності (тобто частина із загальної кількості електронів, відданих атомом на створення хімічних зв'язків), що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном)  $A$  координаційної сфери  $[AX_n]$  та лігандом  $X$  цієї сфери. Згідно *правила сум зв'язкових валентностей*, сума ЗВ навколо кожного із симетрично незалежних атомів (іонів)  $A$  структури рівна його атомній валентності (ступеню окиснення)  $V_A$ :

$$\sum_n s_{AX} = V_A \quad (1.1)$$

Для розглядуваного хімічного зв'язку між атомами  $A$  та  $X$  координаційної сфери  $[AX_n]$ , числове значення ЗВ ( $s_{AX}$ ), виражене у т.з. валентних одиницях (в.о.),



розраховується за формулою (1.2), де  $r_{AX}$  – міжатомна відстань,  $r_0$  та  $b$  – емпірично встановлені для іонної пари  $A/X$  константи ( $r_0$  відповідає ідеалізованій міжатомній відстані  $A-X$  з одинарним зв'язком;  $b$  часто розглядається як "універсальна константа", рівна  $0.37 \text{ \AA}$ ). Іншими словами, в рамках МЗВ величина  $s_{AX}$  розглядається винятково як функція довжини хімічного зв'язку  $r_{AX}$  [11].

$$s_{AX} = \exp[(r_0 - r_{AX})/b] \quad (1.2)$$

Набір параметрів ( $r_0$ ;  $b$ ) для конкретної іонної пари  $A/X$  підбираються таким чином, щоб суми ЗВ, розраховані для центральних атомів (іонів)  $A$  координаційних сфер  $[AX_n]$ , були рівними або максимально близькими до очікуваної атомної валентності  $V_A$  (ступеня окиснення) цього іона. У двох базових роботах МЗВ [12, 13] константи  $r_0$  та  $b$  (або параметри ЗВ) були визначені для близько тисячі пар атомів, причому в обох роботах було використано "універсальну константу"  $b = 0.37 \text{ \AA}$ .

За умови використання *достовірних* величин параметрів ЗВ, в надійно визначених стійких структурах різниця розрахованих сум ЗВ і очікуваних ступенів окиснення  $V_A$ , як правило, не перевищує 10%. Якщо ж відхилення сум ЗВ суттєво більші, цей факт може означати або незадовільно визначену структурну модель, або ж нестійкість розглядуваної структури.

Плануючи наше наукове дослідження, ми обрали МЗВ як зручний і методологічно незалежний емпіричний метод для оцінки надійності й стабільності структурних моделей, що лягли в основу теоретичних розрахунків ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  та ін.). Іншими словами, застосування МЗВ було заплановане як свого роду "фільтр" для ненадійно визначених і нестійких структур, дослідження яких у рамках нашої роботи було невиправданим.

Однак, у процесі дослідження було виявлено кілька суттєвих методологічних недоліків традиційної схеми розрахунку параметрів ЗВ, результатом яких стала ненадійність частини з опублікованих в роботах [12, 13] параметрів ( $r_0$ ;  $b$ ). Окрім ненадійних параметрів ЗВ, що явно стали наслідком

вищезазначених недоліків традиційної схеми розрахунку, було виявлено невисоку надійність деяких параметрів (зокрема, параметрів, опублікованих для іонної пари  $P^{5+}/S^{2-}$  [12, 13]), для яких ці недоліки не повинні були відігравати суттєвої ролі через дуже вузький діапазон спостережуваних величин  $s_{AX}$  і  $r_{AX}$ . У цьому випадку можна припустити, що невисока надійність параметрів ( $r_0$ ;  $b$ ) викликана, головним чином, невисокою достовірністю структурних моделей, використаних для визначення параметрів ЗВ в роботах [12, 13].

Можливість (навіть суто теоретична) використання ненадійних параметрів ( $r_0$ ;  $b$ ) при розрахунках сум ЗВ значно ускладнювала однозначність висновків про коректність чи стійкість розглядуваних структур, оскільки в цьому випадку суттєві відхилення сум ЗВ від очікуваних величин  $V_A$  можуть бути викликані не лише некоректністю одержаної структурної моделі чи нестійкістю реальної структури, але й ненадійністю параметрів ЗВ.

З огляду на вищесказане, було поставлено завдання (і) одержати надійні параметри ( $r_0$ ;  $b$ ) для іонних пар  $Al^{3+}/O^{2-}$ ,  $B^{3+}/O^{2-}$ ,  $P^{5+}/S^{2-}$  і (ii) з використанням одержаних нами параметрів ЗВ провести кристалохімічний аналіз кристалічних структур корунду  $Al_2O_3$ , двох поліморфних модифікацій  $B_2O_3$  та аргіродитів  $Cu_6PS_5X$  ( $X - Cl, Br, I$ ) з метою визначення їх достовірності.

Спроби визначити надійні параметри ( $r_0$ ;  $b$ ) для іонних пар  $Al^{3+}/O^{2-}$  і  $B^{3+}/O^{2-}$  привели, у свою чергу, до розробки нової аналітичної розрахункової схеми (розділ 1.3), що базується на використанні калібрувальних точок ( $s_{AX}$ ;  $r_{AX}$ ), дає надійні результати, не вимагає суттєвих ресурсів і може бути застосована на практиці для низки інших іонних пар.

Важливо відмітити, що до початку нашого дослідження (2000-і роки), аналітичне визначення параметрів ЗВ з калібрувальних точок ( $s_{AX}$ ;  $r_{AX}$ ) жодного разу не застосовувалось у світовій практиці, оскільки використання "універсальної константи"  $b = 0.37 \text{ \AA}$  вважалось коректним для всіх без винятку іонних пар (в роботах, присвячених визначенню параметрів ЗВ і опублікованих у 1991-2005 рр., використання величини  $b = 0.37 \text{ \AA}$  і традиційної схеми розрахунку досягало практично 100%). На сьогодні використання фіксованої

величини  $b = 0.37 \text{ \AA}$  для апроксимації кореляційних залежностей  $r_{AX} - s_{AX}$ , що існують у відносно *широких* діапазонах величин  $s_{AX}$  і  $r_{AX}$ , справедливо вважається помилковим [3]; тому для іонних пар  $A/X$ , що демонструють широку варіативність вищезгаданих величин, постала проблема одержання надійних наборів параметрів  $(r_0; b)$  з незафіксованою величиною  $b$  [14-16]. Вирішення цієї проблеми принципово можливе з використанням двох методологічно різних підходів: *статистичного* (коли обидві величини,  $r_0$  і  $b$ , одночасно оптимізуються методом найменших квадратів, даючи найменші відхилення сум ЗВ від  $V_A$  у відібраній сукупності координаційних сфер  $[AX_n]$ ) або ж менш затратного *аналітичного* (коли параметри  $r_0$  і  $b$  виводяться математично з системи незалежних рівнянь, що стосуються заданих калібрувальних точок чи координаційних сфер, обраних в якості стандартних) [17]. У рамках останнього підходу, який був узагальнений і описаний в 2010-му році у роботі [17] і продемонстрував високу надійність результатів [17-19], аналітична розрахункова схема, що базується на використанні калібрувальних точок  $(s_{AX}, r_{AX})$ , була розроблена за участю автора (в рамках дослідження бор-кисневих сполук [20, 21]) і вперше застосована в 2009-му році [22-25].

До об'єктів нашого дослідження також входять кубічні пірохлори  $A_2B_2X_6Y$  [26, 27], котрі утворюють велике сімейство структур з різним хімічним складом і, відповідно, характеризуються різноманітними фізичними властивостями. Структури пірохлорів є зазвичай стійкими, характеризуються лише двома критично важливими структурними параметрами (параметром ґратки  $a$  та вільною координатою атома  $X$ ), і через це надійність опублікованих для пірохлорів структурних даних, як правило, не викликає сумніву. Враховуючи вищезазначені особливості пірохлорних фаз, їхню велику кількість і хімічну різноманітність, не було проведено їх вичерпний кристалохімічний аналіз у рамках МЗВ; натомість, на базі МЗВ розроблено дві схеми для прогнозування пірохлорних структур з прийнятною точністю (розділ 1.5). Порівняння експериментально одержаних пірохлорних структур і розрахованих з

використанням розроблених нами схем дозволяє зробити висновки про стійкість і надійність розглядуваних пірохлорних структур.

Структури фулеренів (фелеритів), що також входять до числа досліджуваних нами об'єктів, не можуть бути проаналізовані з використанням МЗВ – через складну ароматичну природу хімічного зв'язку С–С і через те, що зв'язок у цих структурах відбувається між однотипними атомами.

## 1.2. Традиційна схема розрахунку параметрів ЗВ, її недоліки та межі застосування

Традиційна схема розрахунку параметрів ЗВ для даної пари катіон/аніон [13] включає наступні кілька етапів: 1) підбір відповідних структурних даних з літератури; 2) вибір з літературних даних координаційних сфер  $[AX_n]$  з найбільш надійно визначеними міжатомними відстанями; 3) розв'язання рівняння (1.1) [тобто  $V_A = \sum_n s_{AX}$ ] для кожної відібраної координаційної сфери за допомогою рівняння (1.3) [одержаного комбінацією рівнянь (1.1) і (1.2) та подальшими нескладними математичними перетвореннями], де  $b$  – задана константа, зазвичай рівна 0.37 Å [12, 13]; 4) розрахунок середнього значення  $r_0$  для даної іонної пари з проміжних значень  $r_0'$ .

$$r_0' = b \ln[V_A / \sum_n \exp(-r_{AX}/b)] \quad (1.3)$$

Одержані таким чином значення  $r_0$  і  $b$  дають для центрального іона "середньої" координаційної сфери  $[AX_n]$  значення суми ЗВ  $\sim V_A$ .

Аналіз вищезгаданої традиційної схеми розрахунку параметрів ЗВ виявив, як вже зазначалось вище, низку її методологічних недоліків.

*По-перше*, рівняння (1.3) показує критичну залежність параметру  $r_0$  від заданої величини  $b$ ; тобто розрахована за цією формулою довжина одинарного зв'язку  $r_0$  стає величиною, *залежною* від вибору  $b$ ; тоді як саму величину  $r_0$  можна у ряді випадків визначити експериментально (наприклад, як міжатомну

відстань, спостережувану при електронографічних дослідженнях молекул у газоподібному стані, чи як міжатомну відстань між центральним атомом і лігандом високосиметричної координаційної сфери  $[AX_n]$ , у котрої координаційне число рівне ступеню окиснення,  $n = V_A$ ).

По-друге, розрахунок  $r_0$  як *середньої* величини з проміжних значень  $r_0'$  призводить (за умови некоректності обраної величини  $b$ ) до оптимізації набору параметрів  $(r_0; b)$  для координаційних сфер з найбільш часто спостережуваним (домінуючим або типовим) координаційним числом  $i$ , як наслідок, до непридатності одержаних параметрів ЗВ для аналізу менш типових координаційних сфер іонної пари  $A/X$ . Як і кожне окремо взяте рівняння з двома невідомими, рівняння (1.3) має безліч розв'язків  $(r_0'; b)$ , в тому числі й розв'язок для  $b = 0.37 \text{ \AA}$ . Якщо розглядаються лише координаційні сфери  $[AX_n]$  даної іонної пари з *одним* і тим же координаційним числом  $n$ , то одержані величини  $r_0'$  будуть змінюватись у деякому *вузькому* діапазоні числових значень – через загалом невеликий діапазон спостережуваних міжатомних відстаней  $r_{AX}$ , характерних для сфер цього типу. Якщо ж розглядати сфери з *різними* координаційними числами, то одержані величини  $r_0'$  матимуть близькі величини лише у випадку *вірно* обраної величини  $b$ , і лише в цьому випадку можна стверджувати, що кореляційна залежність  $r_{AX} - s_{AX}$  апроксимована *коректно*. При невірній обраній величині  $b$ , значення  $r_0'$  суттєво різнитимуться для різних координаційних чисел; і в цьому випадку середня величина  $r_0$  критично залежатиме від співвідношення кількості розглядуваних координаційних сфер з тим чи іншим координаційним числом  $n$ . Таким чином, за умови статистичного домінування *одного* координаційного числа, параметри ЗВ, одержані при помилковому значенні  $b$ , будуть оптимізовані лише для цього числа, залишаючись непридатними для аналізу координаційних сфер з менш поширеною координацією. Якщо ж іонна пара  $A/X$  не має домінуючої координації, некоректно одержані параметри  $(r_0; b)$  демонструватимуть хибні значення сум ЗВ для переважної більшості координаційних сфер.

Як приклад, розглянемо традиційний розрахунок параметрів ЗВ для іонної пари  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ , котра є надважливою в мінералогії й матеріалознавстві. У кристалах ця іонна пара утворює два найпоширеніші типи координаційних поліедрів – тетраедри  $[\text{AlO}_4]$  та октаедри  $[\text{AlO}_6]$ , з типовими міжатомними відстанями  $\sim 1.74 \text{ \AA}$  та  $\sim 1.91 \text{ \AA}$  відповідно [28]. Розв'язок рівняння (1.3) для типової координаційної сфери  $[\text{AlO}_4]$  при  $b = 0.37 \text{ \AA}$  дає величину  $r_0' = 1.634 \text{ \AA}$ , тоді як для  $[\text{AlO}_6]$  одержується величина  $r_0' = 1.654 \text{ \AA}$ . Набір параметрів  $(r_0'; b)$ , одержаних з  $[\text{AlO}_4]$ , показує серйозний дефіцит суми ЗВ для  $[\text{AlO}_6]$ , котра становить 2.85 в.о. У свою чергу, набір  $(r_0'; b)$ , одержаний з  $[\text{AlO}_6]$ , показує для  $[\text{AlO}_4]$  3.17 в.о., тобто серйозний надлишок суми ЗВ. Отже, в залежності від числа розглядуваних ідеалізованих координаційних сфер  $[\text{AlO}_4]$  та  $[\text{AlO}_6]$ , середня величина  $r_0$  (при  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ) може змінюватись в діапазоні  $1.634 \div 1.654 \text{ \AA}$  ( $1.644 \text{ \AA}$  при співвідношенні 1 : 1), однак у будь-якому випадку одержана величина не буде коректною. Коректний набір параметрів ЗВ  $(r_0; b)$  повинен бути придатним до застосування *одночасно* для обох типових координаційних сфер, утворюваних іонною парою  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ , тобто  $[\text{AlO}_4]$  та  $[\text{AlO}_6]$ .

Для ілюстрації некоректності цих розрахунків, зручно скористатись графічною схемою, зображеною на рис. 1.1.

Прологарифмувавши рівняння (1.2), одержуємо рівняння (1.4), котре є *лінійним* в координатах  $\ln(s_{AX}) - r_{AX}$  і позначає пряму лінію, що характеризується нахилом  $-b$  і відтинає відрізок  $r_0$  на осі ординат. Точка  $p$  на рис. 1.1 відповідає координаційній сфері  $[\text{AlO}_4]$  (3/4 в.о.;  $1.74 \text{ \AA}$ ), точка  $o$  – сфері  $[\text{AlO}_6]$  (3/6 в.о.;  $1.91 \text{ \AA}$ ). Вищезгадані точки є в нашому прикладі *калібрувальними* (або ж стандартними).

$$r_{AX} = r_0 - b \ln(s_{AX}) \quad (1.4)$$

Графічна схема на рис. 1.1 дає змогу зрозуміти й інтерпретувати традиційну схему розрахунку параметрів ЗВ як намагання апроксимувати пряму, що з'єднує точки  $p$  і  $o$ , прямою лінією з *фіксованим* нахилом. За умови  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ,

ця пряма може бути лише *паралельною* до пунктирних ліній і, в залежності від кількості розглядуваних координаційних сфер  $[\text{AlO}_4]$  та  $[\text{AlO}_6]$ , зсуватись в бік  $p$  або  $o$ ; однак при *будь-якому* значенні  $r_0$  одержана таким чином пряма не є коректною апроксимацією точок  $p$  і  $o$ . Коректною прямою апроксимації є *суцільна* пряма лінія, зображена на рис. 1.1, що з'єднує калібрувальні точки  $p$  і  $o$ ; числові значення нахилу цієї прямої і відрізка на осі ординат, що відтинається цією прямою, є шуканими коректними значеннями параметрів ЗВ для іонної пари  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.42 \text{ \AA}$ ) [29].

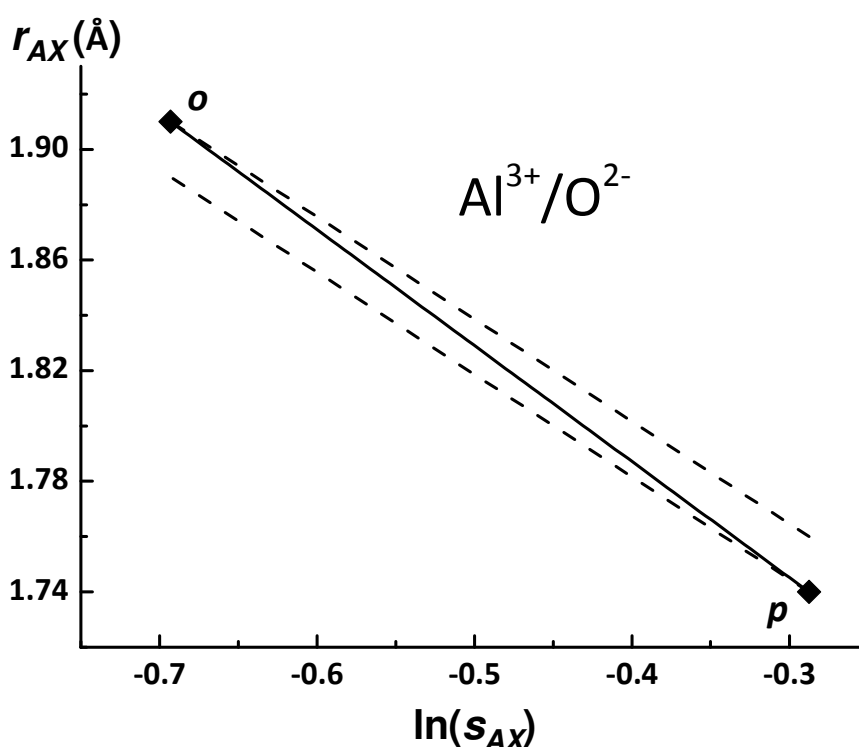


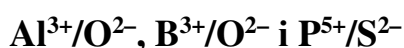
Рис. 1.1. Графічне представлення традиційної схеми розрахунку параметрів ЗВ на прикладі іонної пари  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  (пунктирні лінії позначають прямі  $r_{AX} = r_0 - b \ln(s_{AX})$  для  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ; суцільна лінія позначає коректну пряму з  $b = 0.42 \text{ \AA}$  та  $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ ).

Незважаючи на описані недоліки, традиційна схема розрахунку параметрів ( $r_0$ ;  $b$ ), у цілому ряді випадків призводить до прийнятних результатів. Так, для апроксимації кореляційних залежностей  $r_{AX} - s_{AX}$  [чи  $\ln(s_{AX}) - r_{AX}$ ], що існують (а) у відносно *вузьких* діапазонах чисельних величин далеко від

одинарних зв'язків  $A-X$  (що в таких випадках ніколи не спостерігаються) і/або (б) характеризуються  $b \approx 0.37 \text{ \AA}$ , традиційна схема розрахунку параметрів ЗВ є цілком прийнятною і дає придатні для практичного застосування величини  $(r_0; b)$ . Саме це, на нашу думку, пояснює той факт, що недоліки вищезгаданої традиційної схеми залишались в науковій літературі непоміченими протягом трьох десятиріч [12, 13, 17].

Тим не менше, для іонних пар, що демонструють *широкі* діапазони величин  $r_{AX}$  і  $s_{AX}$ , слід застосовувати одну із схем, що передбачає оптимізацію *обох* параметрів ЗВ. Розроблену нами схему розрахунку параметрів  $(r_0; b)$  буде розглянуто в наступному розділі.

### 1.3. Розрахунок параметрів ЗВ для іонних пар



Як вже зазначалось вище, з метою оцінки стійкості кристалічних структур, досліджуваних у цій роботі ( $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  та  $Cu_6PS_5X$ ), здійснено спробу провести їх кристалохімічний аналіз з використанням МЗВ. Аналіз структур  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  і  $Cu_6PS_5X$  складався з наступних етапів:

- а) розрахунку параметрів ЗВ для іонних пар  $Al^{3+}/O^{2-}$ ,  $B^{3+}/O^{2-}$  і  $P^{5+}/S^{2-}$ ;
- б) розрахунку сум ЗВ для кожного кристалографічно незалежного атома в структурах вищезгаданих сполук (у випадку структур  $Cu_6PS_5X$ , розрахунок сум ЗВ здійснювався для атомів зі 100%-вим заповненням позицій центрального атома і лігандів координаційної сфери, як це вимагається в рамках МЗВ).

У розрахунках параметрів ЗВ для іонних пар  $Al^{3+}/O^{2-}$  і  $B^{3+}/O^{2-}$  застосовано вищезгадану *аналітичну* розрахункову схему, що базується на використанні калібрувальних точок  $(s_{AX}; r_{AX})$ . Вибір калібрувальних точок ґрунтувався на типових міжатомних відстанях  $r_{AX}$ , спостережуваних для типових стійких



координаційних сфер  $[AX_n]$  з несуттєвим рівнем деформації (для таких сфер величини  $s_{AX}$  коректно розраховується як  $V_A/n$ ) [28].

Для іонної пари  $Al^{3+}/O^{2-}$  такими калібрувальними точками є вже згадані (3/4 в.о.; 1.74 Å) та (3/6 в.о.; 1.91 Å). Розв'язати задачу по одержанню параметрів ЗВ з цих точок можна графічно – в координатах  $\ln(s_{AX}) - r_{AX}$  (рис. 1.1), або ж алгебраїчно. Оскільки суть графічного розв'язку нами вже розглядалась вище, зупинимось на алгебраїчному розв'язку.

Двом калібрувальним точкам  $(s'_{AX}; r'_{AX})$  і  $(s''_{AX}; r''_{AX})$  відповідає система двох рівнянь (1.5-1.6) з двома невідомими –  $r_0$  та  $b$ .

$$r'_{AX} = r_0 - b \ln(s'_{AX}) \quad (1.5)$$

$$r''_{AX} = r_0 - b \ln(s''_{AX}) \quad (1.6)$$

З цієї системи рівнянь, параметр  $b$  легко розраховується за формулою (1.7), де  $\Delta r_{AX}$  і  $\Delta \ln(s_{AX})$  – різниці відповідних величин калібрувальних точок.

$$b = |\Delta r_{AX}| / |\Delta \ln(s_{AX})| \quad (1.7)$$

Далі, підставивши у (1.5) або (1.6) розраховану величину  $b$ , легко одержати шукану величину  $r_0$ .

Розв'язок системи рівнянь (1.5-1.6), що стосуються типових координаційних сфер  $[AlO_4]$  та  $[AlO_6]$ , дає шукані величини параметрів ЗВ для іонної пари  $Al^{3+}/O^{2-}$ :  $r_0 = 1.62$  Å та  $b = 0.42$  Å.

Для іонної пари  $B^{3+}/O^{2-}$  ми виявили можливість встановити *три* калібрувальні точки: (1 в.о.; 1.37 Å), (3/4 в.о.; 1.47 Å) та (2/3 в.о.; 1.51 Å). Перші дві точки відповідають типовим координаційним трикутникам  $[BO_3]$  і тетраедрам  $[BO_4]$  [28, 30]; остання відповідає правильному (в межах експериментальної похибки) координаційному трикутнику  $[OB_3]$ , спостережуваному в структурі фази  $B_2O_3$ -II [31, 32].

Оскільки число калібрувальних точок для іонної пари  $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$  перевищує кількість невідомих параметрів ЗВ, для одержання оптимальних величини  $(r_0; b)$  слід скористатись методом найменших квадратів (МНК). У координатах  $\ln(s_{AX}) - r_{AX}$ , задача уточнення величини  $(r_0; b)$  з використанням МНК зводиться до стандартного алгоритму *лінійної регресії*, включеного в більшість комп'ютерних програм наукової графіки. Рис. 1.2 ілюструє результати розрахунку параметрів ЗВ іонної пари  $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$  з використанням лінійної регресії. Так, оптимізована пряма лінія  $r_{AX} = r_0 - b \ln(s_{AX})$  характеризується нахилом  $-0.35 \text{ \AA}$  (тобто  $b = 0.35 \text{ \AA}$ ) і відтинає на осі ординат відрізок довжиною  $1.37 \text{ \AA}$  ( $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ ).

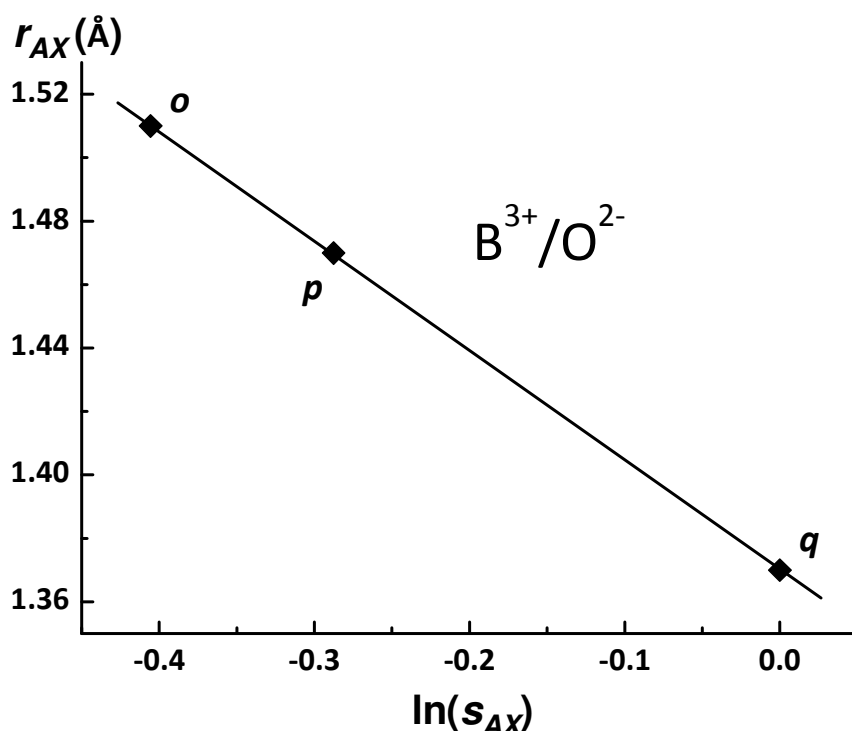


Рис. 1.2. Оптимізована пряма лінія  $r_{AX} = r_0 - b \ln(s_{AX})$  для іонної пари  $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$ . Калібрувальні точки  $o$ ,  $p$  і  $q$  відповідають координаційним сферам  $[\text{OB}_3]$ ,  $[\text{BO}_4]$  і  $[\text{BO}_3]$ . Параметри ЗВ:  $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.35 \text{ \AA}$ .

Як вже зазначалось вище, для іонної пари  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  кореляційна крива  $r_{AX} - s_{AX}$  існує в досить вузьких діапазонах величин  $r_{AX}$  і  $s_{AX}$ , що відповідають винятково координаційним тетраедрам  $[\text{PS}_4]$ . За цих умов одночасне уточнення

обох параметрів ЗВ було методологічно невиправданим через очікувану сильну взаємну кореляцію величин  $r_0$  і  $b$ . З огляду на це, ми вирішили скористатись фіксованим "універсальним" параметром  $b = 0.37 \text{ \AA}$  і провести уточнення лише параметру  $r_0$ .

Оптимізацію параметрів ЗВ ( $r_0$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ) було проведено з використанням репрезентативної вибірки, що включала 32 надійно визначені координаційні тетраедри  $[\text{PS}_4]$ , сформовані іонною парою  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  [33-35]. Величини параметрів ЗВ, встановлені нами для іонної пари  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$ , складають  $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$ . Рис. 1.3 ілюструє розподіл сум ЗВ, одержаних для вищезгаданої вибірки координаційних тетраедрів  $[\text{PS}_4]$  з використанням опублікованих для іонної пари  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  наборів параметрів ЗВ ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [33-35]), ( $r_0 = 2.145 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [12]) та ( $r_0 = 2.11 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [13]).

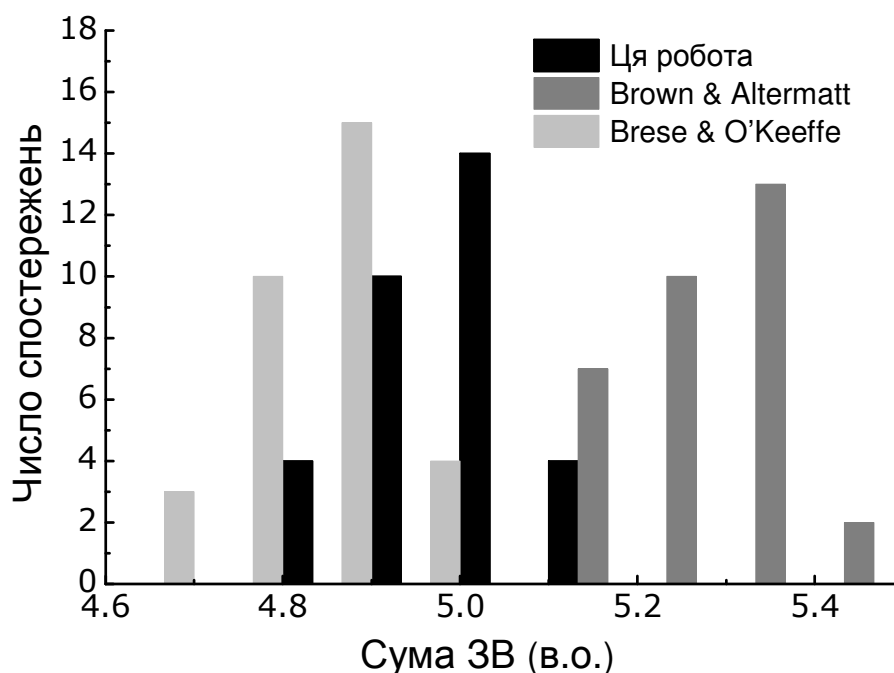


Рис. 1.3. Гістограма розподілу сум ЗВ, розрахованих для репрезентативної вибірки координаційних тетраедрів  $[\text{PS}_4]$  з використанням різних наборів параметрів ЗВ ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [33-35]; "Ця робота"), ( $r_0 = 2.145 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [12]; "Brown & Altermatt") і ( $r_0 = 2.11 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [13]; "Brese & O'Keeffe").

З рис. 1.3 легко бачити суттєво вищу надійність параметрів ЗВ, одержаних для іонної пари  $P^{5+}/S^{2-}$  в нашій роботі: максимум розподілу сум ЗВ, розрахованих з наших параметрів, відповідає очікуваній величині  $\sim 5.0$  в.о., тоді як параметри, одержані для тієї ж іонної пари в роботах [12, 13], дають суттєві відхилення максимумів розподілу сум ЗВ від очікуваної величини.

У числовому вигляді, надійність одержаних нами параметрів ЗВ легко продемонструвати через середні величини сум ЗВ, розраховані для вже згаданої репрезентативної вибірки тетраедрів  $[PS_4]$  з використанням різних наборів  $(r_0; b)$ . Так, середня сума ЗВ, розрахована з використанням нашого набору  $(r_0 = 2.125 \text{ \AA}; b = 0.37 \text{ \AA})$ , складає  $5.01(8)$  в.о.; тоді як середні суми ЗВ, розраховані з наборів  $(r_0 = 2.145 \text{ \AA}; b = 0.37 \text{ \AA}$  [12]) і  $(r_0 = 2.11 \text{ \AA}; b = 0.37 \text{ \AA}$  [13]), складають відповідно  $5.29(8)$  в.о. і  $4.81(7)$  в.о.

#### **1.4. Кристалохімічний аналіз структур корунду (сапфіру) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_3\text{-I}$ , $\text{V}_2\text{O}_3\text{-II}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) з використанням МЗВ**

Основні параметри кристалічних структур фаз  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [36],  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-I}$  [30] і  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-II}$  [31], що були використані нами в кристалохімічному аналізі цих фаз, наведені в таблиці 1.1. Короткий опис вищезгаданих структур дано нижче в цьому розділі, а їх більш детальний опис – у відповідних розділах.

Сапфір (корунд)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  кристалізується в тригональній (ромбоєдричній) просторовій групі (ПГ)  $R\text{-}\bar{3}c$  [36]. Його кристалічну структуру можна представити як каркас, утворений координаційними октаедрами  $[\text{AlO}_6]$  (рис. 1.4). Кожен атом Алюмінію структури сапфіру утворює два типи (коротші і довші) зв'язків: три відстані  $\text{Al-O}$  складають  $1.855 \text{ \AA}$  і три –  $1.971 \text{ \AA}$ . Відповідно, кожен атом Оксигену оточений чотирма атомами Алюмінію: по два на відстанях  $1.855 \text{ \AA}$  і  $1.971 \text{ \AA}$ .

Використовуючи параметри  $b = 0.42 \text{ \AA}$  та  $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$  [37], проаналізовано суми ЗВ для атомів структури корунду. Як видно з таблиці 1.2, відхилення сум

ЗВ від ідеальних величин ступенів окиснення (3 для Al і 2 для O) менші від 1% і лежать у межах експериментальної похибки рентгеноструктурного дослідження, котра складає ~3% [13]. Близькі до ідеальних величин суми ЗВ атомів у структурі корунду [36] вказують на очікувану стабільність цієї кристалічної структури, що, безумовно, відповідає дійсності.

Таблиця 1.1. Структурні параметри  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36], В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I [30] і В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II [31].

$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; ПГ – $R\bar{3}c$ ; параметри ґратки: $a = 4.7589(4) \text{ \AA}$ , $c = 12.9919(3) \text{ \AA}$ ; число формульних одиниць в елементарній комірці $Z = 6$				
Атом	Позиція	Координати		
		$x$	$y$	$z$
Al	12c	0	0	0.35217(2)
O	18e	0.30618(8)	0	1/4
В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -I; ПГ – $P3_121$ ; параметри ґратки: $a = 4.3358 \text{ \AA}$ , $c = 8.3397 \text{ \AA}$ ; $Z = 3$				
B	6c	0.3954(19)	0.2299(23)	0.2244(9)
O1	6c	0.6009(12)	0.1477(10)	0.1282(5)
O2	3a	0.1607(14)	0	1/3
В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -II; ПГ – $Ccm2_1$ ; параметри ґратки: $a = 4.613(1) \text{ \AA}$ , $b = 7.803(2) \text{ \AA}$ , $c = 4.129(1) \text{ \AA}$ ; $Z = 4$				
B	8b	0.1606(4)	0.1646(3)	0.4335(9)
O1	4a	0.2475(3)	0	1/2
O2	8b	0.3698(3)	0.2911(1)	0.5802(8)

Структура тригональної (ПГ –  $P3_121$ ) фази В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I [30] формується нескінченним тривимірним каркасом, утвореним з координаційних трикутників [BO<sub>3</sub>] (рис. 1.5): кожен атом Бору оточений трьома атомами Оксигену, котрі, у свою чергу, координуються двома атомами Бору.

Структура орторомбічної (ПГ –  $Ccm2_1$ ) фази В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II [31] характеризується складним тривимірним каркасом, утвореним з координаційних тетраедрів [BO<sub>4</sub>] (рис. 1.6). При цьому атоми Оксигену одного сорту (O1) координуються двома атомами Бору, а іншого (O2) – трьома.

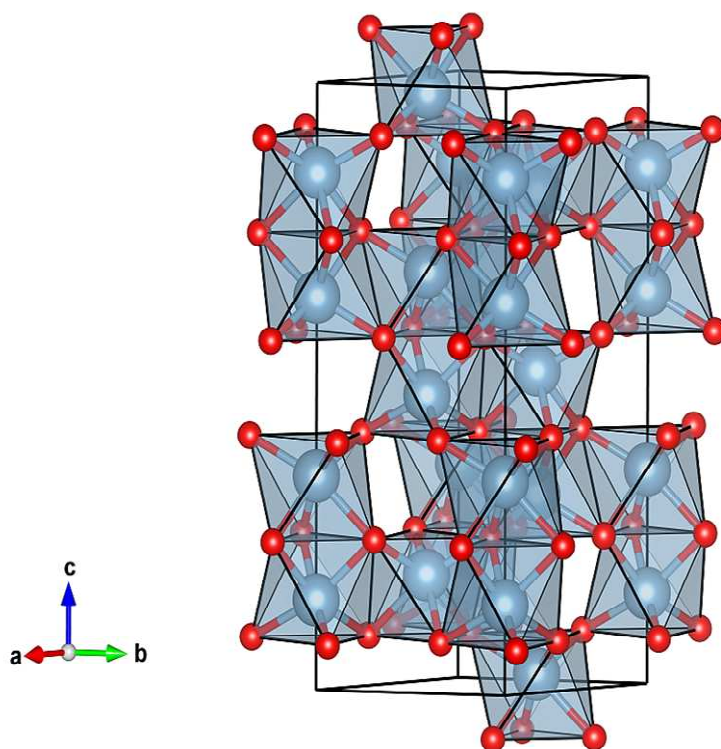


Рис. 1.4. Кристалічна структура сапфіру (корунду)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Таблиця 1.2. Аналіз сум ЗВ для атомів Алюмінію та Оксигену у структурі сапфіру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Центральний атом	Ліганд		Сума ЗВ $\Sigma s_{AX}$
Al	O ( $\times 3$ )	O' ( $\times 3$ )	
	$r_{AX} = 1.855 \text{ \AA} (\times 3)$	$r_{AX} = 1.971 \text{ \AA} (\times 3)$	
	$s_{AX} = \underline{0.571} \text{ в.о.} (\times 3)$	$s_{AX} = \underline{0.434} \text{ в.о.} (\times 3)$	<u>3.015</u> в.о. (+0.5%)
O	Al ( $\times 2$ )	Al' ( $\times 2$ )	
	$r_{AX} = 1.855 \text{ \AA} (\times 2)$	$r_{AX} = 1.971 \text{ \AA} (\times 2)$	
	$s_{AX} = \underline{0.571} \text{ в.о.} (\times 2)$	$s_{AX} = \underline{0.434} \text{ в.о.} (\times 2)$	<u>2.010</u> в.о. (+0.5%)

З використанням одержаних нами для пари  $\text{V}^{3+}/\text{O}^{2-}$  параметрів ЗВ  $b = 0.35 \text{ \AA}$  та  $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ , ми проаналізували суми ЗВ для атомів у структурах фаз  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-I}$  і  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-II}$  (таблиця 1.3). Як і для вищезгаданої структури сапфіру, суми ЗВ, розраховані для атомів фаз  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-I}$  і  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-II}$ , добре узгоджуються з величинами

відповідних ступенів окиснення (середнє відхилення сум ЗВ від ступенів окиснення знаходиться в межах 3%) і підтверджують стабільність обох кристалічних фаз Бор оксиду  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

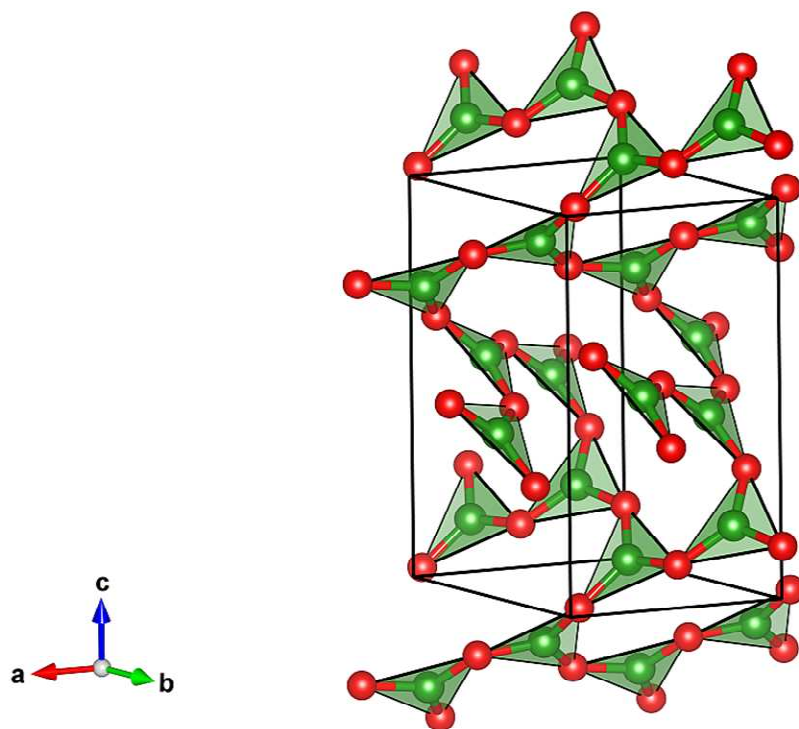


Рис. 1.5. Кристалічна структура фази  $\text{V}_2\text{O}_3$ -I.

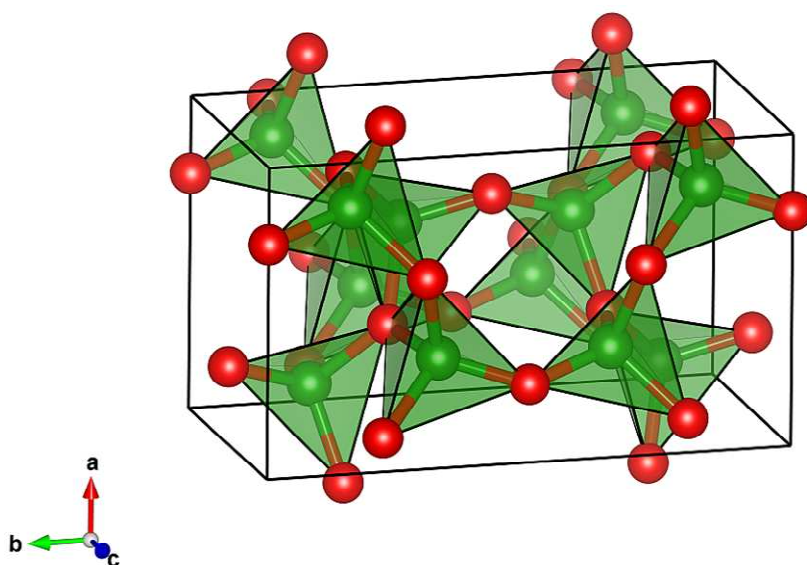


Рис. 1.6. Кристалічна структура фази  $\text{V}_2\text{O}_3$ -II.

Таблиця 1.3. Суми ЗВ, розраховані для атомів Бору та Оксигену у структурах фаз  $B_2O_3$ -I [30] і  $B_2O_3$ -II [31].

Центральний атом	Ліганд		Сума ЗВ $\Sigma s_{AX}$
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -I			
B	O1	O2	
	$r_{AX} = 1.372 \text{ \AA}$	$r_{AX} = 1.357 \text{ \AA}$	
	$s_{AX} = \underline{0.994}$ в.о.	$s_{AX} = \underline{1.038}$ в.о.	
	O1'		
	$r_{AX} = 1.375 \text{ \AA}$		
	$s_{AX} = \underline{0.986}$ в.о.		<u>3.018</u> в.о. (+0.6%)
O1	B	B'	
	$r_{AX} = 1.372 \text{ \AA}$	$r_{AX} = 1.375 \text{ \AA}$	
	$s_{AX} = \underline{0.994}$ в.о.	$s_{AX} = \underline{0.986}$ в.о.	<u>1.980</u> в.о. (−1.0%)
O2	B (×2)		
	$r_{AX} = 1.357 \text{ \AA} (\times 2)$		
	$s_{AX} = \underline{1.038}$ в.о. (×2)		<u>2.076</u> в.о. (+3.8%)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -II			
B	O1	O2	
	$r_{AX} = 1.373 \text{ \AA}$	$r_{AX} = 1.506 \text{ \AA}$	
	$s_{AX} = \underline{0.991}$ в.о.	$s_{AX} = \underline{0.678}$ в.о.	
		O2'	
		$r_{AX} = 1.507 \text{ \AA}$	
		$s_{AX} = \underline{0.676}$ в.о.	
		O2''	
		$r_{AX} = 1.512 \text{ \AA}$	
		$s_{AX} = \underline{0.667}$ в.о.	<u>3.012</u> в.о. (+0.4%)
O1	B (×2)		
	$r_{AX} = 1.373 \text{ \AA} (\times 2)$		
	$s_{AX} = \underline{0.991}$ в.о. (×2)		<u>1.982</u> в.о. (−0.9%)
O2	B	B'	
	$r_{AX} = 1.506 \text{ \AA}$	$r_{AX} = 1.507 \text{ \AA}$	
	$s_{AX} = \underline{0.678}$ в.о.	$s_{AX} = \underline{0.676}$ в.о.	
		B''	
		$r_{AX} = 1.512 \text{ \AA}$	
		$s_{AX} = \underline{0.667}$ в.о.	<u>2.021</u> в.о. (+1.1%)



На відміну від бінарних оксидів  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [36],  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-I}$  [30] і  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-II}$  [31], фази  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), котрі належать до структурного сімейства аргіродитів [38, 39], характеризуються наявністю низки атомних позицій з частковим заповненням [39-40], що робить застосування МЗВ до цих доволі складних структур проблематичним [2]. Більш детальний розгляд і опис структур  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) наведено у Розділі 3, присвяченому цим аргіродитним суперіонікам. Тут же ми обмежимося лише зауваженням, що *всі* без винятку структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) містять координаційні тетраедри  $[\text{PS}_4]$  зі 100%-м заповненням позицій атомів Фосфору і Сульфуру, що дозволяє (до певної міри) оцінити надійність опублікованих в літературі відповідних структурних даних в рамках МЗВ. Як приклад, розміщення координаційних тетраедрів у елементарній комірці кубічної фази  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [40] зображено на рис. 1.7 (інші атоми  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  не зображені).

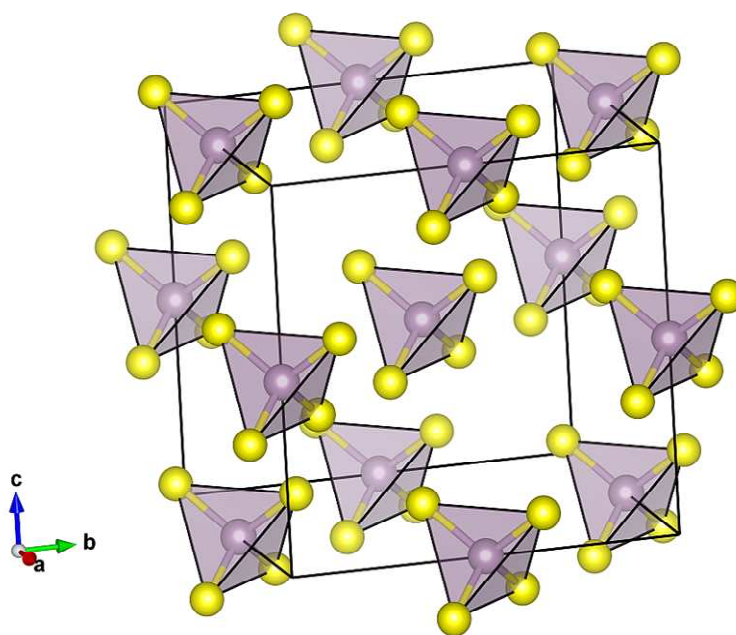


Рис. 1.7. Розміщення координаційних тетраедрів в елементарній комірці кубічної фази  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [40].

З використанням параметрів  $b = 0.37 \text{ \AA}$  та  $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ , одержаних нами для іонної пари  $P^{5+}/S^{2-}$  [33-35], були розраховані суми ЗВ для атомів Фосфору в опублікованих кубічних структурах  $Cu_6PS_5X$  ( $X - Cl, Br, I$ ), досліджених при кімнатній температурі [39-41] (таблиця 1.4). Як видно з таблиці, розраховані для атомів Фосфору суми ЗВ є близькими до теоретичного значення 5, що підтверджує задовільну якість опублікованих структурних моделей сполук  $Cu_6PS_5X$  ( $X - Cl, Br, I$ ). Втім, слід особливо наголосити, що розрахунок сум ЗВ для атомів Фосфору у структурах аргіродитів  $Cu_6PS_5X$  ( $X - Cl, Br, I$ ) є лише *орієнтовним* показником надійності цих складних структур, і тому висновки щодо надійності конкретної структурної моделі бажано підкріплювати кількома незалежними методами.

Таблиця 1.4. Суми ЗВ, розраховані для атомів Фосфору в кубічних структурах  $Cu_6PS_5X$  ( $X - Cl, Br, I$ ) [39-41], досліджених при кімнатних температурах (нумерація атомів відповідає оригінальним опублікованим даним).

Центральний атом	Ліганд	Сума ЗВ $\Sigma s_{AX}$
<b><math>Cu_6PS_5Cl</math> [41]</b>		
P	S2 ( $\times 4$ )	
	$r_{AX} = 2.051 \text{ \AA}$ ( $\times 4$ )	
	$s_{AX} = \underline{1.221}$ в.о. ( $\times 4$ )	<u>4.884</u> в.о. (–2.3%)
<b><math>Cu_6PS_5Br</math> [40]</b>		
P1	S3 ( $\times 4$ )	
	$r_{AX} = 2.049 \text{ \AA}$ ( $\times 4$ )	
	$s_{AX} = \underline{1.228}$ в.о. ( $\times 4$ )	<u>4.912</u> в.о. (–1.8%)
<b><math>Cu_6PS_5I</math> [39]</b>		
P	S1 ( $\times 4$ )	
	$r_{AX} = 2.057 \text{ \AA}$ ( $\times 4$ )	
	$s_{AX} = \underline{1.202}$ в.о. ( $\times 4$ )	<u>4.808</u> в.о. (–3.8%)

### 1.5. Прогнозування пірохлорних структур в рамках МЗВ

Неорганічні сполуки, що належать до структурного сімейства пірохлору, демонструють широкий спектр фізичних і хімічних властивостей і знайшли практичне застосування в сучасній техніці як каталізатори, акустооптичні матеріали, люмінесцентні матеріали, феромагнетики, твердотільні іонні провідники тощо [26, 27].

Структура ідеального (стехіометричного і впорядкованого) пірохлору [26, 27] характеризується кубічною просторовою групою  $Fd-3m$  (No.227) та стехіометрією  $A_2B_2X_6Y$ , де  $A$  – крупний катіон низької валентності,  $B$  – менший за розмірами катіон високої валентності, здатний утворювати координаційні октаедри  $[BX_6]$  з аніоном  $X$ . Зазвичай в ролі аніона  $X$  виступає  $O^{2-}$ , тоді як аніоном  $Y$  може бути  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  чи  $F^-$ . Число формульних одиниць  $A_2B_2X_6Y$  в елементарній комірці пірохлору рівне восьми ( $Z = 8$ ).

Існує кілька різних способів вибору початку координат для представлення структури ідеального пірохлору [27]. У таблиці 1.5 показані два найпоширеніші способи представлення координат атомів структурного типу ідеального пірохлору, в яких початок координат збігається з атомом  $B$  (т.з. представлення  $B_0$ ) чи атомом  $A$  (представлення  $A_0$ ). У цій роботі ми постійно використовували представлення  $B_0$ ; однак вільну координату  $x$  представлення  $A_0$  можна легко одержати за формулою  $x(A_0) = \frac{3}{4} - x(B_0)$ , де  $x(A_0)$  і  $x(B_0)$  – вільні координати  $x$  відповідних представлень.

Структуру ідеального пірохлору формують два взаємопроникні каркаси  $\{BX_3\}$  (чи  $\{B_2X_6\}$ ) і  $\{A_2Y\}$  (рис. 1.8). Кожен поліедр  $[BX_6]$  з'єднується вершинами з шістьма сусідніми поліедрами цього ж типу, утворюючи тривимірний каркас  $\{BX_3\}$ . Поліедри  $[BX_6]$  у загальному випадку є тригональними антипризмами, тобто тригонально деформованими октаедрами, однак при вільній координаті  $x = 0.3125$  октаедри  $[BX_6]$  стають правильними; при  $x=1/4=0.25$  атоми  $B$  та  $X$  утворюють правильні координаційні куби  $[BX_8]$ . Атоми  $Y$  не належать до координаційного оточення атомів  $B$ ; з чотирма сусідніми

атомами А вони формують координаційні тетраедри  $[YA_4]$ , котрі, з'єднуючись вершинами між собою, утворюють каркас  $\{A_2Y\}$ .

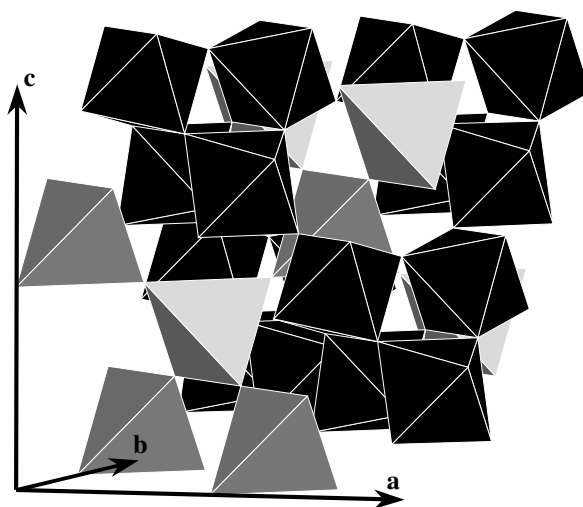


Рис. 1.8. Структура ідеального пірохлору: каркас  $\{BX_3\}$  (октаедри чорного кольору) і  $\{A_2Y\}$  (тетраедри сірого кольору).

Розширену інформацію щодо пірохлорних структур можна знайти в оглядовій статті [27] і у відповідному розділі 2 цієї роботи.

Як вже зазначалось вище (розділ 1.1), структури пірохлорів є зазвичай стійкими, характеризуються лише двома важливими структурними параметрами (параметром ґратки  $a$  та вільною координатою атома  $X$ ), і через це надійність опублікованих для пірохлорів структурних даних, як правило, не викликає сумніву. Враховуючи структурні особливості пірохлорних фаз, їхню велику кількість і хімічну різноманітність, ми не стали проводити їх вичерпний кристалохімічний аналіз у рамках МЗВ; натомість, на базі МЗВ ми розробили дві схеми для прогнозування стехіометричних оксидних пірохлорних структур з прийнятною точністю. Розроблені нами схеми можуть бути корисними при порошкових структурних дослідженнях пірохлорних фаз – коли початкова структурна модель повинна бути максимально наближеною до реальної (у протилежному випадку метод найменших квадратів при уточненні структури може бути неефективним) [42].

Таблиця 1.5. Позиції і координати атомів структури ідеального пірохлору у двох найпоширеніших представленнях ( $A_0$  і  $B_0$ )

Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	Представлення*
A	16d	1/2	1/2	1/2	$B_0$
	16c	0	0	0	$A_0$
B	16c	0	0	0	$B_0$
	16d	1/2	1/2	1/2	$A_0$
X	48f	$x(B_0)$	1/8	1/8	$B_0$
	48f	$x(A_0)$	1/8	1/8	$A_0$
Y	8b	3/8	3/8	3/8	$B_0$
	8a	1/8	1/8	1/8	$A_0$
* $A_0$ – початок координат (0;0;0) збігається з атомом A; $B_0$ – початок координат (0;0;0) збігається з атомом B; $x(A_0) = \frac{3}{4} - x(B_0)$ .					

У пірохлорних структурах всі шість відстаней B–X і всі чотири відстані Y–A рівні між собою, і через це прогнозовані валентності цих зв'язків,  $s_{BX}$  і  $s_{YA}$ , легко розраховуються як  $V_B/6$  і  $V_Y/4$  відповідно (де  $V_B$  і  $V_Y$  – числові значення валентності атомів B і Y). Розрахувавши значення ЗВ, котрі відповідають хімічним зв'язкам B–X і Y–A ( $s_{BX}$  і  $s_{YA}$ ), за формулою (1.4) можна одержати відповідні прогнозовані міжатомні відстані  $r_{BX}$  і  $r_{YA}$ . Єдиною умовою успішного розрахунку міжатомних відстаней  $r_{BX}$  і  $r_{YA}$  за формулою (1.4) є *надійність* параметрів  $r_0$  та  $b$  [тобто якісна апроксимація конкретної кривої "ЗВ – довжина зв'язку" за допомогою рівняння (1.2) з параметрами  $r_0$  та  $b$ ], одержаних для відповідної пари "катион/аніон" [17].

Використовуючи відомі формули, що представляють міжатомні відстані у пірохлорних структурах у вигляді функції параметру ґратки  $a$  й координатного параметру  $x(A_0)$  [43], і застосувавши формулу  $x(A_0) = \frac{3}{4} - x(B_0)$ , ми одержали наступні формули для представлення  $B_0$ :

$$r_{YA} = a(3/64)^{1/2} \quad (1.8)$$

$$r_{BX} = a[(x - 1/4)^2 + 1/32]^{1/2}. \quad (1.9)$$

Із цих формул легко вивести формули визначення параметру ґратки  $a$  із відомих чи прогнозованих міжатомних відстаней:

$$a = r_{YA}/(3/64)^{1/2} \quad (1.10)$$

$$a = r_{BX}/[(x - 1/4)^2 + 1/32]^{1/2}. \quad (1.11)$$

Формули (1.10) і (1.11) можна використовувати для попереднього розрахунку прогнозованого параметру ґратки  $a$  пірохлорних структур; однак, на відміну від формули (1.10), у формулу (1.11) входить координатний параметр  $x$ , котрий не є постійною чи наперед відомою величиною. На нашу думку, для попередньої оцінки параметру ґратки  $a$  за допомогою формули (1.11) найзручніше використовувати величину  $x = 0.3125$ , при якій октаедри  $[BX_6]$  є *правильними* й найбільш стійкими в енергетичному відношенні. Приймавши у формулі (1.11)  $x = 0.3125$ , і спростивши формули (1.10) і (1.11), одержуємо зручні робочі формули для розрахунку параметру ґратки  $a$  пірохлорних структур з очікуваних (на основі МЗВ) міжатомних відстаней:

$$a = 4.6188r_{YA} \quad (1.12)$$

$$a = 5.3333r_{BX}. \quad (1.13)$$

В *ідеальному* випадку, розраховані з (1.12) і (1.13) величини параметру ґратки  $a$  повинні бути рівними, однак в реальних пірохлорних структурах параметр ґратки  $a$  є, вочевидь, свого роду "компромісом" між двома типами зв'язків (В–Х і Y–А) і двома відповідними каркасами ( $\{BX_3\}$  і  $\{A_2Y\}$ ). Саме тому нам видається більш коректним у методологічному сенсі оцінювати вищезгаданий параметр  $a$  як *середнє* значення, одержане з формул (1.12) і (1.13).

За відсутності літературних даних, розрахована з рівнянь (1.4), (1.12) і (1.13) величина параметру ґратки  $a$  гіпотетичної/очікуваної пірохлорної структури може слугувати інструментом рентгенографічної *ідентифікації* відповідної фази [44]. Ідентифікувавши пірохлорну фазу на експериментальній порошкограмі, і розрахувавши з цієї порошкограми *експериментальну* величину параметру ґратки  $a$ , можна спрогнозувати й координатний параметр  $x$  досліджуваної фази, використовуючи розраховану з формули (1.4) міжатомну відстань  $r_{BX}$  і формулу (1.14), виведену для представлення  $B_0$  [27, 43].

$$x = 1/4 + [(r_{BX}/a)^2 - 1/32]^{1/2} \quad (1.14)$$

Для уточнення структури пірохлорної фази методом порошку, одержану з формули (1.14) координату  $x$  атома  $X$  і експериментально визначену величину параметру ґратки  $a$  слід вводити у початкову структурну модель; подальше ж уточнення структури пірохлорної фази методом порошку слід проводити із використанням і врахуванням наявних в літературі методичних рекомендацій [42].

Проілюструймо можливості розробленої нами методики прогнозування пірохлорних структур на прикладі структури тернарного оксиду  $Hg_2Sb_2O_7$  або  $Hg_2Sb_2O_6O'$  [ $a = 10.3525(5)$  Å;  $x = 0.323(2)$ ; міжатомні відстані:  $r_{HgO'} = 2.2414(1)$  Å;  $r_{SbO} = 1.980(8)$  Å] [18]. Структура  $Hg_2Sb_2O_7$  є зручним ілюстративним матеріалом, оскільки надійність параметрів ЗВ для пар іонів  $Hg^{2+}/O^{2-}$  ( $r_0 = 1.942$  Å;  $b = 0.37$  Å) і  $Sb^{5+}/O^{2-}$  ( $r_0 = 1.908$  Å;  $b = 0.409$  Å) була доведена й не викликає сумніву [18, 19].

Розраховані за формулою (1.4) і з використанням вищезгаданих параметрів ЗВ очікувані міжатомні відстані  $O'-Hg$  і  $Sb-O$  складають  $2.2285$  Å і  $1.9826$  Å відповідно. Із цих величин за формулами (1.12) і (1.13) одержано прогнозовані величини параметру ґратки  $a$  ( $10.2930$  Å і  $10.5738$  Å відповідно), середнє значення яких складає  $10.4334$  Å і відрізняється від експериментальної величини  $10.3525$  на  $\sim 0.8\%$ . Для сучасних кристалографічних досліджень

похибка у  $\sim 0.8\%$  є, безумовно, суттєвою, однак для успішного здійснення РФА ця похибка є цілком прийнятною.

З використанням експериментальної величини параметру ґратки  $a$  ( $10.3525 \text{ \AA}$ ) і розрахованої за формулою (1.4) міжатомної відстані Sb–O ( $1.9826 \text{ \AA}$ ), за формулою (1.14) одержано прогнозований координатний параметр  $x$  ( $0.324$ ), котрий відрізняється від експериментальної величини параметру  $x$  ( $0.323$ ) на  $\sim 0.3\%$  і знаходиться в межах стандартної похибки.

Альтернативною до вищеописаної розрахункової схеми може слугувати схема, що базується на застосуванні так званої DLS (distance least-squares) процедури [45, 46] тобто оптимізації структурних параметрів до очікуваних (приписаних) міжатомних відстаней [47].

Слід відмітити, що структурні особливості пірохлорних фаз дозволяють легко розрахувати *ідеальні* (очікувані в рамках МЗВ [2, 3]) величини ЗВ для кожного зв'язку між катіоном і аніоном у відповідній структурі. Так, пірохлорні структури  $A_2B_2X_6Y$  характеризуються координаційними сферами 4-х типів ( $[BX_6]$ ,  $[YA_4]$ ,  $[AX_6Y_2]$  і  $[XA_2B_2]$ ) і лише трьома унікальними типами зв'язку катіон–аніон (A–X, A–Y і B–X). Застосувавши рівняння (1.1) до кожного з центральних атомів вищезгаданих координаційних сфер, одержуємо систему 4-х рівнянь ( $6s_{BX} = V_B$ ;  $4s_{AY} = V_Y$ ;  $2s_{AX} + 2s_{BX} = V_X$ ;  $6s_{AX} + 2s_{AY} = V_A$ ) з трьома невідомими ( $s_{AX}$ ,  $s_{AY}$  і  $s_{BX}$ ), що легко розв'язується. Таблиця 1.6 містить розраховані очікувані величини ЗВ ( $s$ ) для двох можливих типів ідеальних оксидних пірохлорів  $A_2B_2O_6O'$  – тобто для типу  $A^{II}B^V$  (що поєднує двовалентний катіон A і п'ятивалентний катіон B) і для типу  $A^{III}B^{IV}$  (де катіони A і B є, відповідно, трьохвалентними і чотирьохвалентними). З цих величин ЗВ, із застосуванням формули (1.4) і відповідних наборів *надійних* параметрів ( $r_0, b$ ), для кожного конкретного типу зв'язку катіон–аніон можна розрахувати очікувану міжатомну відстань у пірохлорній фазі.



Таблиця 1.6. Величини ЗВ ( $s$ ), розраховані для різних типів хімічного зв'язку в ідеальних оксидних пірохлорних структурах  $A_2B_2O_6O'$ , і відповідні вагові коефіцієнти ( $w_i$ ), рекомендовані для цих типів зв'язку в процедурі DLS [47]

Тип зв'язку	$A^{II}B^V$ пірохлори		$A^{III}B^{IV}$ пірохлори	
	$s$ (в.о.)	$w$	$s$ (в.о.)	$w$
A–O	1/6	0.1	1/3	0.1
A–O'	1/2	0.3	1/2	0.1
B–O	5/6	0.3	2/3	0.2

Таблиця 1.7. Експериментальні (exp.) і передбачені згідно запропонованої процедури DLS (pred.) параметри ґратки  $a$  і вільні координати  $x$  ідеальних оксидних пірохлорних структур  $A_2B_2O_6O'$  [47]

Структура	$a(\text{exp.})$ [Å]	$a(\text{pred.})$ [Å]	$x(\text{exp.})$	$x(\text{pred.})$
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	10.293	10.337	0.315	0.328
$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	10.444	10.484	0.321	0.314
$\text{Dy}_2\text{V}_2\text{O}_7$	10.039	10.005	0.329	0.332
$\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	10.352	10.346	0.323	0.322
$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$	9.708	9.700	0.331	0.337
$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	9.413	9.392	0.323	0.323
$\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$	10.672	10.785	0.334	0.340
$\text{Sc}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$	9.597	9.571	0.334	0.342
$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	9.287	9.274	0.319	0.327
$\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$	9.893	9.944	0.325	0.328
$\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	10.372	10.322	0.337	0.343
$\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$	10.014	10.046	0.330	0.330

Процедура DLS полягає у мінімізації величини  $Q$ , що розраховується за рівнянням (1.15), де  $r_i(\text{pred.})$  – передбачена (очікувана) міжатомна відстань  $i$ -го зв'язку,  $r_i(\text{calc.})$  – розрахована (для даної структури) міжатомна відстань  $i$ -го зв'язку,  $w_i$  – ваговий коефіцієнт, приписаний  $i$ -му зв'язку.

$$Q = \sum_n w_i^2 [r_i(\text{pred.}) - r_i(\text{calc.})]^2 \quad (1.15)$$

Головною проблемою при застосуванні процедури DLS є підбір адекватних вагових коефіцієнтів  $w_i$ . У результаті проведення серії розрахунків за допомогою спеціалізованої програми *DLS-76*, нами було визначено оптимальні величини  $w_i$  для обох типів ( $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$  і  $A^{\text{III}}B^{\text{IV}}$ ) ідеальних оксидних пірохлорів (таблиця 1.6).

Таблиця 1.7 ілюструє надійність запропонованої схеми передбачення ідеальних оксидних пірохлорних структур із застосуванням процедури DLS (експериментальні дані взято з роботи [48]). Можна бачити, що розходження між передбаченими й експериментальними структурними параметрами не перевищують 1%. Однак, як це вже відмічалось вище, надійність параметрів  $(r_0; b)$ , що використовуються для розрахунку передбачуваної довжини зв'язку, є ключовою вимогою.

## Висновки до розділу 1

1. За допомогою моделі зв'язкової валентності проведено кристалохімічний аналіз структур суперіоніків  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), сапфіру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , пірохлорів з стехіометрією  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  та двох поліморфних модифікацій борного ангідриду  $\text{B}_2\text{O}_3$ .
2. Розроблено аналітичну схему розрахунку параметрів зв'язкової валентності ( $r_0; b$ ), яку було використано для визначення надійних параметрів зв'язкової валентності для іонних пар  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.42 \text{ \AA}$ ) і  $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ( $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.35 \text{ \AA}$ ). З використанням фіксованої величини  $b = 0.37 \text{ \AA}$ , розраховано надійні параметри ЗВ для іонної пари  $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$  ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ).
3. З використанням одержаних нами параметрів зв'язкової валентності, встановлено, що розглядувані в цій роботі структури  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-I}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$  і  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) є стійкими, а їх структурні моделі встановлено з високою достовірністю.
4. На базі моделі зв'язкової валентності нами розроблено дві розрахункові схеми для прогнозування ідеальних оксидних пірохлорних структур. Порівняння експериментально одержаних пірохлорних структур і розрахованих з використанням запропонованих нами схем може служити додатковим інструментом верифікації стійкості й надійності розглядуваних пірохлорних структур.

## РОЗДІЛ 2. НАДПРОСТОРОВИЙ ОПИС ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСІЇ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ ПІРОХЛОРИХ СТРУКТУР

### 2.1. Симетрія структури кристалів пірохлору типу $A_2B_2X_6Y$

Неорганічні сполуки зі структурою пірохлору характеризуються широким спектром фізичних властивостей і представлені в сучасному матеріалознавстві цілою низкою різноманітних матеріалів – від електронних ізоляторів  $La_2Zr_2O_7$ , іонних провідників  $Gd_{1.9}Ca_{0.1}Ti_2O_{6.9}$ , металічних провідників  $Bi_2Ru_2O_{7-y}$  змішаної іонної та електронної провідності до спінових скло-систем  $Dy_2Ti_2O_7$  та надпровідних матеріалів  $Cd_2Re_2O_7$  та  $Cd_2Nb_2O_7$  [26, 27, 49].

Нагадаємо (розділ 1.5), структура ідеального пірохлору [26, 27] характеризується кубічною просторовою групою  $Fd-3m$  (No.227) та стехіометрією  $A_2B_2X_6Y$ . Більш загально кристалічна структура пірохлору описується матеріалами типу  $A_2B_2O_6$  та  $A_2B_2O_7$  (де А і В, як правило, рідкоземельні та перехідні метали; наприклад, сполука  $Y_2Ti_2O_7$  [18, 26, 27, 50-52], що є похідними структури простого флюориту (де А і В – катіони, що впорядковані вздовж осі  $\langle 110 \rangle$ , а додаткова вакансія аніона знаходиться в тетраедричних міжвузлях між сусідніми катіонами В) (рис.2.1-2.3).

Як зазначалося в розділі 1.5, існує кілька способів вибору початку координат для представлення структури ідеального пірохлору. Два найпоширеніших представлено у таблиці 1.5. Нижче, у таблиці 2.1, наведено всі чотири способи [27, 51].

Для зручності розрахунків у подальшій роботі використано представлення структури пірохлору з початком координат, що збігається з атомом Y, або ж представлення  $Y_0$  (таблиця 2.2).

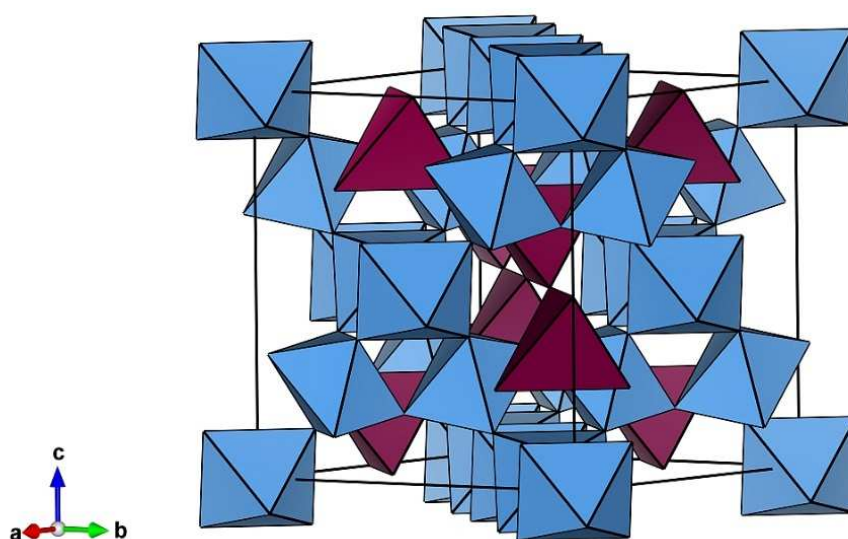


Рис. 2.1. Структура пірохлору  $A_2B_2O_6O'$  [18, 26, 27, 50-52]. Представлені сині  $[BO_6]$  октаедри та бордові  $[O'A_4]$  тетраедри. Кристалічна структура  $In_2Mn_2O_7$  ( $A=In$ ,  $B=Mn$ ) використовується в якості прикладу даного типу структур.

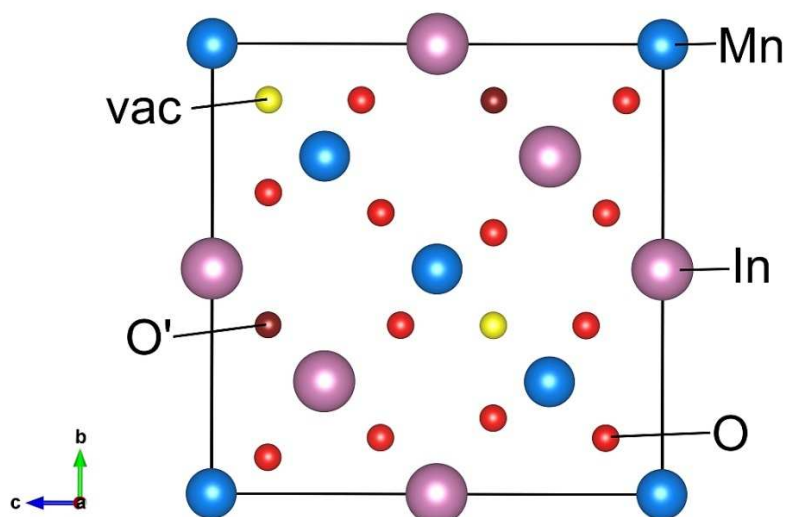


Рис.2.2. Проекції атомів O, O' та упаковка вакансій на верхній частині КПК ( $A=In$ ,  $B=Mn$ ) шару, що зображає структуру пірохлору як варіант флюоритної структури з кисневими вакансіями ( $A_2$ ,  $B_2$ ) ( $vac$ ,  $O_6$ ,  $O'$ ). Дана проекція ідеально вирівняна вздовж осі  $[100]$  і дозволяє бачити зміщення O із високосиметричного положення.

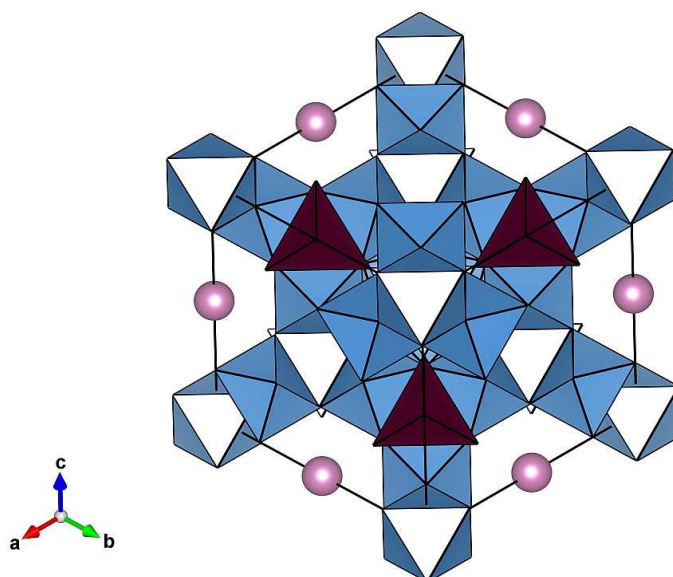


Рис.2.3. Проекція комірки по нормалі до діагоналі пірохлору  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Таблиця 2.1. Порівняння позицій атомів структури ідеального пірохлору при чотирьох можливих способах вибору початку координат.

Іони	Початок координат іонних позицій			
16A	16(c)	16(d)	16(c)	16(d)
16B	16(d)	16(c)	16(d)	16(c)
48X	48(f)	48(f)	48(f)	48(f)
8Y	8(a)	8(b)	8(a)	8(b)
$x$ для правильних октаєдрів $[\text{BX}_6]$	0.4375	0.3125	0.3125	0.1875
$x$ для правильних кубів $[\text{AX}_8]$	0.375	0.375	0.250	0.250

Таблиця 2.2. Позиції атомів і правильні системи точок (ПСТ) структури ідеального пірохлору у представленні  $Y_0$  [44, 53, 54].

Атом	ПСТ	Симетрія позиції	$x$	$y$	$z$
A	16c	$-3m$ ( $D_{3d}$ )	1/8	1/8	1/8
B	16d	$-3m$ ( $D_{3d}$ )	5/8	5/8	5/8
X	48f	$2mm$ ( $C_{2v}$ )	$x$	0	0
Y	8a	$-43m$ ( $T_d$ )	0	0	0

Проаналізувавши на кристалічну стійкість структури пірохлорів (розділ 1.5) проведемо розрахунок дисперсійних залежностей фононів цих структур в концепції надпросторової симетрії (що буде наведено нижче), яка використовувалась для побудови їх (3+d)-мірних моделей, базуючись на метриці протокристала, що ускладнювалася збудженнями різного типу. На першому етапі визначалося масове збурення, яке забезпечує адекватний розподіл масових характеристик, а утворене силове поле міжатомної взаємодії, при цьому, задавалося залежним тільки від віддалі –  $r_0$ .

Опис моделей  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  зводився до побудови сукупностей векторів модуляції, визначення масових модуляційних функцій

$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^s \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)}$  та формування узагальненої динамічної матриці

$|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$ , як суперпозиції динамічних матриць одноатомних структур, а власні

значення дисперсійних залежностей одночастинкових збурень отримані на високосиметричних напрямках зони Бріллюена.

## 2.2. 3d-мірний опис та динаміка просторової ґратки пірохлорів типу $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

Розглянемо сполуку  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Як зазначалося вище, кристалічна структура сполуки  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (чи  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_6\text{O}'$ ) належить до відомого кубічного структурного типу пірохлору. Число формульних одиниць  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  в елементарній комірці рівно восьми ( $Z=8$ ). Параметр ґратки структури  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  складає  $a=9.727(1) \text{ \AA}$  (с). Симетрія позиції атомів In та Mn у структурі  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  –  $D_{3d}$ , атомів O –  $C_{2v}$ , атомів O' –  $T_d$  [47, 55]. Кристалічна ґратка  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  може розглядатися як така, що містить велику кількість незаповнених кристалографічних позицій. Вказана специфіка структури дозволяє ефективно враховувати цю особливість в концепції надпросторової симетрії.

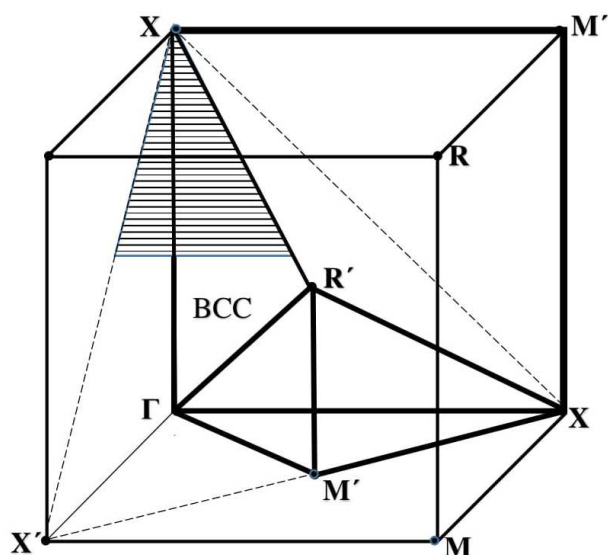


Рис.2.4. Зона Бріллюена для ОЦК (BCC) ґратки.

Дійсно, розглядаючи  $(3+3)$  – мірний базис на основі ОЦК ґратки, для допоміжної профази, як  $(8a \times 8a \times 0)$  надґратку для опису реальної структури кристалів [56]. Зона Бріллюена ОЦК ґратки зображена на рис. 2.4; зв'язок між зонами Бріллюена різних ґраток кубічної сингонії показаний на рис. 2.5-2.6.

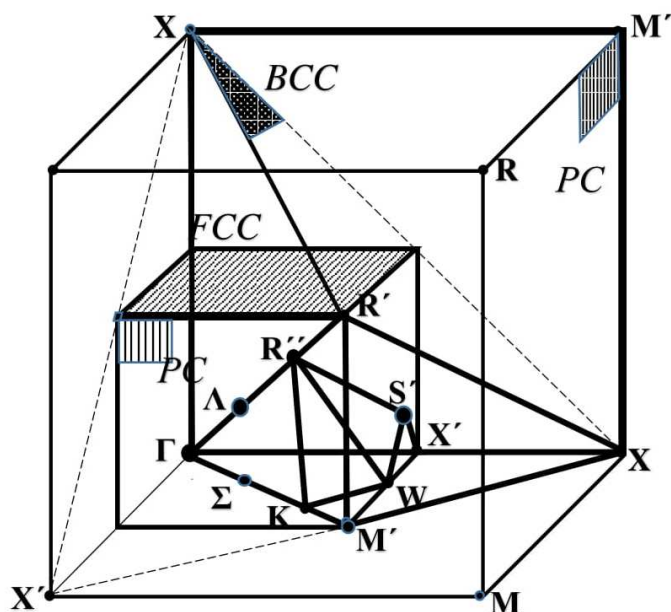


Рис. 2.5. Зв'язок між зонами Бріллюена ГЦК і ОЦК ґраток [позначки  $PC$ ,  $BCC$  і  $FCC$  відповідають примітивній кубічній (ПК), ОЦК і ГЦК ґраткам].



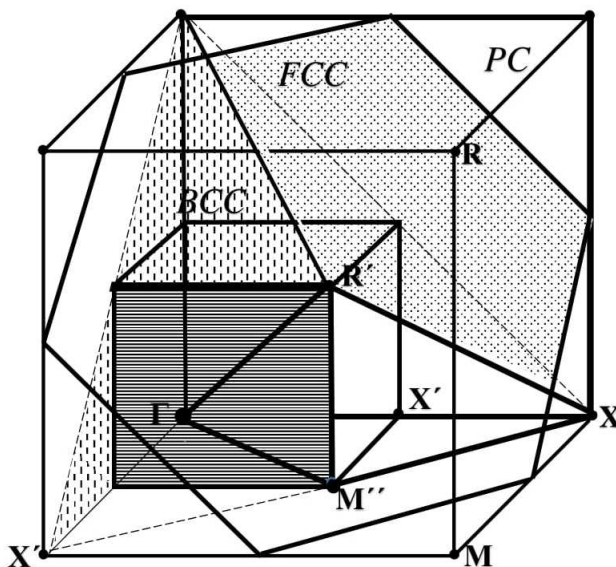


Рис. 2.6. Зв'язок зон Бріллюена для ПК, ГЦК та ОЦК ґраток [позначки *PC*, *BCC* і *FCC* відповідають примітивній кубічній (ПК), ОЦК і ГЦК ґраткам].

Розгляд складних кристалів кубічної сингонії в концепції надпросторової симетрії дозволяє провести їхнє об'єднання в сімейства, що мають один порядок  $s$  природної надґратки ( $sa \times sa \times sa$ ) і проводити з єдиної точки зору опис фізичних властивостей кристалів цих сімейств [57].

Виходимо із літературних даних [58-61], приймаючи, що структура ідеального пірохлору характеризується кубічною просторовою групою  $Fd-3m$  (No.227) і стехіометрією  $A_2B_2X_6Y$  (таблиця 2.1), та що при вільній координаті  $x=5/16=0.3125$  октаедри  $[BX_6]$  стають *правильними*. Використаємо її для переходу до надпросторового опису структури пірохлору, а саме, вибравши її в якості базового вектора ґратки протокристалу. Тоді цей базис може бути вибраний як ПКР, а ґратка Браве реальної структури може розглядатися як  $(16a \times 16a \times 16a)$ , об'єм якої рівний  $4096a^3$ .

Елементарна комірка пірохлору тоді описується базисом ГЦК, об'єм якої у 4 рази менший і визначений як  $(8a \times 8a \times 8a)$ . Кількість позицій у елементарній комірці ГЦК для  $A_2B_2X_6Y$  структури охоплює 1024 можливих позиції.

Базуючись на просторовій групі  $Fd-3m$  (No.227), використовуючи інтернаціональні таблиці симетрії, та вводячи всі позиції атомів із таблиці 2.1, отримуємо перелік всіх (заповнених та вакантних) позицій атомів структури, а саме, стартуючи із векторів ПКР  $(a,0,0)$ ,  $(0,a,0)$ ,  $(0,0,a)$ , діючи на них елементами симетрії просторової групи  $Fd-3m$ , дійшовши до ГЦК із базисом  $(8a,8a,0)$ ,  $(8a,0,8a)$ ,  $(0,8a,8a)$ , об'єм якої рівний  $1024a^3$ , отримаємо повну сукупність 1024 позицій протокристалу.

Просторова група  $Fd-3m$  містить наступні позиції із відповідною мультиплікацією:  $[000](1)$ ,  $[1/2,1/2,1/2](1)$ ,  $[1/8,1/8,1/8](2)$ ,  $[0,1/8,1/8](2)$ ,  $[x,0,0](6)$ ,  $[x,x,x](8)$ ,  $[x,1/4,1/4](12)$ ,  $[0,x,x](12)$ ,  $[1/2,x,x](12)$ ,  $[0,y,z](24)$ ,  $[x,x,z](24)$ ,  $[x,y,z](48)$ , де координати  $x, y, z$  – кратні  $1/16$ . Всі ці 1024 позиції розбиваються на 55 орбіт. Всі вони наведені у таблиці 2.3.

Для побудови повної множини хвильових векторів стартуємо від базових векторів оберненої ґратки  $(-\pi/8a, \pi/8a, \pi/8a)$ ,  $(\pi/8a, -\pi/8a, \pi/8a)$ ,  $(\pi/8a, \pi/8a, -\pi/8a)$  та крокуємо до  $(2\pi/a, 0, 0)$ ,  $(0, 2\pi/a, 0)$ ,  $(0, 0, 2\pi/a)$ , діючи елементами просторової групи  $Fd-3m$  із відповідною мультиплікацією:  $[000](1)$ ,  $[\pi/2, \pi/2, \pi/2,](1)$ ,  $[\pi/8, \pi/8, \pi/8](2)$ ,  $[0, \pi/8, \pi/8](2)$ ,  $[x, 0, 0](6)$ ,  $[x, x, x](8)$ ,  $[x, \pi/4, \pi/4](12)$ ,  $[0, x, x](12)$ ,  $[\pi/2, x, x](12)$ ,  $[0, y, z](24)$ ,  $[x, x, z](24)$ ,  $[x, y, z](48)$ , де координати  $x, y, z$  теж кратні  $1/16$ .

В результаті отримаємо повну множину хвильових векторів, яка складає 1024 вектора. Ці вектори завдяки симетрії структури пірохлору розбиваються на 55 орбіт. Повна сукупність зірок та орбіт, а також їх кратність теж приведені в таблиці 2.3.

Отримана сукупність позицій дозволяє локалізувати масові характеристики всіх можливих структур пірохлорів. Це дозволяє, виписати 55 рівнянь, що задають незалежний масовий стан у кожній з можливих позицій, а врахування співвідношень симетрії – однорідні значення у всіх позиціях орбіти:

$$M_{\text{ком}}(x, \tau) = \sum_{j=1}^{1024} \rho_j(q_j, b_j^*) e^{i(q_j n - b_j^* \Delta b)} \quad (2.1)$$

Таблиця 2.3. Розбиття по зіркам та орбітам векторів модуляції та позицій,  
відповідно, сполуки  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

№ зірки, орбіти	Модуляційні вектори, об'єднані в зірки	Кратність	Позиції атомів, об'єднані в орбіти	Кратність
1	[0,0,0]	1	(0,0,0)	1
2	[15 $\pi$ /a,15 $\pi$ /a,15 $\pi$ /a ]	8	(8a,8a,8a)	1
3	[2 $\pi$ /a,0,0]	6	(4a,4a,4a)	2
4	[4 $\pi$ /a,0,0]	6	(0,4a,4a)	6
5	[6 $\pi$ /a,0,0]	6	(a,0,0)	6
6	[2 $\pi$ /a,2 $\pi$ /a,0]	12	(2a,0,0)	6
7	[4 $\pi$ /a,4 $\pi$ /a,0]	12	(3a,0,0)	6
8	[6 $\pi$ /a,6 $\pi$ /a,0]	12	(4a,0,0)	6
9	[2 $\pi$ /a,2 $\pi$ /a,2 $\pi$ /a,]	8	(5a,0,0)	6
10	[3 $\pi$ /a,3 $\pi$ /a,3 $\pi$ /a,]	8	(6a,0,0)	6
11	[4 $\pi$ /a,4 $\pi$ /a,4 $\pi$ /a,]	8	(7a,0,0)	6
12	[8 $\pi$ /a,0,0]	3	(a,a,a)	8
13	[3 $\pi$ /a, $\pi$ /a, $\pi$ /a,]	24	(2a,2a,2a)	8
14	[5 $\pi$ /a, $\pi$ /a, $\pi$ /a,]	24	(3a,3a,3a)	8
15	[7 $\pi$ /a, $\pi$ /a, $\pi$ /a,]	24	(5a,5a,5a)	8
16	[3 $\pi$ /a,3 $\pi$ /a, $\pi$ /a,]	24	(6a,6a,6a)	8
17	[5 $\pi$ /a,5 $\pi$ /a, $\pi$ /a,]	24	(7a,7a,7a)	8
18	[3 $\pi$ /a,3 $\pi$ /a,5 $\pi$ /a,]	24	(a,4a,4a)	12
19	[2 $\pi$ /a,2 $\pi$ /a,4 $\pi$ /a,]	24	(2a,4a,4a)	12
20	[2 $\pi$ /a,2 $\pi$ /a,6 $\pi$ /a,]	24	(3a,4a,4a)	12
21	[4 $\pi$ /a,4 $\pi$ /a,2 $\pi$ /a,]	24	(0,a,a)	12
22	[2 $\pi$ /a,4 $\pi$ /a,0]	24	(0,2a,2a)	12
23	[2 $\pi$ /a,6 $\pi$ /a,0]	24	(0,3a,3a)	12
24	[4 $\pi$ /a,6 $\pi$ /a,0]	24	(8a,a,a)	12
25	[2 $\pi$ /a,8 $\pi$ /a,0]	12	(8a,2a,2a)	12
26	[4 $\pi$ /a,8 $\pi$ /a,0]	12	(8a,3a,3a)	12
27	[ $\pi$ /a,3 $\pi$ /a,5 $\pi$ /a,]	48	(0,a,2a)	24

№ зірки, орбіти	Модуляційні вектори, об'єднані в зірки	Кратність	Позиції атомів, об'єднані в орбіти	Кратність
28	$[\pi/a, 7\pi/a, 5\pi/a,]$	48	(0,a,3a)	24
29	$[2\pi/a, 4\pi/a, 6\pi/a,]$	48	(0,a,4a)	24
30	$[8\pi/a, 8\pi/a, 8\pi/a,]$	1	(0,a,5a)	24
31	$[7\pi/a, 7\pi/a, 7\pi/a]$	8	(0,a,6a)	24
32	$[8\pi/a, 8\pi/a, 6\pi/a,]$	6	(0,2a,3a)	24
33	$[8\pi/a, 8\pi/a, 4\pi/a,]$	6	(0,2a,4a)	24
34	$[8\pi/a, 8\pi/a, 2\pi/a,]$	6	(0,2a,5a)	24
35	$[6\pi/a, 6\pi/a, 8\pi/a]$	12	(0,3a,4a)	24
36	$[4\pi/a, 4\pi/a, 8\pi/a]$	12	(a,a,2a)	24
37	$[2\pi/a, 2\pi/a, 8\pi/a]$	12	(a,a,3a)	24
38	$[6\pi/a, 6\pi/a, 6\pi/a,]$	8	(a,a,4a)	24
39	$[5\pi/a, 5\pi/a, 5\pi/a,]$	8	(a,a,5a)	24
40	$[8\pi/a, 8\pi/a, 0]$	3	(a,a,6a)	24
41	$[5\pi/a, 7\pi/a, 7\pi/a,]$	24	(2a,2a,a)	24
42	$[3\pi/a, 7\pi/a, 7\pi/a,]$	24	(2a,2a,3a)	24
43	$[\pi/a, 7\pi/a, 7\pi/a,]$	24	(2a,2a,4a)	24
44	$[5\pi/a, 5\pi/a, 7\pi/a,]$	24	(2a,2a,5a)	24
45	$[3\pi/a, 3\pi/a, 7\pi/a,]$	24	(2a,2a,7a)	24
46	$[5\pi/a, 5\pi/a, 3\pi/a,]$	24	(3a,3a,a)	24
47	$[6\pi/a, 6\pi/a, 4\pi/a,]$	24	(3a,3a,2a)	24
48	$[6\pi/a, 6\pi/a, 2\pi/a,]$	24	(3a,3a,4a)	24
49	$[4\pi/a, 4\pi/a, 6\pi/a,]$	24	(3a,3a,6a)	24
50	$[6\pi/a, 4\pi/a, 8\pi/a]$	24	(3a,3a,7a)	24
51	$[6\pi/a, 2\pi/a, 8\pi/a]$	24	(a,2a,3a)	48
52	$[4\pi/a, 2\pi/a, 8\pi/a]$	24	(a,2a,4a)	48
53	$[6\pi/a, 0, 8\pi/a]$	12	(a,2a,5a)	48
54	$[5\pi/a, 7\pi/a, 3\pi/a,]$	48	(a,3a,4a)	48
55	$[7\pi/a, \pi/a, 3\pi/a,]$	48	(a,3a,6a)	48

Розв'язок такої системи рівнянь дає можливість отримати значення  $\rho_j(q_j, b_j^*)$ . З врахуванням однорідності масових характеристик у позиціях орбіт записано систему 55 рівнянь, що визначають масовий стан для щільно впорядкованої структури з узагальненою формулою:

$$\begin{aligned}
 & M^{(1)}_6 M^{(2)}_2 M^{(3)}_6 M^{(4)}_6 M^{(5)}_6 M^{(6)}_6 M^{(7)}_6 M^{(8)}_6 M^{(9)}_6 M^{(10)}_6 \\
 & M^{(11)}_6 M^{(12)}_8 M^{(13)}_8 M^{(14)}_8 M^{(15)}_8 M^{(16)}_8 M^{(17)}_8 M^{(18)}_{12} M^{(19)}_{12} M^{(20)}_{12} \\
 & M^{(21)}_{12} M^{(22)}_{12} M^{(23)}_{12} M^{(24)}_{12} M^{(25)}_{12} M^{(26)}_{12} M^{(27)}_{24} M^{(28)}_{24} M^{(29)}_{24} M^{(30)}_{24} \\
 & M^{(31)}_{24} M^{(32)}_{24} M^{(33)}_{24} M^{(34)}_{24} M^{(35)}_{24} M^{(36)}_{24} M^{(37)}_{24} M^{(38)}_{24} M^{(39)}_{24} M^{(40)}_{24} . \\
 & M^{(41)}_{24} M^{(42)}_{24} M^{(43)}_{24} M^{(44)}_{24} M^{(45)}_{24} M^{(46)}_{24} M^{(47)}_{24} M^{(48)}_{24} M^{(49)}_{24} M^{(50)}_{24} \\
 & M^{(51)}_{48} M^{(52)}_{48} M^{(53)}_{48} M^{(54)}_{48} M^{(55)}_{48}
 \end{aligned} \quad (2.2)$$

При цьому співвідношення (2.1) перепишеться у вигляді:

$$\rho_{\text{ком}}(x, \tau) = \sum_{j=1}^{55} (\rho_j \{q_j, b_j^*\}) \sum_{k=1}^{\text{по зірці}} e^{i(q_{jk}n - b_{jk}^* \Delta b)}, \quad (2.3)$$

де сумування по  $j$  означає сумування по зіркам, а  $k$  – по векторам модуляції в середині зірки.

Розв'язок системи рівнянь (2.3) дозволяє отримати всі  $\rho_j(\{q_j, b_j^*\})$ , тобто однозначно визначити мотив щільно впорядкованого складного кристала. Відмітимо, що  $\rho_j(\{q_j, b_j^*\})$  характеризує зірку вектора модуляції.

Враховуючи значну кількість вакансії у вузлах решітки протокристала для структури реального кристала пірохлору, матимемо:

$$\begin{aligned}
M_6^{(1)} &= M_2^{(3)} = M_6^{(4)} = M_6^{(5)} = M_6^{(6)} = M_6^{(7)} = M_6^{(8)} = M_6^{(10)} = \\
M_6^{(11)} &= M_8^{(12)} = M_8^{(14)} = M_8^{(15)} = M_8^{(17)} = M_{12}^{(18)} = M_{12}^{(19)} = M_{12}^{(20)} = \\
M_{12}^{(21)} &= M_{12}^{(22)} = M_{12}^{(23)} = M_{12}^{(24)} = M_{12}^{(25)} = M_{12}^{(26)} = M_{24}^{(27)} = M_{24}^{(28)} = M_{24}^{(29)} = M_{24}^{(30)} = \\
M_{24}^{(31)} &= M_{24}^{(32)} = M_{24}^{(33)} = M_{24}^{(34)} = M_{24}^{(35)} = M_{24}^{(36)} = M_{24}^{(37)} = M_{24}^{(38)} = M_{24}^{(39)} = M_{24}^{(40)} = \cdot \quad (2.4) \\
M_{24}^{(41)} &= M_{24}^{(42)} = M_{24}^{(43)} = M_{24}^{(44)} = M_{24}^{(45)} = M_{24}^{(46)} = M_{24}^{(47)} = M_{24}^{(48)} = M_{24}^{(49)} = M_{24}^{(50)} = \\
M_{48}^{(51)} &= M_{48}^{(52)} = M_{48}^{(53)} = M_{48}^{(54)} = M_{48}^{(55)} = 0
\end{aligned}$$

Для генерації позицій і хвильових векторів, та розв'язку системи рівнянь (2.3) з урахуванням (2.4), було створено програмне забезпечення в середовищі *Maple*. Розроблена програма дозволяла здійснювати генерацію всіх позицій та хвильових векторів, їх розбиття по орбітах і зірках. З врахуванням сукупності вакансій в значному числі орбіт чисельний розв'язок представлено у вигляді наведеному у (2.5):

$$\begin{aligned}
(8a, 8a, 8a) &\rightarrow M_2 := 2 \cdot \text{Ip}_{54} - 10 \cdot \text{Ip}_{49} + 10 \cdot \text{Ip}_{48} + 12 \cdot \text{p}_{50} + 48 \cdot \text{p}_{55} + \text{p}_1 + \text{p}_2 - 6 \cdot \text{p}_5 \\
&- 6 \cdot \text{p}_6 + 6 \cdot \text{p}_7 + 6 \cdot \text{p}_8 - 6 \cdot \text{p}_9 - 6 \cdot \text{p}_{10} + 3 \cdot \text{p}_{11} + 3 \cdot \text{p}_{12} + 12 \cdot \text{p}_{13} + 12 \cdot \text{p}_{14} + 12 \cdot \text{p}_{15} \\
&+ 10 \cdot \text{p}_{16} + 12 \cdot \text{p}_{17} + 12 \cdot \text{p}_{18} - 8 \cdot \text{p}_{19} - 8 \cdot \text{p}_{20} + 8 \cdot \text{p}_{23} + 24 \cdot \text{p}_{36} + 24 \cdot \text{p}_{37} - 24 \cdot \text{p}_{38} \\
&- 24 \cdot \text{p}_{39} - 24 \cdot \text{p}_{40} - 24 \cdot \text{p}_{41} - 24 \cdot \text{p}_{42} - 24 \cdot \text{p}_{43} + 24 \cdot \text{p}_{44} + 24 \cdot \text{p}_{45} - 24 \cdot \text{p}_{46} - 24 \cdot \text{p}_{47} \\
(5a, 0, 0) &\rightarrow M_9 := (0.4 + 1.3\text{I}) \text{p}_{25} + (0.1 - 0.7\text{I}) \text{p}_{43} + (0.04 + 5.8\text{I}) \text{p}_{10} + (4.1 \\
&- 3.1\text{I}) \text{p}_{17} + (0.1 + 9.9\text{I}) \text{p}_{47} + (0.7 - 9.6\text{I}) \text{p}_{32} + (0.6 + 15.\text{I}) \text{p}_{24} + (0.2 \\
&+ 11.\text{I}) \text{p}_{27} + (0.1 + 0.9\text{I}) \text{p}_{14} + (0.4 + 8.6\text{I}) \text{p}_{53} + (-0.1 + 8.2\text{I}) \text{p}_{49} + (0.1 \\
&+ 8.0\text{I}) \text{p}_{33} + (0.1 - 14.\text{I}) \text{p}_{41} + (3.4 + 27.\text{I}) \text{p}_{54} + (0.7 + 18.\text{I}) \text{p}_{28} + (0.7 \\
&+ 6.9\text{I}) \text{p}_{48} + (4. - 1.4\text{I}) \text{p}_7 + (0.4 + 12.\text{I}) \text{p}_{38} + (4. + 1.2\text{I}) \text{p}_{50} + (8.1 + 1.9\text{I}) \text{p}_{42} \\
&+ \text{p}_1 + (0.5 - 2.3\text{I}) \text{p}_{55} + (0. + 1.7\text{I}) \text{p}_{21} + (0.1 + 12.\text{I}) \text{p}_{18} + (4.1 + 1.9\text{I}) \text{p}_5 \\
&+ (0.03 + 3.2\text{I}) \text{p}_6 - 5.6\text{I} \text{p}_{23} + 1.\text{Ip}_2 + (1. + 2.\text{I}) \text{p}_{11} + (2. + 1.\text{I}) \text{p}_{12} + (0.6 \\
&- 3.1\text{I}) \text{p}_{52} + (0.16 - 8.0\text{I}) \text{p}_{22} + (0.1 + 7.5\text{I}) \text{p}_{19} + (0.16 - 4.6\text{I}) \text{p}_{34} + (0.4 \\
&- 14.\text{I}) \text{p}_{35} + (4. - 5.6\text{I}) \text{p}_{15} + (0.2 - 12.\text{I}) \text{p}_{37} + (0.5 - 12.\text{I}) \text{p}_{31} + (0.1 + 4.6\text{I}) \text{p}_4 \\
&- 1.6\text{Ip}_{16} + (0.3 + 10.\text{I}) \text{p}_{30} + (8.4 - 8.7\text{I}) \text{p}_{46} + 2.6\text{Ip}_8 + (8.4 + 4.4\text{I}) \text{p}_{44} + (4.0 \\
&- 0.79\text{I}) \text{p}_9 + (0.3 + 9.4\text{I}) \text{p}_{36} + (0.1 - 3.1\text{I}) \text{p}_{20} + (-0.3 + 5.4\text{I}) \text{p}_{26} + (0.4 \\
&+ 1.1\text{I}) \text{p}_{51} + (0.3 + 6.7\text{I}) \text{p}_3 + (4.1 + 7.5\text{I}) \text{p}_{13} + (0.5 + 16.\text{I}) \text{p}_{29} + (0.3 + 1.2\text{I}) \text{p}_{35} \\
&+ (0.1 - 3.5\text{I}) \text{p}_{40} + (0.2 + 12.\text{I}) \text{p}_{45}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2a, 2a, 2a) \rightarrow M_{13} := & \rho_1 - 1. \rho_2 + 4.2 \rho_5 - 4.2 \rho_6 - 4.2 \rho_9 + 4.2 \rho_{10} - 1. \rho_{11} + \rho_{12} \\
 & + 6. \rho_{13} - 6. \rho_{14} + 6. \rho_{17} - 6. \rho_{18} + 2.8 \rho_{19} - 2.8 \rho_{20} + (-6.2 + 0.1) \rho_{51} + (-14. \\
 & + 2.01) \rho_{54} + (3.3 + 1.31) \rho_{32} + (0.30 - 0.701) \rho_{16} + (-0.02 + 0.1) \rho_{22} + (-6.0 \\
 & + 0.1) \rho_4 + (6.4 + 0.1) \rho_3 + (19. + 0.1) \rho_{29} + (-7.0 + 0.1) \rho_{25} + (0.4 + 0.1) \rho_{21} \\
 & + (3.8 + 0.1) \rho_{30} + (1.0 + 0.1) \rho_{35} + (-3.0 + 0.1) \rho_{31} + (7.4 + 0.1) \rho_{52} + (-0.2 \\
 & + 0.1) \rho_{34} + (8.0 + 0.1) \rho_{27} + (16. + 1.1) \rho_{53} + (-3.0 + 0.1) \rho_{33} + (-18. + 0.1) \rho_{28} \\
 & + (-7.0 + 0.1) \rho_{26} + (3.3 - 1.71) \rho_{48} + (8.0 + 0.1) \rho_{24} - 8.4 \rho_{38} + 8.4 \rho_{39} - 12. \rho_{44} \\
 & + 12. \rho_{45} + (4.8 + 1.71) \rho_{49}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (6a, 6a, 6a) \rightarrow M_{16} := & (-0.2 + 0.1) \rho_{28} + (3.8 + 0.1) \rho_{25} + (-5.2 + 0.1) \rho_{53} + (-18. \\
 & + 0.1) \rho_{35} + (-7.0 + 0.1) \rho_{33} + (19. + 0.1) \rho_{34} + (3.8 + 0.1) \rho_{26} + (-14. + 0.1) \rho_{51} \\
 & + (-3.0 + 0.1) \rho_{24} + (-7.0 + 0.1) \rho_{31} + (0.40 + 0.1) \rho_3 + (7.4 - 0.71) \rho_{54} + (-0.06 \\
 & - 0.041) \rho_4 + (6.3 + 0.1) \rho_{22} + (1.0 + 0.1) \rho_{29} + (0.3 + 4.31) \rho_{48} + (1.7 \\
 & - 0.701) \rho_{16} + (-6.0 + 0.1) \rho_{21} + (16. + 0.1) \rho_{52} + (8.1 + 0.1) \rho_{30} + (6.8 \\
 & + 0.61) \rho_{32} + (-3.0 + 0.1) \rho_{27} + \rho_1 - 1. \rho_2 - 4.2 \rho_5 + 4.2 \rho_6 + 4.2 \rho_9 - 4.2 \rho_{10} \\
 & - 1. \rho_{11} + \rho_{12} + 6. \rho_{13} - 6. \rho_{14} + 6. \rho_{17} - 6. \rho_{18} - 2.8 \rho_{19} + 2.8 \rho_{20} + 8.4 \rho_{38} \\
 & - 8.4 \rho_{39} - 12. \rho_{44} + 12. \rho_{45} + (-3.3 - 4.31) \rho_{49}
 \end{aligned}$$

(2.5)

Отриманий розв'язок вказує на той факт, що в опис структури входить значна кількість зірок хвильових векторів.

### 2.3. Узагальнена динамічна матриця в (3+3)-мірному описі та дисперсія фононного спектру пірохлорів $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

Отримані та приведені позиції та вектори модуляції в таблиці 2.3 описують реальну структуру пірохлорів  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  із великою кількістю вакансій в елементарній комірці. Поряд з тим, в роботі [51] запропонована модель ідеального пірохлору з 100 % зайнятістю певної кількості кристалічних орбіт, які приведені у таблиці 2.4.

Як вже зазначалось у розділі 1.5, при вільній координаті  $x=0.3125=5/16$  октаедри  $[\text{BX}_6]$ , що формують структуру ідеального пірохлору, стають

правильними, а при  $x=0.25=1/4$  атоми В та Х утворюють правильні координаційні куби  $[BX_8]$ . Вибравши в якості базового вектора ґратки протокристалу ідеального пірохлора вільну координату  $x=0.25=1/4$  та на базі позицій атомів структури  $A_2B_2X_6Y$  із правильними координаційними кубами  $[BX_8]$  (табл. 2.5), проведемо розрахунок дисперсійних залежностей фононів структур пірохлорів  $In_2Mn_2O_7$  в концепції надпросторової симетрії.

Таблиця 2.4. Розбиття по зіркам та орбітам векторів модуляції та позицій, відповідно, ідеального пірохлору  $In_2Mn_2O_7$ .

№ зірки, орбіти	Модуляційні вектори, об'єднані в зірки	Кратність	Позиції атомів, об'єднані в орбіти	Кратність
1	[0,0,0]	1	(0,0,0)	1
2	$[\pi/a, 0, 0]$	1	(4a,0,0)	1
3	$[\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a]$	2	(2a,2a,2a)	2
4	$[\pi/2a, 0, 0]$	6	(2a,0,0)	6
5	$[0, \pi/2a, \pi/2a,]$	6	(0,2a,2a)	6
6	$[\pi/4a, \pi/4a, \pi/4a]$	8	(a,a,a)	8
7	$[3\pi/4a, 3\pi/4a, 3\pi/4a]$	8	(3a,3a,3a)	8

Таблиця 2.5. Позиції атомів і правильні системи точок (ПСТ) структури ідеального пірохлору у представленні  $Y_0$  [44, 53, 54].

Атом	ПСТ	Симетрія позиції	X	Y	Z
A	16c	$-3m (D_{3d})$	1/8	1/8	1/8
B	16d	$-3m (D_{3d})$	5/8	5/8	5/8
X	48f	$2mm (C_{2v})$	1/4	0	0
Y	8a	$-43m (T_d)$	0	0	0

При цьому врахуємо, що структура ідеального пірохлору може бути описана як ґранецентрована  $(4a \times 4a \times 0)$ -надґратка на базисі об'ємоцентрованого



( $a \times a \times a$ )-протокристалу. Мультиплікація позицій при переході від об'ємно-центрованої ( $a \times a \times a$ ) до гранецентрованої ( $4a \times 4a \times 0$ ) рівна 32.

Узагальнена динамічна матриця складного кристалу визначається композиційним вмістом примітивної комірки, симетрією ґратки та характером моделей силових постійних. Врахування узагальнень надпросторової симетрії накладає ряд фундаментальних обмежень на фононні спектри складних кристалів.

Узагальнена динамічна матриця для нашого випадку має наступний вигляд:

$$A = \begin{pmatrix} D(k + q_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & D(k + q_2) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & D(k + q_{32}) \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

де  $D(k + q_i)$  – динамічні матриці одноатомної базової структури протокристалу з ОЦК ґраткою, визначені в точках  $k + q_i$  зони Бріллюена (ЗБ). Вони визначаються наступним чином:

$$D(k + q_i) = \sum_{n \neq 0} \alpha_n \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} (1 - e^{i(k + q_i)n}) \quad (2.7)$$

Розрахунок фононних спектрів проводився в програмному середовищі *Maple*. Вхідні дані програми:

```
positionsGroups := [[0, 0, 0], [4*a, 0, 0], [2*a, 2*a, 2*a], [-2*a, -2*a, -2*a], [2*a, 0, 0], [0, 2*a, 0], [0, 0, 2*a], [-2*a, 0, 0], [0, -2*a, 0], [0, 0, -2*a], [2*a, 2*a, 0], [0, 2*a, 2*a], [2*a, 0, 2*a], [-2*a, 2*a, 0], [0, 2*a, -2*a], [-2*a, 0, 2*a], [a, a, a], [-a, -a, a], [-a, a, -a], [a, -a, -a], [-a, -a, -a], [-a, a, a], [a, a, -a], [a, -a, a], [3*a, 3*a, 3*a], [-3*a, -3*a, 3*a], [-3*a, 3*a, -3*a], [3*a, -3*a, -3*a], [-3*a, -3*a, -3*a], [-3*a, 3*a, 3*a], [3*a, 3*a, -3*a], [3*a, -3*a, 3*a]]:
```

```

modVectors := [[0, 0, 0], [π/a, 0, 0], [π/(2*a), π/(2*a), π/(2*a)], [-π/(2*a), -π/(2*a),
-π/(2*a)], [π/(2*a), 0, 0], [0, π/(2*a), 0], [0, 0, π/(2*a)], [-π/(2*a), 0, 0], [0, -π
/(2*a), 0], [0, 0, -π/(2*a)], [π/(2*a), π/(2*a), 0], [0, π/(2*a), π/(2*a)], [π/(2
*a), 0, π/(2*a)], [-π/(2*a), π/(2*a), 0], [0, π/(2*a), -π/(2*a)], [-π/(2*a), 0, π
/(2*a)], [π/(4*a), π/(4*a), π/(4*a)], [-π/(4*a), -π/(4*a), π/(4*a)], [-π/(4
*a), π/(4*a), -π/(4*a)], [π/(4*a), -π/(4*a), -π/(4*a)], [-π/(4*a), -π/(4*a), -π
/(4*a)], [-π/(4*a), π/(4*a), π/(4*a)], [π/(4*a), π/(4*a), -π/(4*a)], [π/(4*a),
-π/(4*a), π/(4*a)], [(3*π)/(4*a), (3*π)/(4*a), (3*π)/(4*a)], [-(3*π)/(4*a)
-(3*π)/(4*a), (3*π)/(4*a)], [-(3*π)/(4*a), (3*π)/(4*a), -(3*π)/(4*a)], [(3
*π)/(4*a), -(3*π)/(4*a), -(3*π)/(4*a)], [-(3*π)/(4*a), -(3*π)/(4*a), -(3
*π)/(4*a)], [-(3*π)/(4*a), (3*π)/(4*a), (3*π)/(4*a)], [(3*π)/(4*a), (3*π)
/(4*a), -(3*π)/(4*a)], [(3*π)/(4*a), -(3*π)/(4*a), (3*π)/(4*a)]]

```

```

masses := [16, 0, 16, 0, 16, 16, 16, 16, 16, 16, 16, 16, 16, 16, 16, 115, 115, 115, 115, 0, 0, 0,
0, 0, 0, 0, 0, 55, 55, 55, 55]:
masses := masses * 1.66 * 10-27:

```

```

powerConstants := [5, 2, 3, 4, 0, 0]:

```

Для узагальненої динамічної матриці була написана і використана процедура **getGeneralDynamicMatrix**. На вхід вона приймала список позицій (**positionsGroups**), розбитих на зірки, список модуляційних векторів (**modVectors**), список силових констант (**powerConstants**) і хвильові вектори (**kx, ky, kz**).

```

A := getGeneralDynamicMatrix(positionsGroups, modVectors, powerConstants,
kx, ky, kz)

```

Де визначення самої процедури:

```

getGeneralDynamixMatrix := proc(setOfPositons, setOfVectors, alfa, kx, ky, kz)
local sumOfMatrixesFunc, l, m, n, lenVectors, lenComponents, temp, A, colPosition, rowPosition;

```

```

sumOfMatrixesFunc := getSumOfDynMatrixes(setOfPositons, alfa) :

```

```

lenVectors := nops(setOfVectors);
lenComponents := 3;

```

```

rowPosition := 1 : colPosition := 1 :
A := Matrix(lenVectors · lenComponents, lenVectors · lenComponents);
for l from 1 to lenVectors do
temp := sumOfMatrixesFunc(kx – setOfVectors[l][1], ky – setOfVectors[l][2], kz
– setOfVectors[l][3]);
for m from 1 to lenComponents do for n from 1 to lenComponents do
A[rowPosition, colPosition + n – 1] := evalf(temp[m, n]);
end do;
rowPosition := rowPosition + 1;
end do;
colPosition := colPosition + lenComponents;
end do;
return A;
end proc;

```

В ході роботи програми виконувались наступні дії:

1. Визначення динамічних матриць одноатомної базової структури протокристала для кожної з зірок, за допомогою процедури **getDynamixMatrix**:

```

getDynamicMatrix := proc(pos, os1, os2, alfa)
local n, len, l, d, nx, ny, nz, na, nb;
n := sqrt( $\left(\frac{pos[1][1]}{a}\right)^2 + \left(\frac{pos[1][2]}{a}\right)^2 + \left(\frac{pos[1][3]}{a}\right)^2$ );
len := nops(pos);
d := 0;
for l from 1 to len do
nx := pos[l][1]; ny := pos[l][2]; nz := pos[l][3]; na :=  $\frac{pos[l][os1]}{a}$ ; nb :=  $\frac{pos[l][os2]}{a}$ ;
d := d + (na * nb / n2) * (1 – exp(i * (kx * nx + ky * ny + kz * nz)));
end do;
return alfa · d;
end proc;

```

2. Збір, для кожної з зірок, динамічних матриць по всім можливим компонентам (процедура **getDynamicMatrixes**):

```

getDynamicMatrixes := proc(pos, alfa)
local l, j, dynMatrixes, len;
len := 3;
dynMatrixes := Matrix(len, len);

for l from 1 to len do for j from 1 to len do
  dynMatrixes[l, j] := getDynamicMatrix(pos, l, j, alfa);
end do; end do;
return dynMatrixes;
end proc;

```

3. Сумування динамічних матриць різних зірок по різним комбінаціям компонент, отримуючи матрицю з сумами:

```

getSumOfDynMatrixes := proc(groups, alfa)
local matrixes, sumOfMatrixes, l, j, k, len, lenMatrix;

len := nops(groups);
matrixes := [ ];

for l from 1 to len do
  matrixes := [ op(matrixes), getDynamicMatrixes(groups[l], alfa[l]) ]
end do;

lenMatrix := 3;
sumOfMatrixes := Matrix(lenMatrix, lenMatrix);

for j from 1 to lenMatrix do for k from 1 to lenMatrix do
  sumOfMatrixes[j, k] := 0;
  for l from 1 to len do
    sumOfMatrixes[j, k] := sumOfMatrixes[j, k] + matrixes[l][j, k]
  end do;
end do; end do;

return unapply(sumOfMatrixes, kx, ky, kz);
end proc;

```

4. Отримавши матрицю сум, в цю матрицю підставляються значення різниць базових хвильових векторів і кожного модуляційного вектора. Отримані

матриці розбиваються на значення і формують узагальнену динамічну матрицю.

Для  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  це матриця  $32 \times 32$ .

```

rowPosition := 1 : colPosition := 1 :
A := Matrix(lenVectors · lenComponents, lenVectors · lenComponents);
for l from 1 to lenVectors do
temp := sumOfMatrixesFunc(kx — setOfVectors[l][1], ky — setOfVectors[l][2], kz
— setOfVectors[l][3]);
for m from 1 to lenComponents do for n from 1 to lenComponents do
A[rowPosition, colPosition + n - 1] := evalf(temp[m, n]);
end do;
rowPosition := rowPosition + 1;
end do;
colPosition := colPosition + lenComponents;
end do;
return A;

```

Матриця оператора дефекту маси  $B$  для кристалів  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  визначалася процедурою **getDefMasMatrix**:

**B := getDefMasMatrix (modVectors, masModFunctions)**

Де визначення самої процедури:

```

getDefMasMatrix := proc(listOfVectors, masModFunctions)
local l, j, k, firstStep, secondStep, lenqq, B, index, basisVectors, elem, count, single;
lenqq := nops(listOfVectors);
basisVectors := [ [0, 0, 0], [  $\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0$  ], [  $\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{a}$  ], [  $0, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$  ], [  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, 0, 0$  ], [  $0, \frac{2 \cdot \pi}{a}, 0$  ], [  $0,$ 
 $0, \frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, 0, 0$  ], [  $0, -\frac{2 \cdot \pi}{a}, 0$  ], [  $0, 0, -\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $-\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, 0$  ], [  $-\frac{\pi}{a}, 0, -\frac{\pi}{a}$  ], [  $0,$ 
 $-\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}$  ], [  $-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0$  ], [  $-\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{a}$  ], [  $0, -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$  ], [  $\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, 0$  ], [  $\frac{\pi}{a}, 0, -\frac{\pi}{a}$  ], [  $0, \frac{\pi}{a},$ 
 $-\frac{\pi}{a}$  ], [  $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}$  ], [  $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}$  ], [  $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$  ], [  $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$  ], [
 $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $\frac{\pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{\pi}{a}$  ], [  $-\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $\frac{\pi}{a},$ 
 $-\frac{\pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$  ], [  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}$  ], [  $-\frac{\pi}{a}, \frac{2 \cdot \pi}{a},$ 
 $-\frac{\pi}{a}$  ], [  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $-\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, \frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}, 0$  ], [  $0, -\frac{2 \cdot \pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ],
[  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, -\frac{2 \cdot \pi}{a}, 0$  ], [  $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{2 \cdot \pi}{a}, 0$  ], [  $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, 0, \frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, 0, -\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $0, \frac{2 \cdot \pi}{a},$ 
 $-\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, 0, \frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{2 \cdot \pi}{a}, 0$  ], [  $0, \frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$  ], [  $\frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{\pi}{a},$ 
 $-\frac{\pi}{a}$  ], [  $0, -\frac{2 \cdot \pi}{a}, \frac{2 \cdot \pi}{a}$  ], [  $-\frac{2 \cdot \pi}{a}, 0, -\frac{2 \cdot \pi}{a}$  ] ];

```

```

firstStep := Matrix(lenqq, lenqq);
for l from 1 to lenqq do for j from 1 to lenqq do
  firstStep[l,j] := [listOfVectors[l][1] - listOfVectors[j][1], listOfVectors[l][2]
    - listOfVectors[j][2], listOfVectors[l][3] - listOfVectors[j][3]];
end do; end do;

secondStep := Matrix(lenqq, lenqq) :
for l from 1 to lenqq do for j from 1 to lenqq do
  index := 0;

  for k from 1 to nops(basisVectors) do
    index := find(listOfVectors, [firstStep[l,j][1] + basisVectors[k][1], firstStep[l,j][2]
      + basisVectors[k][2], firstStep[l,j][3] + basisVectors[k][3]]);
    if evalb(index > 0) then break; end if;
  end do;

  if evalb(index > 0)
  then secondStep[l,j] := evalf(masModFunctions[index]);
  else secondStep[l,j] := 0;
  end if;
end do; end do;

single := Matrix(3, 3, [1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1]);
B := KroneckerProduct(secondStep, single);

return B;
end proc;

```

Ця процедура приймає список модуляційних векторів (**modVectors**) і масових модуляційних функцій (**masModFunctions**).

В ході своєї роботи вона проходить наступні операції:

1. Визначаються різниці модуляційних векторів і з них будується матриця

```

firstStep := Matrix(lenqq, lenqq);
for l from 1 to lenqq do for j from 1 to lenqq do
  firstStep[l,j] := [listOfVectors[l][1] - listOfVectors[j][1], listOfVectors[l][2]
    - listOfVectors[j][2], listOfVectors[l][3] - listOfVectors[j][3]];
end do; end do;

```

Сама ця матриця має наступний вигляд: 
$$\begin{pmatrix} q_1 - q_1 & \cdots & q_1 - q_{32} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ q_{32} - q_1 & \cdots & q_{32} - q_{32} \end{pmatrix}.$$

2. По визначеним різницям ведеться пошук в початковому наборі модуляційних векторів, при необхідності додаючи базові вектори. Це робиться

для того, щоб будь-яка різниця модуляційних векторів давала значення, яке теж буде належати до модуляційних векторів в цьому ж наборі. Результатом цього кроку буде індекс знайденого значення різниці в наборі модуляційних векторів.

```
secondStep := Matrix(lenqq, lenqq) :
for l from 1 to lenqq do for j from 1 to lenqq do
  index := 0;

  for k from 1 to nops(basisVectors) do
    index := find(listOfVectors, [firstStep[l,j][1] + basisVectors[k][1], firstStep[l,j][2]
      + basisVectors[k][2], firstStep[l,j][3] + basisVectors[k][3]]);
    if evalb(index > 0) then break; end if;
  end do;
```

3. Далі цей індекс вибирається і підставляється в набір масових модуляційних функцій, отримуючи певне значення. Як результат, отримується матриця, заповнена різними значеннями модуляційних функцій.

```
if evalb(index > 0)
then secondStep[l,j] := evalf(masModFunctions[index]);
else secondStep[l,j] := 0;
end if;
end do; end do;
```

4. Матриця модуляційних функцій перемножується Кронекерським добутком на одиничну матрицю. Отримана матриця порядку 32 x 32 і є результатом, який повертається з процедури.

```
single := Matrix(3, 3, [1, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1]);
B := KroneckerProduct(secondStep, single);
```

```
return B;
```

Маючи узагальнену динамічну матрицю та матрицю дефекта мас ми можемо знайти власні значення  $\omega^2$  за допомогою наступної функції:

**AB := Eigenvalues(A, B).**

Власні значення обчислювались в різних точках зони Бріллюена, послідовно змінюючи хвильові вектори на протязі заданого проміжку. Приклад отриманих результатів при  $k_x=k_y=k_z=(0..\pi/8)$  задаючи напрямок  $\Gamma - R$  зони Бріллюена:

В точці  $\Gamma$  ( $k^*=0$ ):  $\text{table}([1 = \text{Matrix}(1, 4, [[182.688046260, 616.668271888, 87.811829540, , 692.461548046]]), 2 = \text{Matrix}(1, 4, [[736.603316479, 158.837125971, 438.548087133, 67.520981396,]]), 3 = \text{Matrix}(1, 16, [[58.673852653, 97.279233689, 595.391618731, 626.346791441, 0., 739.380043114, 578.437891561, 147.755518260, 438.548087133, 484.774889131, 566.666666687, 598.194617832, 785.416666875, 709.747074232, 710.443104690, 114.635997277, 63.357304956, 481.094707243]]))$

В результаті розрахунку отримано 66 власних значень, з них у точці  $\Gamma$  зони Бріллюена 4 однократно вироджені значення, 4 двократно вироджених і 18 трьохкратно вироджених (табл.2.6).

На основі цих даних будувався графік дисперсії фононних спектрів кристалу  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  на лініях  $\Gamma$ –X–M–R– $\Gamma$ –M (рис.2.7).

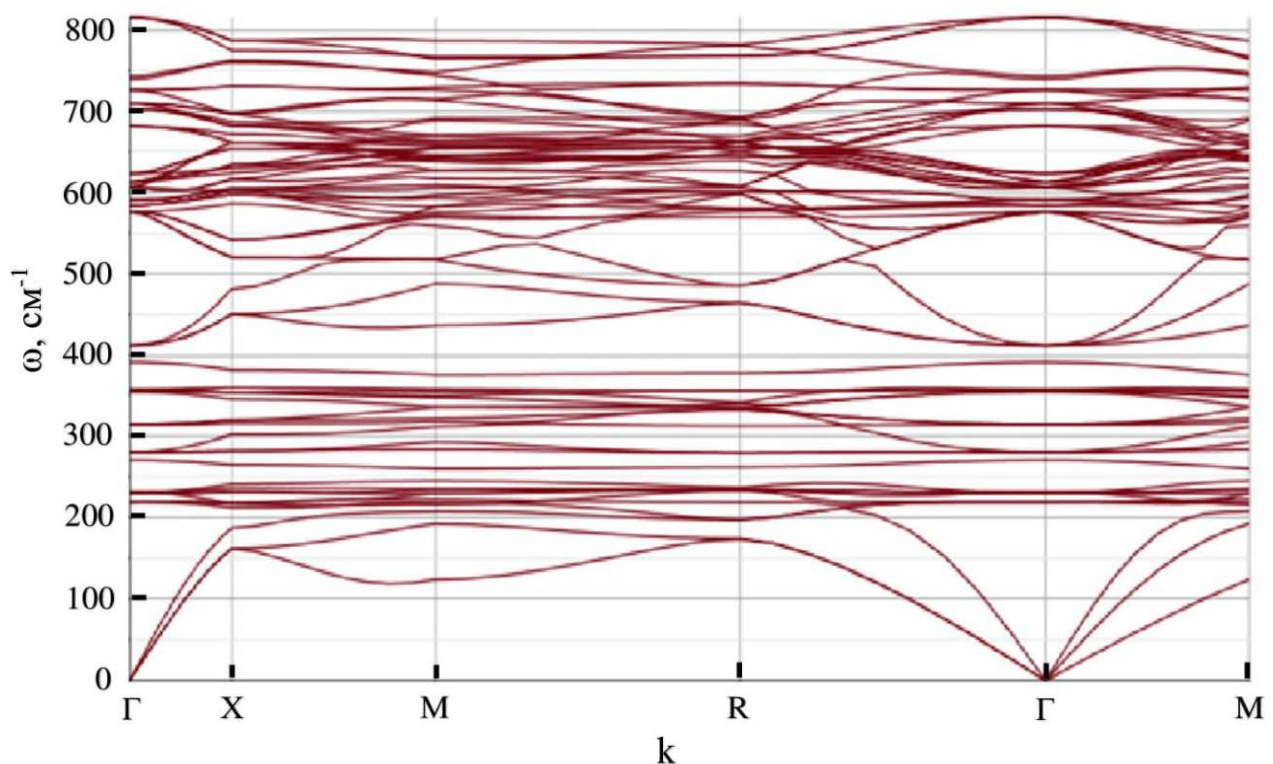


Рис.2.7. Дисперсія фононних спектрів кристалу  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , розрахована при виборі силових констант рівних:  $\alpha_1=3400$  Н/м,  $\alpha_2=850$  Н/м.



Таблиця 2.6. Довгохвильові частоти коливань (в  $\text{см}^{-1}$ )  
в кубічній фазі кристала  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Симетрія	Розрахунок (наші дані)	Отримані раманівською спектроскопією [65]	Розраховані моделлю силових постійних ближнього порядку [65]
$A_{1g}$	182.68 87.81 616.66 692.46	510	511.3
$E_g$	736.60 158.83 67.52 438.54	346	344.1
$F_{1u}^7$	0 58.67	-	0 131
$F_{1u}^6$	63.35	140	144
$F_{1u}^5$	97.27	280	266.9
$F_{2g}^4$	114.63	292	303
$F_{1u}^4$	147.75	336	347.4
$F_{2g}^3$	438.54	-	365.1
$F_{1u}^3$	481.09	-	436.9
$F_{2g}^2$	484.77	428	442.1
$F_{1u}^2$	566.66	482	483.5
$F_{1u}^1$	578.43	542	535.7
$F_{2g}$	598.19	548	547.1
	595.39		
	626.34		
	709.74		
	710.44		
	739.38		
	785.41		

Отже, порівняння розрахованих нами дисперсійних кривих (рис. 2.7, табл. 2.6) з даними раманівського розсіювання [65] та результатами розрахунків за моделлю силових постійних ближнього порядку кристалів  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (табл. 2.6) показало, що результати задовільно узгоджуються між собою.

## 2.4. Коливне зображення пірохлорів типу $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

У процесі теплового руху кристалу перетворюються не тільки координати атомів  $r$ , але й відповідним чином всі величини зміщень [50, 66]. Інваріантно перетворювати кристал буде група симетрії, що є підгрупою прямого добутку групи симетрії протокристалу  $G_0$  та групи симетрії модуляційної функції в термінах фазових множників  $G_{u(r)}$ .

Інваріантність протокристалу задають наступні співвідношення між штрихованими і нештрихованими координатами:

$$\begin{aligned} R_E r_j &= r_{j'} + u(g_E, j), \\ R_E n &= n' - u(g_E, j). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Отже,  $g_E \in G_0$  належить класичній групі протокристалу. Величина  $u(g_E, j)$  компенсує зсув початку модуляційної хвилі та має різні значення для різних елементів симетрії та атомів.

Таким чином,

$$u(g_E, j) = R_E r_j - r_{j'} \quad (2.9)$$

Інваріантність векторного поля зміщень виражається як:

$$\begin{aligned} R_E u_j(n, \tau) &= u_{j'}(n', \tau'), \\ \phi' &= R_d \phi. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Для визначення зображення, згідно якого перетворювалися б нормальні зміщення структури кристалу, розглянемо перетворення проєкцій зміщення  $u_j^\alpha(n, \phi)$  під впливом елементів симетрії надпросторової групи  $g \in G$ .

Оскільки,  $g = (g_E, g_d)$  перетворює кристал в надпросторі  $V_E \oplus V_d$  так, що:

$$\begin{aligned} g(r(n, j) + \sum_{b^*} f_j(b^*) \exp(ib^*(\Delta n - \tau)), \tau) &= \\ &= (r(n', j') + \sum_{b^*} f_j(b^*) \exp(ib^*(\Delta n' - \tau')), \tau'), \end{aligned} \quad (2.11)$$

Тоді:

$$u_{j'}^{\beta}(n', \tau') = \sum_{\alpha} R_{\alpha\beta}^E u_j^{\alpha}(n, \phi). \quad (2.12)$$

Враховуючи вид розв'язків рівняння руху і умову збереження сорту та позиції атомів, отримуємо:

$$A_{j'}^{\beta}(R_E k, R_d b^*) = \sum_{\alpha} R_{\alpha\beta}^E A_j^{\alpha}(k, b^*) \times \exp\{i(R_E k - R_d \Delta^* b^*) u(g_E, j)\}. \quad (2.13)$$

Тут враховано, що  $k' = R_E k$  [40, 47] та  $R_d b^* = b^{*'}.$

Введемо наступне позначення:

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{jj'}(k, b^*, g) = R_{\alpha\beta}^E \times \exp\{i(R_E k - R_d \Delta^* b^*) u(g_E, j)\}, \quad (2.14)$$

де матриця  $\Gamma_{\alpha\beta}^{jj'}(k, b^*, g)$  формує зображення групи хвильового вектора  $G_k$ .

Розмірність цієї матриці –  $(3s \times 3s)$ .

Групу хвильового вектора  $G_k$  формують і ті елементи симетрії групи  $G$ , які не змінюють вектор  $k : R_E k = k$ . Крім того, відмінними від нуля є тільки такі власні вектори, що відносяться до даного  $k$ , для яких  $b^* = R_d b^*$ , тобто в одній зірці. В зв'язку з цим:

$$\begin{aligned} \Gamma(k, b^*, g^{(1)}) \Gamma(k, b^*, g^{(2)}) &= \\ (R^{(1)} R^{(2)}) \delta_{jj'} \delta_{j'j''} \sum_{j'} \exp\{i(k - \Delta^* b^*) (u(g_E^{(1)}, j) + u(g_E^{(2)}, j'))\} &= \\ = (R^{(1)} R^{(2)}) \delta_{jj'} \delta_{j'j''} \sum_{j'} \exp\{i(k - \Delta^* b^*) u(g_E^{(2)} g_E^{(1)})\} &= \\ = \Gamma(k, b^*, g^{(2)} g^{(1)}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Бачимо, що матриці  $\Gamma_{\alpha\beta}^{jj'}(k, b^*, g^{(i)})$  формують унітарні зображення групи хвильового вектора  $G_k$ . Відомо, що сума діагональних елементів зображення утворює характер цього зображення, який можна обчислити наступним чином:

$$\tau(g_E, g_d) = \tau(R_E) \times \sum_{\substack{j, j'=j' \\ b^*, R_d b^* = b^*}} \exp\{i(k - \Delta^* b^*)u(g_E, j)\} \quad (2.16)$$

Дане співвідношення справджується для випадку симорфних груп, а також коли  $k$  розміщений або в центрі зони Бріллюена, або на її границі.

Іншими словами, якщо  $N_R$  – число рівноважних точок, що не змінюють свого положення при дії елемента симетрії  $R$ , тоді:

$$\tau(R) = \sum_R \sum_{\alpha} \bar{\Delta}(R)_{k\alpha k\alpha} = N_R SpR = N_R (1 + 2 \cos \varphi_R) = \tau_{\text{кол}} \quad (2.17)$$

де  $\varphi_R$  – кут оберту. Нехай величина  $\tau(R)$  записана у вигляді лінійної комбінації характерів  $\tau^{(1)}(R)$ ,  $\tau^{(2)}(R)$ , ..... – різних незвідних зображень групи  $G$ :

$$\tau(R) = a'_1 \tau^{(1)}(R) + a'_2 \tau^{(2)}(R) + \dots \quad (2.18)$$

Тоді коефіцієнти розкладу будуть числом власних частот, що належать представленням  $D^{(1)}(R)$ ,  $D^{(2)}(R)$ , .....

Коефіцієнти  $a'_p$  знаходяться із співвідношення:

$$a'_p = 1/h \sum_R \tau(R) \tau^p(R) \quad (2.19)$$

де сумування проводиться по  $h$  елементам групи  $GN_i = \tau_{\text{кол}} \tau_i$ , де  $\tau_i$  – характер малого представлення за Ковальовим О.В. [67-69].

Для побудови повного коливного зображення використовуємо просторові групи по Ковальову О.В. [67-69]. Їх дія на позиції атомів кристалу в кубічній фазі задає групу атомів, які не змінюють свого положення.

Отже, використовуючи всі дані позицій атомів пірохлору, результат дії елементів симетрії кубічної просторової групи  $Fd-3m$  (No.227), згідно формул (2.17–2.19) отримаємо розклад на незвідне зображення в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена

структури ідеального пірохлору, який наведено у таблиці 2.7, де  $\tau_1-A_{1g}$ ,  $\tau_3-E_g$ ,  $\tau_4-F_{2g}$ ,  $\tau_5-F_{1g}$ ,  $\tau_7-A_{2u}$ ,  $\tau_8-E_u$ ,  $\tau_9-F_{2u}$ ,  $\tau_{10}-F_{1u}$ .

Таблиця 2.7. Коливне зображення в точці Г зони Бріллюена структури ідеального пірохлору.

Атом	ПСТ	Симетрія позиції	Незвідні зображення
А	16c	$-3m (D_{3d})$	$\tau_7+\tau_8+\tau_9+2\tau_{10}$
В	16d	$-3m (D_{3d})$	$\tau_7+\tau_8+\tau_9+2\tau_{10}$
Х	48f	$2mm (C_{2v})$	$\tau_1+\tau_3+3\tau_4+2\tau_5+\tau_7+\tau_8+2\tau_9+3\tau_{10}$
У	8a	$-43m (T_d)$	$\tau_4+\tau_{10}$
Загальне			$\tau_1+\tau_3+4\tau_4+2\tau_5+3\tau_7+3\tau_8+4\tau_9+8\tau_{10}$

З розгляду таблиці характеристик точкової групи симетрії  $O_h$  [50, 67-69], фонони, що належать представленню  $1\tau_{10} (F_{1u})$  є акустичними, інші  $7\tau_{10} (F_{1u})$  — інфрачервоно активними, а  $\tau_1 (A_{1g})$ ,  $\tau_3 (E_g)$ ,  $4\tau_4 (F_{2g})$  – активними раманівськими модами [52, 65].

Порівняння отриманого коливного зображення (таблиця 2.7) з даними інфрачервоних (ІЧ) спектрів та спектрів раманівського розсіювання [52, 65] кристалів пірохлору  $A_2B_2X_6Y$  [ $NaCaMg_2F_7$ ,  $Gd_2Ti_2O_7$ ,  $Dy_2Ti_2O_7$ ,  $Ho_2Ti_2O_7$ ,  $Tl_2Mn_2O_7$  та  $In_2Mn_2O_7$ , для яких повне незвідне зображення в точці Г зони Бріллюена описується формулою (2.20)] показало, що теоретичні та експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

$$\tau(R) = A_{1g} + 3A_{2u} + 3E_u + E_g + 8F_{1u} + 2F_{1g} + 4F_{2u} + 4F_{2g} \quad (2.20)$$

Отриманий вигляд опису ідеальної структури пірохлорів та концепція надпросторової симетрії дозволяють в подальшому більш детально досліджувати дисперсію фононного спектру цих складних кристалів із виділенням фононних залежностей, що пов'язані з певними композиційними структурними утвореннями, шляхом занулення їх масових характеристик.

## Висновки до розділу 2

1. Структура пірохлорів типу  $A_2B_2X_6Y$  описана в концепції надпросторової симетрії. Елементарна комірка кристалів типу  $In_2Mn_2O_7$  задається базисом гранецентрованої кубічної комірки ( $4a \times 4a \times 0$ ). Отримано повний набір векторів модуляції (32 вектора модуляції) та позицій атомів (32 позиції атомів) які розбиті на 10 зірок та орбіт, відповідно.
2. Побудовано програму розрахунку фононних спектрів в математичному пакеті *Maple* для пірохлору  $In_2Mn_2O_7$  в кубічній фазі. Динамічні матриці протокристала  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$  при цьому розраховувались, з врахуванням двох координаційних груп та вибраних наступних силових постійних:  $\alpha_1=3400$  Н/м,  $\alpha_2=850$  Н/м відповідно. В результаті розрахунку отримано 66 власних значень, з них у точці  $\Gamma$  зони Бріллюена 4 однократно вироджені значення, 4 двократно вироджених і 18 трьохкратно вироджених значення (табл.2.4). На основі цих даних побудовано графік фононних спектрів кристалу  $In_2Mn_2O_7$  на лініях  $\Gamma-X-M-R-\Gamma-M$  (рис. 2.7). Порівняння розрахованих нами дисперсних кривих з даними раманівського розсіювання та результатами розрахунків моделлю силових постійних ближнього порядку кристалів  $In_2Mn_2O_7$  (табл. 2.6) показало, що результати задовільно узгоджуються між собою.
3. В точці  $\Gamma$  зони Бріллюена побудовано коливне зображення ідеального пірохлора. Порівняння отриманого коливного зображення з даними ІЧ-спектрів та спектрів раманівського розсіювання кристалів пірохлору  $A_2B_2X_6Y$  показало, що теоретичні та експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

## РОЗДІЛ 3. ДИНАМІКА ГРАТКИ СУПЕРІОННИХ КРИСТАЛІВ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

### 3.1. Опис кристалічної структури кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Системи з іонною провідністю, а саме суперіоніки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , були розглянуті у розділі 1.3 на кристалографічну стійкість. Відмітимо, що на сьогодні вони викликають велике зацікавлення з боку як експериментаторів, так і теоретиків. Увага до цих систем зумовлена постійно зростаючими можливостями їх практичного застосування – у якості твердих електролітів у конденсаторах і акумуляторних батареях, а також у мембранах паливних комірок [70-79]. Особливу увагу в зв'язку з цим привертають суперіонні кристалічні провідники, для яких характерною є наявність високотемпературної фази з високою провідністю, носіями струму в якій є іони. Фізико-хімічні властивості суперіонних кристалічних провідників типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , власне, і визначає їхня кристалічна структура (рис. 3.1).

Основним завданням теоретичного дослідження динаміки ґратки суперіонних кристалів було провести (3+d)-мірний опис структур аргіродитів в концепції надпросторової симетрії та розрахувати дисперсію фононів цих структур.

Дослідження кристалічної структури високотемпературної фази кристалів типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  було розпочато у роботах [80-84], де було приведено параметри ґратки, координати атомів, температурні коефіцієнти зміни параметрів, заселеність та кути і відстані, що характеризують розміщення атомів у кристалічній ґратці. Піки на зображеннях Патерсона задають заселеність слідувачих положень: 24-кратно виродженої орбіти (g), 16-кратно виродженої позиції (e) та двох із чотирьох 4-кратно виродженої позиції (a), (b), (c), (d). В результаті проведеного аналізу вибрано наступні розміщення атомів: Cu у 24(g) із  $x=0$ , 16 із 20 S у 16(e) із  $x=3/8$ , а інші 4 S у 4(c), 4 Br у 4(a), атоми P у 4(b). Ізотропна структура, побудована виходячи із цих позицій, дає  $R=0$  [84].

Аналіз зображень Фур'є та інші результати вказують, що атоми Cu розупорядковані із 24(g) у чотири різні (близькі суміжні) позиції 48(h) [Cu(1), Cu(2), Cu(3), Cu(6)], у 16(e) із  $x=1/8$  [Cu(5)] та у 24(f) із  $x=1/4$  [Cu(4)].

Також визначено, що положення 4(a) та 4(c) мають змішану заселеність атомами Br та S, а атоми P, що були прив'язані до положень 4(b) частково змістилися у 4(d), тому обидві позиції тепер лише частково заповнені.

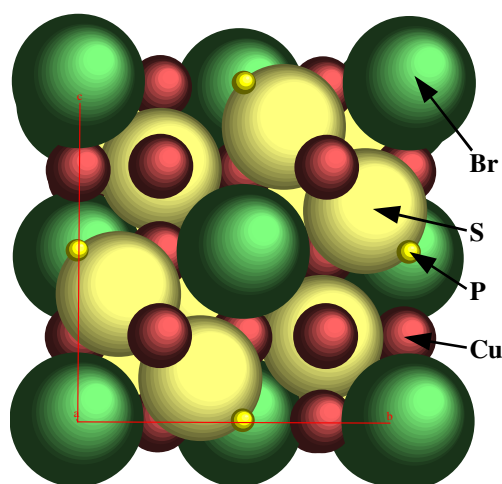


Рис.3.1. Елементарна комірка структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Типовим для архітектури кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  є каркас взаємо проникаючих, центрованих, напружених аніонних ікосаедрів, що формують тетрагонально щільно упаковану підгратку. Тому все сімейство кристалів, до якого належить і кристал  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , сімейство аргіродитів, також відоме як “ікосаедричні структури”. Загальна формула аргіродитів, що не містять галогенів, має вид:

$$A_{(12-n)/m}^{m+} B^{n+} X_6^{2-} \quad (3.1),$$

де коефіцієнти  $m$  та  $n$  є валентностями А-катіонів ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) та В-катіонів ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ), відповідно, а  $X$  ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ) є двовалентним аніоном [38, 84, 85].



Різноманітність композицій, що є типовими для сімейства аргіродитів, значно розширилася за рахунок можливості заміщення двовалентного халькогена одновалентним галогенним аніоном Y (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). Одержане зменшення загального аніонного заряду компенсується відповідним зменшенням кількості A – катіонів. Таким чином, більш загальною формулою, що описує всі можливі заміщення при одержанні аргіродитів, є

$$A_{(12-n-x)/m}^{m+} B^{n+} X_{6-x}^{2-} Y_x, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (3.2),$$

де, B – катіони, у силу їх розмірів і хімічної природи, розміщуються у тетраедричних порожнинах. Їх число на одиничну комірку рівне 4, тобто 1/6 від числа аніонів;

A – катіони мають знаходитися у різних положеннях. Їх число на одну комірку, виходячи із умов нейтральності заряду, визначається загальним числом негативно заряджених X та Y аніонів мінус заряд B – катіонів.

Кристалічна структура в низькосиметричній фазі складається із аніонного каркасу і досить своєрідним, характерним для даного типу кристалів, заповненням в позиціях катіонного каркасу [84, 86, 87] атомів Cu. Так атоми Cu (1,2,5) розташовані тетраедрично до атомів S та Br і займають координати близькі до 48 – кратно вироджених позицій в кубічній фазі, а інші атоми Cu (3,4,6) розміщені тригонально до атомів S та близькі до 24 – кратно виродженої позиції в високотемпературній фазі [84] (рис 3.2).

Кристалічну структуру зручно розглядати починаючи із аніонної підґратки, яка формується атомами Сірки та Броду. Шістнадцять (із 20) атомів Сірки займають 16(e). Інші разом із Бродом розподілені між 4(a) і 4(c) і позначаються (Br-S) та (S-Br) відповідно. Аніони формують каркас із центрованих, взаємо проникних і трохи деформованих ікосаедрів, як вже зазначалося вище, кожен аніон оточений 12 сусідами, що розташовані у вершинах ікосаедра [88, 89]. Ребра ікосаедра та лінії, які сполучають його вершини із центром, формують (у ідеальному випадку) 20 тригональних, псевдотетраедричних пірамід. Деформація кожного ікосаедра є такою, що

утворюється 2 неспотворених та 18 спотворених тетраедра, тобто 8 та 64, відповідно, на елементарну комірку. Два ідеальних тетраедра T(1) та T(2) слабо відрізняються розмірами і формуються тільки із атомів Сірки. З поміж спотворених тетраедрів, утворених S, (Br-S) та (S-Br), можна розрізнити 4 різних типи T(3)-T(6). Отже, існує 6 типів тетраедричних положень у аніонній підґратці: 2 неспотворених та 4 спотворених. Цікавим є те, що для опису цієї структури підходять ті самі коди та схема, що і для структури  $\text{MgCu}_2$ . А саме, 16 атомів сірки у 16(e) відповідають атомам Cu, а (Br-S) та (S-Br) у 4(a) та 4(c) відповідно атомам Mg у  $\text{MgCu}_2$ .

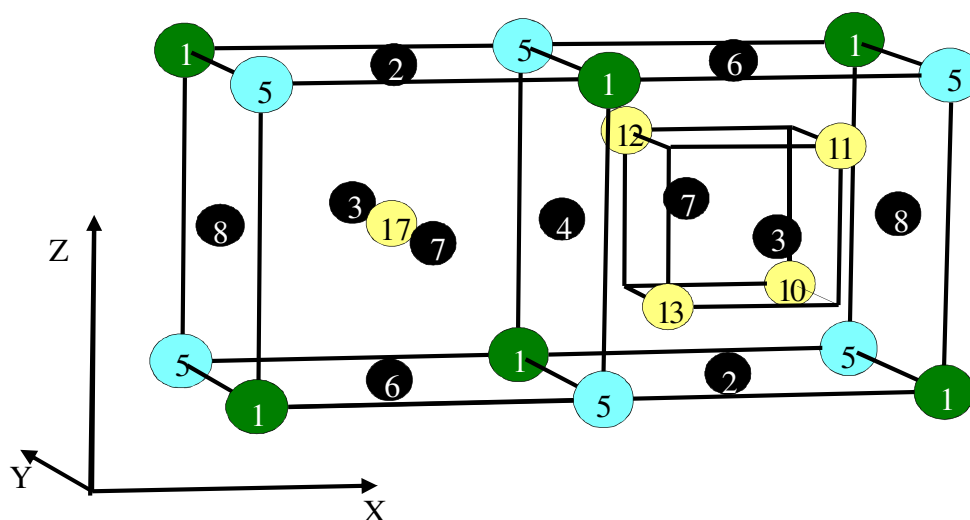


Рис.3.2. Елементарна комірка структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

з нумерацією позицій атомів у межах її примітивної комірки

(1 – атом Br; 5 – атом P; 10, 11, 12, 13, 17 – атоми S; 2, 3, 4, 6, 7, 8 – атоми Cu).

Оптимальна упаковка у такій ікосаедричній установці одержується при відношенні  $A:B=1:2$  та при співвідношенні радіусів  $r_A \div r_B = \sqrt{3} \div \sqrt{2} = 1,225$ . Для  $\text{MgCu}_2$  це відношення становить 1,250, а для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  тільки 1,065 [84]. На додаток існує складність із більшою безпосередньою складовою атомів Броду, аніж у атомів Сірки. Це зумовлює великі температурні фактори для “атомів” (Br-S) та (S-Br) у структурі.

Усі позиції у катіонній підгратці є частково заповненими.

При моделюванні катіонної підгратки найкращий результат отримується при таких умовах: є дві позиції для атомів Cu – позиції 48(h), тетраедрично орієнтовані атомами S та Br, та позиції 24(g), тригонально координовані атомами S. У цьому випадку параметр заселеності для позиції 24(g) складає 70% при 420 К і зменшується при зменшенні температури (табл.3.1).

Тому кристалічна структура кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  може бути представлена як така, що складається із 4 тетраедрів  $\text{SBr}_4$ , на ребрах яких розміщені атоми Cu та атоми S і P між ними (рис.3.3) [40].

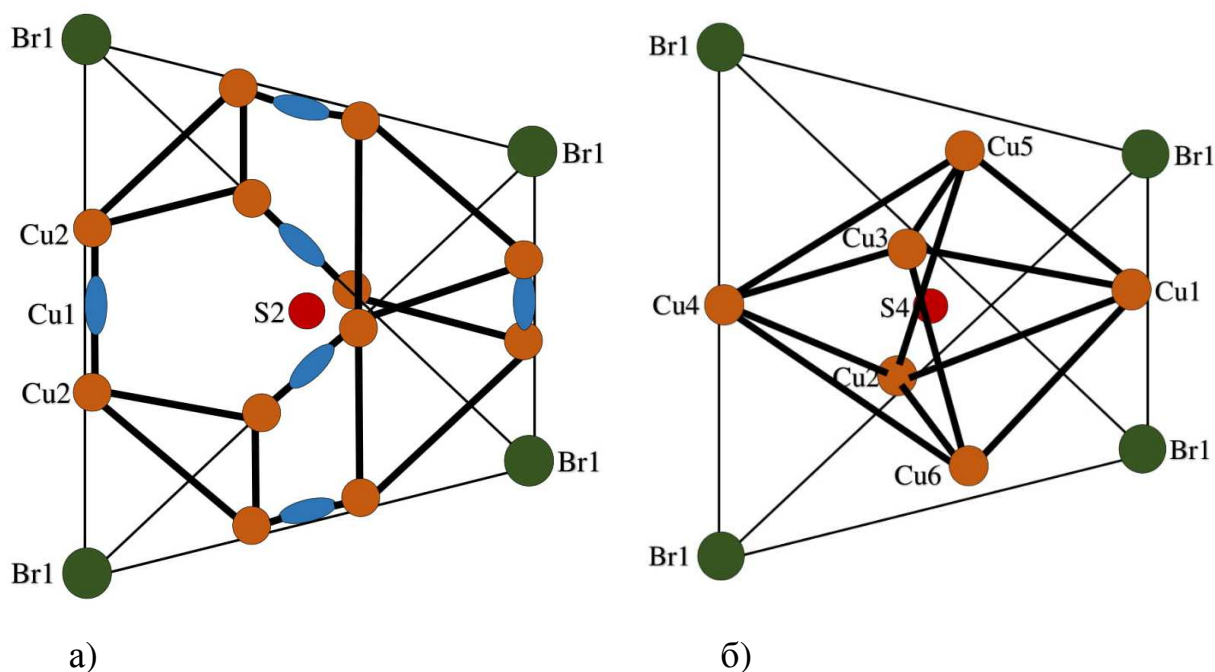


Рис. 3.3. Розташування атомів Cu у тетраедрі Br у пара еластичній-суперіонній фазі (а) (кубічна фаза із просторовою групою  $F-43m$ ) та сегнетоеластичній – несуперіонній фазі при 50 К (б) (моноклінна фаза із  $Cc$  просторовою групою симетрії) [40].

Атоми розташовуються у найменших (неспотворених) тетраедричних положеннях аніонної підгратки. P(1) у T(1) із 85% заселеністю, і P(2) у T(2) із 15%. 24 атоми Міді розподілені між 6 частково (і статистично) заповненими

позиціями, що пов'язані із різними позиціями у межах створених аніонних тетраедрів. Взагалі, 87% атомів Cu (Cu(1), Cu(2), Cu(3), Cu(6)) розташовані у 4 різних 48-кратно вироджених позиціях із різними відсотками заселеності. Інші 13% (Cu(4), Cu(5)) розташовані у 24(f) і 16(e) відповідно. Загальне число атомів Cu у незалежних положеннях рівне  $24,0 \pm 1,6$  на комірку згідно хімічного аналізу.

Cu(1) розміщений близько до центру одної грані T(6), тому його оточення скоріше тригональне, аніж у Cu(2), Cu(3), що розташовані близько до центру тетраедра T(6) і їх оточення є тетраедричним. Cu(5) має лінійне оточення відносно двох аніонів. Cu(6) розташований у одній площині із двома атомами Сірки. Коротка відстань Cu(6)-S є відомою і становить  $1,77\text{\AA}$ . Причиною наявності атомів Міді у слабо заповненій позиції Cu(6) є часткове заповнення Фосфором еквіточок 4(b), 15% з яких є пустими. Тому частина атомів Cu(1) - Cu(3) зміщаються у позицію Cu(6) до пустих позицій у 4(b) [84].

### **3.2. Фазові переходи та роль стрибків атомів Cu в іонній провідності у кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$**

При низьких температурах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  зазнає два фазових переходу. По даним аналізу диференціально скануючої калориметрії (DSC аналізу) та температурним залежностям параметрів ґратки при температурі  $T_c \cong 270\text{K}$  відбувається сегнетоеластичний фазовий перехід [84]. Положення суперіонного переходу із DSC аналізу чітко видно по гістерезису, характерному для фазових перетворень першого роду з малою ентальпією ( $\Delta H \cong 2,5 \times 10^{-2}$ ) при  $T_s \cong 169\text{K}$ . Аномалій у температурній залежності і параметрів ґратки у цьому інтервалі температур (нижче  $T_c$ ) не виявлено.

Як було показано вище, всі ці близькі структури походять від загальної високотемпературної прафази з кубічною симетрією  $F-43m$ . Структура цієї фази була визначена для композиції  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . Елементарна комірка цієї фази

містить чотири формульні одиниці. А-катіони розташовані випадково між 48 еквівалентними тетраедричними положеннями у межах каркасу аніонного ікосаедру. В залежності від композиції прафаза зазнає переходу у одну або декілька типових низькотемпературних фаз. Внаслідок спотворення комірки 48 тетрагональних положень розщеплюються на декілька нееквівалентних позицій, що залежать від природи та числа А-катіонів, розміщуючи їх у різних варіантах. Температури переходів для сімейства аргіродитів коливаються у досить широких межах, так якщо для  $\text{Cd}_{3,5}\text{PS}_6$   $T_c=663\text{K}$ , то для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  вона рівна  $T_c=113\text{K}$ .

Слід відмітити, що  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  проявляє високу провідність [84] що викликана міграцією атомів Cu (іонів). При  $30^\circ\text{C}$  іонна провідність становить  $1.5 \cdot 10^{-7} \text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ , а при  $250^\circ\text{C}$  вона зростає до  $3.4 \cdot 10^{-5} \text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ . Термічна енергія активації рівна 0,35 eV. Пояснення механізму іонної провідності може бути одержане шляхом дослідження позицій атомів Cu та напрямків їх термальних еліпсоїдів.

$\text{Cu}(1) \text{—} \text{Cu}(3)$  розташовані у межах спотвореного тетраедра  $T(6)$ . Відносно близьке розташування цих позицій може привести до виникнення стрибків атомів Cu між ними при малому термічному збуренні.

Пояснення міграції іонів Cu у суміжний канал аніонного тетраедру є те, що найдовші вісі (високо анізотропних) термічних еліпсоїдів  $\text{Cu}(2)$  та  $\text{Cu}(3)$  направлені до  $\text{Cu}(5)$  та  $\text{Cu}(4)$  відповідно. Останні атоми лежать на ребрах  $(\text{Br-S})$ - $(\text{S-Br})$  та гранях  $(\text{S-S})$ - $(\text{Br-S})$  тетраедрів  $T(5)$  та  $T(6)$  відповідно. Отже, позиції  $\text{Cu}(2)$  та  $\text{Cu}(3)$  можна розглядати як стартові для термічних стрибків іонів Cu спочатку у позиції  $\text{Cu}(5)$  та  $\text{Cu}(4)$  відповідно, а потім у положення  $\text{Cu}(2)$  та  $\text{Cu}(3)$  сусіднього тетраедра (довжина стрибка  $\text{Cu}(2) \rightarrow \text{Cu}(5) \rightarrow \text{Cu}(2)$   $1,37 \text{ \AA}$ , і рівна спільному ребру двох  $T(6)$  тетраедрів). Довжина стрибка  $\text{Cu}(3) \rightarrow \text{Cu}(4) \rightarrow \text{Cu}(3)$  рівна  $1,9 \text{ \AA}$ . Іон із  $T(6)$  перетинає спільну грань двох  $T(5)$  тетраедрів, проходить другий  $T(5)$ , і, на кінець, осідає у сусідньому  $T(6)$  [84, 90].

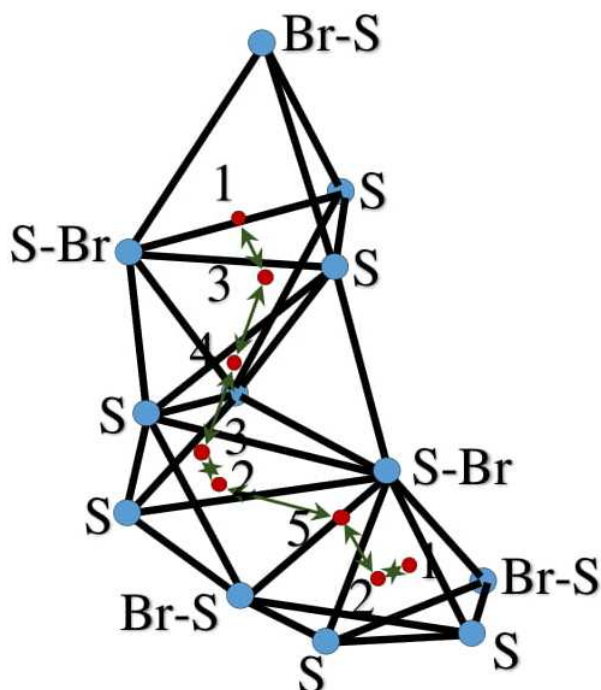


Рис. 3.4. Один із можливих шляхів міграції іонів міді ( $\text{Cu}(3) \rightarrow \text{Cu}(4) \rightarrow \text{Cu}(3)$ ) та ( $\text{Cu}(2) \rightarrow \text{Cu}(5) \rightarrow \text{Cu}(2)$ ) у структурі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Можливість такого процесу підтверджує низька позиційна заселеність положень  $\text{Cu}(4)$ ,  $\text{Cu}(5)$ , що відображає малу тривалість перебування іонів міді у цих позиціях під час міграції.

Часткове заповнення еквіположень атомів фосфору у 4(b) та 4(d) також впливає на іонну провідність. Саме за рахунок високого позитивного заряду  $\text{P}^{5+}$  положення  $\text{Cu}(4)$ , важлива компонента стрибків  $\text{Cu}(3) \rightarrow \text{Cu}(4) \rightarrow \text{Cu}(3)$ , буде незанятою (рис.3.4) [91].

Високі температурні фактори (Br-S) та (S-Br) роблять більш імовірним полегшення стрибкового механізму за рахунок зв'язаних коливань цих атомів.

### 3.3. Представлення кристалічної структури $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ в кубічній та моноклінній сингоніях

Нагадаємо, що досліджувані кристали мають високотемпературну кубічну сингонію і описуються просторовою групою  $F\bar{4}3m$ . При цьому  $a=b=c=9.708 \text{ \AA}$  і кут, що знаходиться між векторами  $a$  і  $c$  становить  $90$  градусів. При температурах  $50 \text{ K}$  і нижче вони належать до моноклінної сингонії із просторовою групою  $Cc$ , де  $a=11.8147 \text{ \AA}$ ,  $b=6.816 \text{ \AA}$ ,  $c=11.92 \text{ \AA}$ , а кут  $\beta$  стає рівним  $109.5$  градусів [84].

Фазовий перехід від однієї симетрії до іншої може проходити через проміжкові ромбічну або тетрагональну сингонію. На сьогоднішній день ми не можемо ще сказати через яку із них він відбувається.

Нагадаємо (розділ 3.1), що комірка Браве досліджуваного кристалу у кубічній сингонії містить 24 атоми  $\text{Cu}(1)$ , 48 атомів  $\text{Cu}(2)$ , по чотири атоми  $\text{Br}$ ,  $\text{S}(2)$ ,  $\text{P}$  та 16 атомів  $\text{S}(3)$ . Таким чином на одну комірку Браве припадає 100 атомів, а на елементарну комірку – 25 атомів.

Отже, високотемпературна фаза відноситься до гранецентрованого, а низькотемпературна до базецентрованого типу ґраток Браве [66, 91]. Обидві вони можуть бути зображені на одному рис. 3.5.

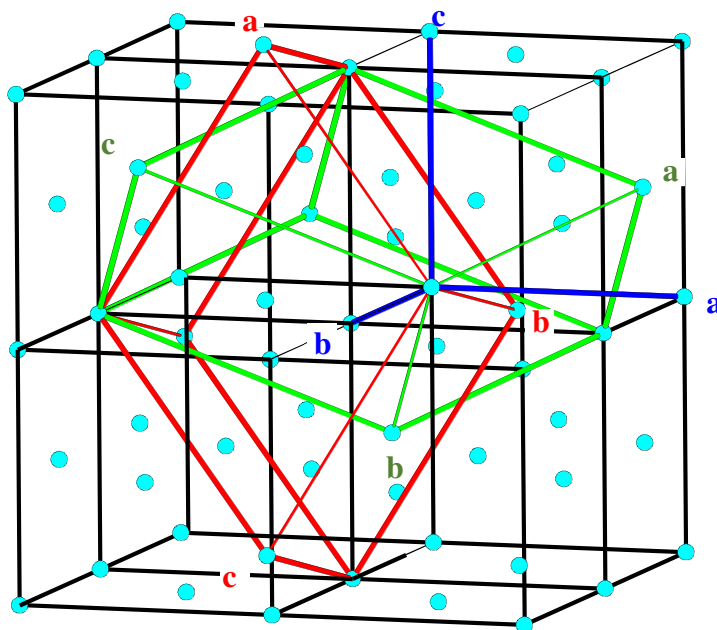


Рис. 3.5. Кубічна та моноклінна ґратки Браве кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Перехід від одного типу ґратки до іншого може бути здійснений шляхом деформації зсуву (рис.3.6), який змінює один із кутів у вершині, наприклад CBD, і зміною довжини ребра AB і паралельних йому ребер CK, DG, ML. Отриманий при цьому паралелепіпед, інваріантний до  $C_{2h}$ , показаний на рис.3.6 жирними лініями. Його грань EFGD є довільним паралелограмом і лежить в одній із площин відображення. Грані CDEH і CDGK є прямокутниками і перпендикулярні площині EFGD, так як їх ребра CD, HE, KG і NF паралельні осі другого порядку.

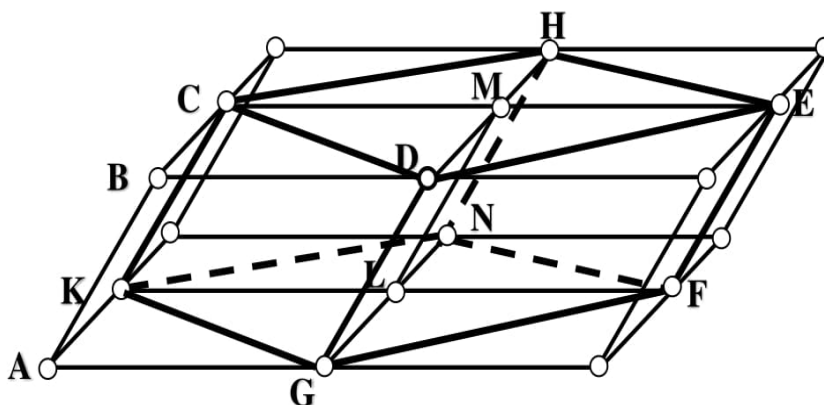


Рис.3.6. Відповідність ґраток Браве при переході від ромбоєдричної до моноклінної систем.

Отже зміна структури відбувається при фазовому переході від кубічної сингонії в моноклінну що супроводжується помітною зміною кута  $\beta$  і довжин векторів  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  і  $\mathbf{c}$  та може бути описаний як неперервний.

Для аналізу зміни положень атомів при фазовому переході зручно скористатись зв'язком між кубічною та псевдомоноклінною ґратками. Цей перехід відбувається за відповідними рівняннями, які задають зв'язок між їхніми базисними векторами [87]:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_k &= 0,5\mathbf{a}_m + \mathbf{b}_m - 0,5\mathbf{c}_m \\ \mathbf{b}_k &= 0,5\mathbf{a}_m + \mathbf{b}_m + 0,5\mathbf{c}_m \\ \mathbf{c}_k &= 0,5\mathbf{a}_m - 0,5\mathbf{c}_m \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$



Таблиця 3.1. Положення атомів в кубічній сингонії  $F\bar{4}3m$  структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , та заселеність  $P$  (%) атомів у кристалі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (по Haznar A. et al.) [40].

		Положення	X	Y, Z	P(%)
295K	Cu(1)	24(g)	0.02362(10)	0.25	62.4
	Cu(2)	48(h)	0.01914(22)	0.30918(53)	37.6
	Br(1)	4(f)	0	0	98.9
	S(2)	4(c)	0.25	0.25	98.9
	S(3)	16(e)	0.62183(5)	0.62183(5)	100
	P(1)	4(b)	0.5	0.5	100
420K	Cu(1)	24(g)	0.02329(14)	0.25	69.5
	Cu(2)	48(h)	0.01798(45)	0.31182(96)	30.5
	Br(1)	4(f)	0	0	98.0
	S(2)	4(c)	0.25	0.25	98.0
	S(3)	16(e)	0.62161(8)	0.62161(8)	100
	P(1)	4(b)	0.5	0.5	100

Таблиця 3.2. Положення атомів у моноклінній сингонії  $Cc$  структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .  
Всі позиції є повністю зайнятими (по Haznar A. et al.) [40].

Атом	Положення	X	Y	Z
Cu(1)	4(a)	0.999(3)	0.152(3)	0.388(3)
Cu(5)	4(a)	0.701(3)	0.915(4)	0.88(2)
Cu(3)	4(a)	0.819(3)	0.533(5)	0.385(3)
Cu(4)	4(a)	0.770(3)	0.766(4)	0.119(2)
Cu(2)	4(a)	0.996(3)	0.967(5)	0.103(2)
Cu(6)	4(a)	0.984(3)	0.478(5)	0.613(2)
P	4(a)	0.747	0.753	0.624
S(1)	4(a)	0.684(5)	0.994(9)	0.695(4)
S(2)	4(a)	0.693(5)	0.504(10)	0.184(4)
S(3)	4(a)	0.934(5)	0.238(8)	0.185(4)
S(5)	4(a)	0.691(5)	0.751(12)	0.440(2)
S(4)	4(a)	0.854(5)	0.266(8)	0.488(2)
Br	4(a)	0.000(2)	0.751(5)	0.371(1)

Існують і обернені перетворення, які представляють перехід із псевдомоноклінної сингонії у кубічну:

$$\left. \begin{aligned} a_m &= -0,5a_k + 0,5b_k + c_k \\ b_m &= 0,5a_k + 0,5b_k \\ c_m &= -0,5a_k + 0,5b_k - c_k \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

При цьому  $a=c=9.708\text{\AA}$  і кут  $\beta=109^\circ$ . Ці значення можуть розглядатися як стартові для визначення поля зміщень. Із-за малої зміни кута  $\beta$  є нерівність базисних векторів  $a_m$  і  $c_m$ , в результаті цього фазовий перехід проходить не по ланцюжку  $O_h \rightarrow D_{3d} \rightarrow C_{2h}$ , а реалізується відразу у моноклінну сингонію.

Положення атомів кристалічної ґратки кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  в кубічній та моноклінній сингоніях представлені в таблицях 3.1-3.2 відповідно.

### 3.4. 3d-мірний опис та динаміка просторової ґратки суперіоніків типу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Кристалічна структура прафази  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  може бути описана аналогічно до класу структур типу шпінелі, який об'єднує цілий ряд речовин із хімічною формулою  $\text{XU}_2\text{O}_4$  [92]. Так клас шпінелі можна віднести до сімейства з природною  $(8a \times 8a \times 8a)$ - надґраткою [56, 64, 93]. В якості структури протокристала найбільш зручно вибрати ОЦК-ґратку. Додатковий простір  $V_d$  представимо ГЦК-базисом [94]. Отже, утворений (3+3)-вимірний простір матиме прямий та обернений базиси:

$$\begin{aligned} a_1 &= (-a, a, a, 1/4 \cdot b, -1/4 \cdot b, -1/4 \cdot b); \\ a_2 &= (a, -a, a, -1/4 \cdot b, 1/4 \cdot b, -1/4 \cdot b); \\ a_3 &= (a, a, -a, -1/4 \cdot b, -1/4 \cdot b, 1/4 \cdot b); \\ a_4 &= (0, 0, 0, 0, b, b); \\ a_5 &= (0, 0, 0, b, 0, b); \\ a_6 &= (0, 0, 0, b, b, 0); \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned}
b_1^* &= (0, \pi/a, \pi/a, \pi/a, 0, 0, 0); \\
b_2^* &= (\pi/a, 0, \pi/a, 0, 0, 0); \\
b_3^* &= (\pi/a, \pi/a, 0, 0, 0, 0); \\
b_4^* &= (-\pi/4a, \pi/4a, \pi/4a, -\pi/b, \pi/b, \pi/b); \\
b_5^* &= (\pi/4a, -\pi/4a, \pi/4a, \pi/b, -\pi/b, \pi/b); \\
b_6^* &= (\pi/4a, \pi/4a, -\pi/4a, \pi/b, \pi/b, -\pi/b).
\end{aligned}
\tag{3.6}$$

Легко переконатися в тому, що отриманий базис задовільняє нашій структурі. Дійсно, сума  $4(a_1 + a_2)$  дає вектор  $(0, 0, 8a, 0, 0, -2b)$ , який можна задати як різницю  $(0, 0, 8a, 0, 0, 0) - (0, 0, 0, 0, 0, -2b)$ , де останній є трансляцією як сума  $a_4 + a_5 - a_6$ . Тому вектор  $(0, 0, 8a, 0, 0, 0)$  також є трансляцією [92, 94].

Аналогічно можемо отримати і вектори:

$$\begin{aligned}
(4a, 4a, 0, 0, 0, 0) \\
(4a, 0, 4a, 0, 0, 0) \\
(0, 4a, 4a, 0, 0, 0)
\end{aligned}
\tag{3.7}$$

що співпадають з трансляціями шпінельної структури у тривимірному просторі [92, 95- 97].

Сукупність модуляційних векторів, як це зазначалося вище, визначається лінійною комбінацією тривимірних компонент  $b_4^*$ ,  $b_5^*$ ,  $b_6^*$  оберненого базису:

$$\begin{aligned}
b_1 &= (-1/4 \cdot \pi/a, 1/4 \cdot \pi/a, 1/4 \cdot \pi/a); \\
b_2 &= (1/4 \cdot \pi/a, -1/4 \cdot \pi/a, 1/4 \cdot \pi/a); \\
b_3 &= (1/4 \cdot \pi/a, 1/4 \cdot \pi/a, -1/4 \cdot \pi/a).
\end{aligned}
\tag{3.8}$$

Їх кількість в межах ЗБ ОЦК-ґратки вказує на кількість вузлів, генерованих множиною векторів модуляції в елементарній комірці. Вибраний базис задає сукупність 32-ох векторів, що співпадає з шпінельним варіантом [98, 99].

Оскільки симетрія оберненої і прямої ґратки однакова, то об'єднавши позиції атомів у елементарній комірці протокристалла в орбіти, а вектори модуляції в зірки, дістанемо два розбиття однакового вигляду [35, 92, 100, 101].

Повна сукупність охоплює 32 вектори модуляції, що розпадаються на 10 зірок, а множина 32-ох можливих позицій атомів — на 10 орбіт [35, 92, 98, 100, 101] (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3. Об'єднання модуляційних векторів в орбіти, позицій в зірки прафази  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [100, 101].

№ орбіти (зірки)	Модуляційні вектори, об'єднані в зірки	Позиції атомів, об'єднані в орбіти
1	$[0, 0, 0]$	$[0, 0, 0]$
2	$[\pi/a, 0, 0]$	$[4a, 0, 0]$
3	$[\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a]$	$[2a, 2a, 2a]$
4	$[-\pi/2a, -\pi/2a, -\pi/2a,]$	$[-2a, -2a, -2a]$
5	$[\pi/2a, 0, 0]; [0, \pi/2a, 0];$ $[0, 0, \pi/2a]; [-\pi/2a, 0, 0];$ $[0, -\pi/2a, 0]; [0, 0, -\pi/2a]$	$[2a, 0, 0]; [0, 2a, 0];$ $[0, 0, 2a]; [-2a, 0, 0];$ $[0, -2a, 0]; [0, 0, -2a];$
6	$[\pi/2a, \pi/2a, 0]; [0, \pi/2a, \pi/2a];$ $[\pi/2a, 0, \pi/2a]; [-\pi/2a, \pi/2a, 0];$ $[0, \pi/2a, -\pi/2a]; [-\pi/2a, 0, \pi/2a]$	$[2a, 2a, 0]; [0, 2a, 2a];$ $[2a, 0, 2a]; [-2a, 2a, 0];$ $[0, 2a, -2a]; [-2a, 0, 2a]$
7	$[\pi/4a, \pi/4a, \pi/4a]; [-\pi/4a, -\pi/4a, \pi/4a];$ $[-\pi/4a, \pi/4a, -\pi/4a]; [\pi/4a, -\pi/4a, -\pi/4a]$	$[a, a, a]; [-a, -a, a];$ $[-a, a, -a]; [a, -a, -a]$
8	$[-\pi/4a, -\pi/4a, -\pi/4a]; [-\pi/4a, \pi/4a, \pi/4a];$ $[\pi/4a, \pi/4a, -\pi/4a]; [\pi/4a, -\pi/4a, \pi/4a]$	$[-a, -a, -a]; [-a, a, a];$ $[a, a, -a]; [a, -a, a]$
9	$[3\pi/4a, 3\pi/4a, 3\pi/4a];$ $[-3\pi/4a, -3\pi/4a, 3\pi/4a];$ $[-3\pi/4a, 3\pi/4a, -3\pi/4a];$ $[3\pi/4a, -3\pi/4a, -3\pi/4a]$	$[3a, 3a, 3a];$ $[-3a, -3a, 3a];$ $[-3a, 3a, -3a];$ $[3a, -3a, -3a]$
10	$[-3\pi/4a, -3\pi/4a, -3\pi/4a];$ $[-3\pi/4a, 3\pi/4a, 3\pi/4a];$ $[3\pi/4a, 3\pi/4a, -3\pi/4a];$ $[3\pi/4a, -3\pi/4a, 3\pi/4a]$	$[-3a, -3a, -3a];$ $[-3a, 3a, 3a];$ $[3a, 3a, -3a];$ $[3a, -3a, 3a]$

Це дозволяє записати систему рівнянь модулюючих доданків  $P_i(q_i, b^*)$  функції відносно амплітуд масової модуляції [102]:

$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^{32} \rho_j(q_j, b_j^*) e^{i(q_j n - b_j^* \Delta n)} \quad (3.9)$$

де вектори  $(q_i, b^*)$  представляють собою лінійні комбінації  $b_4^*, b_5^*, b_6^*$  в межах ЗБ ОЦК— ґратки [92, 102]. З врахуванням розбиття по зіркам для трьохвимірної проекції структури маємо:

$$M(n, 0) = \sum_{l=1}^{10} \rho_l(q_l, 0) \sum_{m=1}^{\text{позирці}} e^{i(q_{lm} n)} \quad (3.10)$$

де  $M(n, 0)$  - маса атома в позиції  $n$ ; ( $\Delta n=0$ ) [92, 99].

Закріплюючи за кожною орбітою іншу масу, запишемо систему у вигляді:

$$\begin{aligned} M_1 &= \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 + 6\rho_5 + 6\rho_6 + 4\rho_7 + 4\rho_8 + 4\rho_9 + 4\rho_{10}; \\ M_2 &= \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 + 6\rho_5 + 6\rho_6 - 4\rho_7 - 4\rho_8 - 4\rho_9 - 4\rho_{10}; \\ M_3 &= \rho_1 + \rho_2 - \rho_3 - \rho_4 - 6\rho_5 + 6\rho_6 - 4i\rho_7 + 4i\rho_8 + 4i\rho_9 - 4i\rho_{10}; \\ M_4 &= \rho_1 + \rho_2 - \rho_3 - \rho_4 - 6\rho_5 + 6\rho_6 + 4i\rho_7 - 4i\rho_8 - 4i\rho_9 + 4i\rho_{10}; \\ M_5 &= \rho_1 + \rho_2 - \rho_3 - \rho_4 + 2\rho_5 - 2\rho_6; \\ M_6 &= \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 - 2\rho_5 - 2\rho_6; \\ M_7 &= \rho_1 - \rho_2 - i\rho_3 + i\rho_4; \\ M_8 &= \rho_1 - \rho_2 + i\rho_3 - i\rho_4; \\ M_9 &= \rho_1 - \rho_2 + i\rho_3 - i\rho_4; \\ M_{10} &= \rho_1 - \rho_2 - i\rho_3 + i\rho_4. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Розв'язавши її отримаємо:

$$\begin{aligned} 32 \rho_1 &= M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + 6M_5 + 6M_6 + 4M_7 + 4M_8 + 4M_9 + 4M_{10}; \\ 32 \rho_2 &= M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + 6M_5 + 6M_6 - 4M_7 - 4M_8 - 4M_9 - 4M_{10}; \\ 32 \rho_3 &= M_1 + M_2 - M_3 - M_4 - 6M_5 + 6M_6 + 4iM_7 - 4iM_8 - 4iM_9 + 4iM_{10}; \\ 32 \rho_4 &= M_1 + M_2 - M_3 - M_4 - 6M_5 + 6M_6 - 4iM_7 + 4iM_8 + 4iM_9 - 4iM_{10}; \\ 32 \rho_5 &= M_1 + M_2 - M_3 - M_4 + 2M_5 - 2M_6 \\ 32 \rho_6 &= M_1 + M_2 + M_3 + M_4 - 2M_5 - 2M_6; \\ 32 \rho_7 &= M_1 - M_2 - M_3 + iM_4 + \sqrt[4]{2}(1+i)M_7 + \sqrt[4]{2}(1-i)M_8 - \sqrt[4]{2}(1-i)M_9 - \sqrt[4]{2}(1+i)M_{10}; \\ 32 \rho_8 &= M_1 - M_2 + M_3 - iM_4 + \sqrt[4]{2}(1-i)M_7 + \sqrt[4]{2}(1+i)M_8 - \sqrt[4]{2}(1+i)M_9 - \sqrt[4]{2}(1-i)M_{10}; \\ 32 \rho_9 &= M_1 - M_2 - M_3 + iM_4 - \sqrt[4]{2}(1-i)M_7 - \sqrt[4]{2}(1+i)M_8 + \sqrt[4]{2}(1+i)M_9 + \sqrt[4]{2}(1-i)M_{10}; \\ 32 \rho_{10} &= M_1 - M_2 + M_3 - iM_4 - \sqrt[4]{2}(1+i)M_7 - \sqrt[4]{2}(1-i)M_8 + \sqrt[4]{2}(1-i)M_9 + \sqrt[4]{2}(1+i)M_{10}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Наведений розв'язок задає бездефектну узагальнену структуру з хімічною формулою  $VNEFC_6 D_6 A_4 B_4 K_4 M_4$ , а  $XY_2O_4$  буде окремим випадком при  $V=E=X$ ;  $H=F=C=D=A=0$ ;  $D=K=O$ ;  $M=Y$ .

Для того, щоб отримати амплітуди модуляційних функцій суперіоніка  $Cu_6PS_5Br$  підставимо  $M_1=M_{Br}$ ;  $M_3=M_{S(1)}$ ;  $M_4=M_{S(2)}$ ;  $M_6=M_{Cu}$ ;  $M_{10}=M_{S(3)}$ ;  $M_2=M_5=M_7=M_8=M_9=0$ .

Тоді для нашого випадку матимемо:

$$\begin{aligned}
 \rho_1 &= 1/32(M_{Br} + M_P + M_{S(2)} + 6M_{Cu} + 4M_{S(3)}); \\
 \rho_2 &= 1/32(M_{Br} + M_P + M_{S(2)} + 6M_{Cu} - 4M_{S(3)}); \\
 \rho_3 &= 1/32(M_{Br} - M_P - M_{S(2)} + 6M_{Cu} + 4iM_{S(3)}); \\
 \rho_4 &= 1/32(M_{Br} - M_P - M_{S(2)} + 6M_{Cu} - 4iM_{S(3)}); \\
 \rho_5 &= 1/32(M_{Br} - M_P - M_{S(2)} - 2M_{Cu}); \\
 \rho_6 &= 1/32(M_{Br} + M_P + M_{S(2)} - 2M_{Cu}); \\
 \rho_7 &= 1/32(M_{Br} - iM_P + iM_{S(2)} - \sqrt{2}(1+i)M_{S(3)}); \\
 \rho_8 &= 1/32(M_{Br} + iM_P - iM_{S(2)} - \sqrt{2}(1-i)M_{S(3)}); \\
 \rho_9 &= 1/32(M_{Br} - iM_P + iM_{S(2)} + \sqrt{2}(1-i)M_{S(3)}); \\
 \rho_{10} &= 1/32(M_{Br} + iM_P - iM_{S(2)} + \sqrt{2}(1+i)M_{S(3)}).
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Нагадаємо, що в загальному випадку дисперсійні криві фононних спектрів складних кристалів визначаються як розв'язки матричного рівняння при умові рівності нулю визначника [35, 92, 100, 101]:

$$\left| D_{\alpha\beta}(\kappa - s\Delta^*b^*)\delta_{ss} - \omega^2 P_{ss}\delta_{\alpha\beta} \right| = \left| D - \omega^2 P_{ll\sigma} \right| = 0 \tag{3.14}$$

де  $D_{\alpha\beta}(\kappa - s\Delta^*b^*)$  динамічні матриці одноатомного протокристалу, які визначені в точках зони Бріллюена, що пов'язані векторами модуляції  $s\Delta^*b^*$ . Власні значення цієї матриці визначають енергетично вироджений стан протокристалу. Матриця  $P_{ll}$  визначає збурення, що реалізується у складному кристалі і визначається амплітудами модуляційних масових (окупаційних) функцій, заданих у позиціях складного кристалу в залежності від векторів модуляції  $s\Delta^*b^*$ , де  $\sigma_{ij}$  – матриця порядку  $(3 \times d)$ .

### 3.5. Узагальнена динамічна матриця в (3+3) - мірному описі та дисперсія фононного спектру кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Як ми вже сказали, що для кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  в якості структури протокристала найбільш зручно вибрати ОЦК- гратку. Тому трохи зупинимося на моделі протокристала, при цьому відповімо на запитання про різницю між одноатомним кристалом та протокристалом, а також про те, що являється спільним між протокристалом та реальним складним кристалом.

Протокристал на відміну від одноатомного кристалу відрізняється тим, що він є (3+d) –вимірним утворенням. Різницю добре видно при співставленні обернених ґраток. Розглянемо це на прикладі узагальненої шпінельної структури [92]. Одноатомна ОЦК –решітка з сталою ґратки  $a$  має обернений базис (3.6) з об’ємом зони Бріллюена  $V_a^{-1} = 2\pi^3 / a^3$ . Для протокристала об’єм ЗБ визначається об’ємом комірки побудованої на модуляційних векторах (3.8) та рівний  $V_b^{-1} = \pi^3 / 16a^3$ , тобто у 32 рази менший ніж об’єм ЗБ одноатомного кристала.

Мотив одноатомного кристала визначається масою атома, в той час як мотив протокристала – усередненою масовою характеристикою складного кристала. Протокристал і реальний кристал характеризуються одним і тим же силовим полем, при цьому вважається, що це універсальне силове поле реального кристала не залежить від позиції атома в елементарній комірці, а є характеристикою з періодичністю протокристала. Отже протокристал є прототипом гіпотетичної структури з щільною упаковкою атомів та усередненою масовою характеристикою мотиву.

Тому, усереднена масова характеристика та універсальне силове поле взаємодії формують протокристал. Тривимірна проекція протокристалу адекватна одноатомній структурі з відповідним усередненим мотивом.

На основі побудованої програми в програмному середовищі *Maple*, алгоритм якої наведено в розділі 2.3, проведено розрахунок фононного спектру

кристалічної структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена. В результаті отримано 39 власних значень, з них у точці  $\Gamma$  2 однократно вироджені значення, 2 двократно вироджених і 11 трьохкратно вироджених значення.

Розраховану дисперсію фононного спектру кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  на лініях  $\Gamma$ – $X$ – $M$ – $R$ – $\Gamma$ – $M$  представлено на рис.3.7 [35, 100-102].

Програмне забезпечення дозволило виділити фононні залежності, що пов'язані з певними композиційними структурними утвореннями, шляхом занулення деяких масових характеристик (рис. 3.8) [101]. При цьому чітко видно кореляції значень низькочастотних оптичних віток  $F_2$ ,  $F_1$  із значеннями  $\alpha_2=2.4$  Н/м для системи “P – S(2)” (рис.3.8 с) [101, 103].

Отже, порівняння розрахованих нами дисперсних кривих (рис. 3.7) [100, 101] з даними комбінаційного розсіювання [104] та з даними першопринципних розрахунків [104] кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (табл. 3.4) показало, що результати добре узгоджуються між собою.

Таблиця 3.4. Довгохвильові частоти коливань (в  $\text{cm}^{-1}$ )  
в кубічній фазі кристалла  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [35, 100-102, 104].

Симетрія	Теорія [104]	Експеримент [104]	Розрахунок (наші дані) [101]
$F_2$	72.3i (TO); 59i (LO)		
$F_1$	51.7i (TO); 20i (LO)		
$F_2$	74.2	74	78.3
$F_1$	80.8	78	79.3
$F_2$	109.2		121.1
E	147.6	156	118.2
A	206.0	234	177.5
$F_2$	211.0	245	126.8
$F_1$	317.5		293.4
$F_2$	320.0	316	375.4
E	347.0		369.6
$F_2$	348.9		400.5
A	415.4	427	393.6
$F_2$	511.3i (TO); 521i (LO)	547 (TO); 558 (LO)	505.7



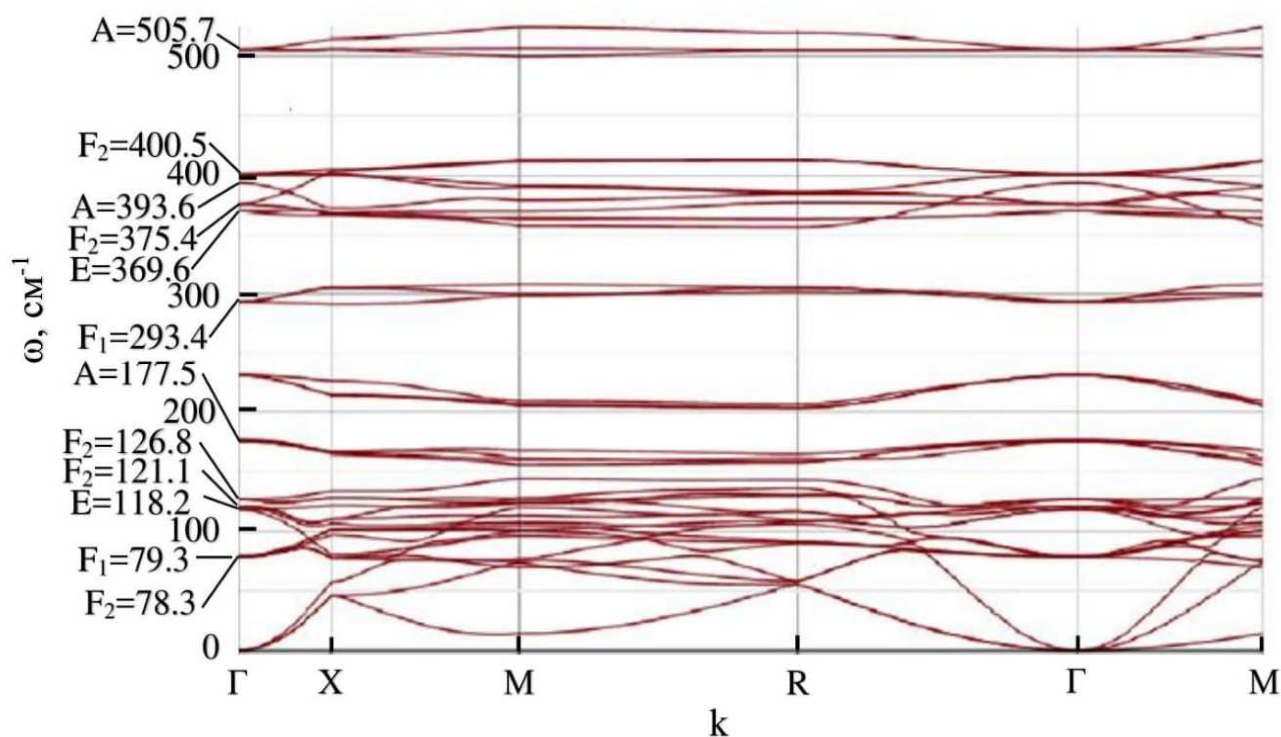


Рис.3.7. Фононний спектр кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  розрахований при виборі силових констант рівних:  $\alpha_1=114$  Н/м,  $\alpha_2=2.4$  Н/м,  $\alpha_3=0.8$  Н/м,  $\alpha_4=0.6$  Н/м,  $\alpha_5=0.5$  Н/м,  $\alpha_6=0.6$  Н/м [101].

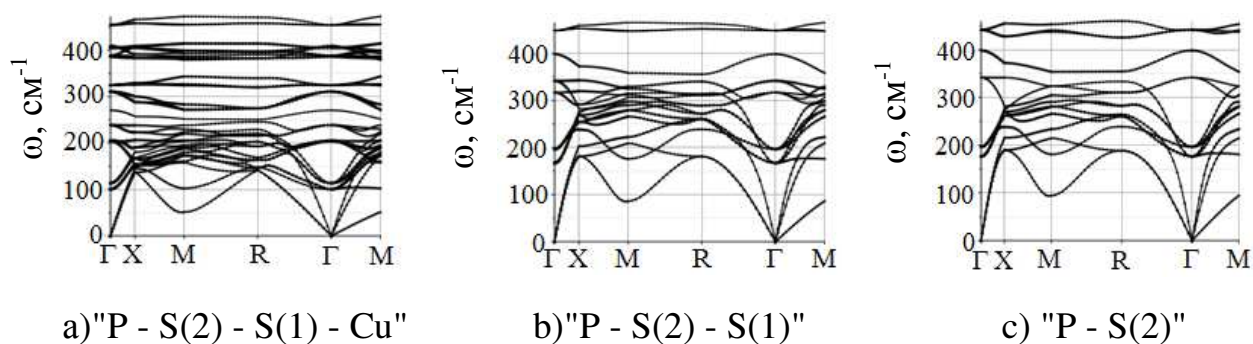


Рис. 3.8. Дисперсійні залежності для кристалічних систем із зануленими відповідними масовими характеристиками підсистем і вибраними для кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  значеннями силових констант ( а) –  $M_{\text{Br}}=0$ ; б) –  $M_{\text{Br}}=0$ ,  $M_{\text{Cu}}=0$ ; в) –  $M_{\text{Br}}=0, M_{\text{Cu}}=0, M_{\text{S}(1)}=0$ ) [101, 103].

Також, під час вивчення симетрії кубічної та моноклінної сингоній прафази кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , та зв'язку між цими сингоніями, ми отримали положення атомів у моноклінній фазі та побудували повне коливне зображення для прафази цього кристалу, що буде представлено нижче. Результати досліджень приведені у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Положення атомів у моноклінній, псевдомонотлінній та кубічній фазах.

<b>Сингонія № п.п.</b>	<b>Кубічна</b>	<b>Псевдо- монотлінна</b>	<b>Моноклінна (дана)</b>
1	$\text{Cu}(1)(0,1/4,1/4)$	$\text{Cu}(6)(0, 1/2, 5/8)$	$\text{Cu}(6)(0.984,0.478,0.613)$
2	$\text{Cu}(2)(1/4,1/4,0)$	$\text{Cu}(3)(7/8,1/2,3/8)$	$\text{Cu}(3)(0.819,0.533,0.385)$
3	$\text{Cu}(3)(1/4,0,1/4)$	$\text{Cu}(4)(3/4,3/4,1/8)$	$\text{Cu}(4)(0.77, 0.766,0.119)$
4	$\text{S}(2)(1/4,1/4,1/4)$	$\text{S}(0)(3/8,3/4,5/8)$	$\text{S}(0)(0.691,0.751,0.440)$
5	$\text{S}(3)(5/8,5/8,5/8)$	$\text{S}(3)(5/16,3/4,3/16)$	$\text{S}(3)(0.934,0.238,0.185)$
6	$\text{S}(3)(5/8,3/8,3/8)$		$\text{S}(1)(11/16,0,11/16)$
7	$\text{S}(3)(3/8,5/8,3/8)$		$\text{S}(2)(11/16,1/2,3/16)$
8	$\text{S}(3)(3/8,3/8,5/8)$		$\text{S}(4)(11/16,3/4,7/16)$
9	$\text{Br}(0,0,0)$	$\text{Br}(0,3/4,3/8)$	$\text{Br}(0,0.751,0.371)$
10	$\text{P}(1/2,1/2,1/2)$	$\text{P}(3/4,3/4,5/8)$	$\text{P}(0.747,0.753,0.624)$

Різниця між отриманими положеннями атомів у псевдомонотлінній симетрії та даними у роботі [87] дадуть можливість визначити поле зміщення для кристалічної структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при фазовому переході кубічна – моноклінна сингонії.

### 3.6. Побудова повного коливного зображення для кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Для побудови повного коливного зображення необхідне знання всіх елементів просторової групи кристала. Під просторовою групою кристала розуміють всі можливі перетворення простору, що приводять кристал самий в себе. Отже всяка просторова група є одною із підгруп повної суттєвої афінної групи.

Суттєва афінна група складається із всіх можливих трансляцій і ортогональних перетворень звичайного трьохмірного простору. Елементи цієї групи здійснюють перетворення виду  $\mathbf{r}' = \mathbf{R}\mathbf{r} + \mathbf{a}$ , де  $\mathbf{R}$  – довільне ортогональне перетворення,  $\mathbf{a}$  – вектор неелементарної трансляції. Це ще записують у виді:  $\mathbf{r}' = \{\mathbf{R} | \mathbf{a}\}\mathbf{r}$ . Всякий елемент суттєвої афінної групи складається із двох частин: точкового перетворення  $\alpha$  і трансляції  $\mathbf{a}$ . В просторовій групі необхідно вказати як всі елементи симетрії, так і положення кожного обертового елемента всередині елементарної ґратки, що і відбувається заданням вектора  $\mathbf{a}$ .

До кубічної просторової групи  $F-43m$  [67-69] належать такі перетворення простору:

$h_1, (x, y, z), 1$	$h_{37}, (y, x, z), m_4,$
$h_2, (x, -y, -z), 4_1^2$	$h_{40}, (-y, -x, z), m_5,$
$h_3, (-x, y, z), 4_2^2$	$h_{41}, (x, z, y), m_8,$
$h_4, (-x, -y, z), 4_3^2$	$h_{42}, (x, -z, -y), m_9,$
$h_5, (y, z, x), 3_1^2$	$h_{45}, (z, y, x), m_6,$
$h_6, (y, -z, -x), 3_2^2$	$h_{47}, (-z, y, -x), m_7,$
$h_7, (-y, z, -x), 3_4^2$	$h_{38}, (y, -x, -z), -4_3,$
$h_8, (-y, -z, x), 3_3^2$	$h_{39}, (-y, x, -z), -4_3^3,$
$h_9, (z, x, y), 3_1$	$h_{43}, (-x, z, -y), -4_1,$
$h_{10}, (z, -x, -y) 3_3$	$h_{44}, (-x, -z, y), -4_1^3,$
$h_{11}, (-z, x, -y), 3_2$	$h_{46}, (z, -y, -x), -4_2^3,$
$h_{12}, (-z, -x, y) 3_4$	$h_{48}, (-z, -y, x), -4_2.$

Для моноклінної просторової групи:  $C_s^4$ ,  $C_{1h}^4$ ,  $h_{27}$ ,  $(x,-y,z)$ ,  $m_2$ . Поскілки кубічна група  $F-43m$  симорфна, то всі неелементарні трансляції рівні нулю. Група  $Cc$  несиморфна, тому вона задається елементами  $\{h \mid 0\}$  і  $\{h_{27} \mid 00c/2\}$ .

Їх дія на позиції атомів кристалу  $Cu_6PS_5Br$  в кубічній фазі задає істотну групу атомів, які не змінюють свого положення (таблиця 3.6).

Таблиця 3.6. Атоми які не змінюють свого положення  
в наслідок дії елементів групи.

Елементи симетрії	Cu(1)	Cu(2)	Br	S(2)	S(3)	P	Nr	$1+2\cos\varphi$
$h_1$	6Cu(1)	12Cu(2)	Br	S(2)	4S(3)	P	25	3
$h_2$	2Cu(1)		Br	S(2)		P	5	-1
$h_3$	2Cu(1)		Br	S(2)		P	5	-1
$h_4$ ,	2Cu(1)		Br	S(2)		P	5	-1
$h_5$			Br	S(2)	S(3)	P	4	0
$h_6$			Br	S(2)	S(3)	P	4	0
$h_7$			Br	S(2)	S(3)	P	4	0
$h_8$			Br	S(2)	S(3)	P	4	0
$h_9$			Br	S(2)	S(3)	P	4	0
$h_{10}$			Br	S(2)	S(3)	P	4	0
$h_{11}$			Br	S(2)	S(3)	P	4	0
$h_{12}$			Br	S(2)	S(3)	P	4	0
$h_{37}$	2Cu(1)	2Cu(2)	Br	S(2)	2S(3)	P	9	1
$h_{40}$	2Cu(1)	2Cu(2)	Br	S(2)	2S(3)	P	9	1
$h_{41}$	2Cu(1)	2Cu(2)	Br	S(2)	2S(3)	P	9	1
$h_{42}$	2Cu(1)	2Cu(2)	Br	S(2)	2S(3)	P	9	1
$h_{45}$	2Cu(1)	2Cu(2)	Br	S(2)	2S(3)	P	9	1
$h_{47}$	2Cu(1)	2Cu(2)	Br	S(2)	2S(3)	P	9	1
$h_{38}$			Br	S(2)		P	3	-1
$h_{39}$			Br	S(2)		P	3	-1
$h_{43}$			Br	S(2)		P	3	-1
$h_{44}$			Br	S(2)		P	3	-1
$h_{46}$			Br	S(2)		P	3	-1
$h_{48}$			Br	S(2)		P	3	-1

Відомості стосовно кристалічної структури, просторової групи та кількості атомів, що не змінюють свого положення, дозволяють побудувати повні коливні зображення для даного кристалу. У таблиці 3.7 подано результати розрахунку малих зображень за Ковальовим О.В. [67-69] та коефіцієнтів, які визначають кількість фононів (частот), що описуються даним незвідним зображенням у точці Г.

Таблиця 3.7. Незвідні зображення кубічної сингонії кристала структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  із просторовою групою  $F-43m$ .

Елементи симетрії	$\tau_{\text{кол}}$	$\tau_1$	$N_1$	$\tau_2$	$N_2$	$\tau_3$	$N_3$	$\tau_4$	$N_4$	$\tau_5$	$N_5$
$h_1$	75	1	75	1	75	2	150	3	225	1	225
$h_2$	-5	1	-5	1	-5	2	-10	-1	5	1	5
$h_3$	-5	1	-5	1	-5	2	-10	-1	5	1	5
$h_4$	-5	1	-5	1	-5	2	-10	-1	5	1	5
$h_5$	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	1	0
$h_6$	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	1	0
$h_7$	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	1	0
$h_8$	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	1	0
$h_9$	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	1	0
$h_{10}$	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	1	0
$h_{11}$	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	1	0
$h_{12}$	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	1	0
$h_{37}$	9	1	9	-1	-9	0	0	1	9	1	-9
$h_{40}$	9	1	9	-1	-9	0	0	1	9	1	-9
$h_{41}$	9	1	9	-1	-9	0	0	1	9	1	-9
$h_{42}$	9	1	9	-1	-9	0	0	1	9	1	-9
$h_{45}$	9	1	9	-1	-9	0	0	1	9	1	-9
$h_{47}$	9	1	9	-1	-9	0	0	1	9	1	-9
$h_{38}$	-3	1	-3	-1	3	0	0	-1	3	1	-3
$h_{39}$	-3	1	-3	-1	3	0	0	-1	3	1	-3
$h_{43}$	-3	1	-3	-1	3	0	0	-1	3	1	-3
$h_{44}$	-3	1	-3	-1	3	0	0	-1	3	1	-3
$h_{46}$	-3	1	-3	-1	3	0	0	-1	3	1	-3
$h_{48}$	-3	1	-3	-1	3	0	0	-1	3	1	-3
Коефіцієнти			$\alpha_1=4$		$\alpha_2=1$		$\alpha_3=5$		$\alpha_4=13$		$\alpha_5=7$

В таблиці 3.7 використовувались наступні позначення:

$$\tau(R) = N_R(1 + 2 \cos \varphi_R) = \tau_{\text{кол}}$$

$$N_i = \tau_{\text{кол}} \tau_i, \quad (3.15)$$

де  $\tau_i$  – характер малого представлення за Ковальовим О.В. [67-69].

Таблиця 3.7. а. Незвідні зображення кубічної сингонії  
із просторовою групою F –43m.

Характери Елементи симетрії	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	$\tau_5 = \tau_4 \cdot \tau_2$
$h_1$	1	1	$\begin{pmatrix} 10 \\ 01 \end{pmatrix}$	3	
$h_2$	1	1		$A_{52}$	
$h_3$	1	1		$A_{53}$	
$h_4$	1	1		$A_{54}$	
$h_5$	1	1	$\begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon^2 \end{pmatrix}$	$A_{55}$	
$h_6$	1	1		$A_{56}$	
$h_7$	1	1		$A_{57}$	
$h_8$	1	1		$A_{58}$	
$h_9$	1	1	$\begin{pmatrix} \epsilon^2 & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix}$	$A_{59}$	
$h_{10}$	1	1		$A_{60}$	
$h_{11}$	1	1		$A_{61}$	
$h_{12}$	1	1		$A_{62}$	
$h_{37}$	1	-1	$\begin{pmatrix} 01 \\ 10 \end{pmatrix}$	$A_{63}$	
$h_{40}$	1	-1		$A_{66}$	
$h_{41}$	1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon \\ \epsilon^2 & 0 \end{pmatrix}$	$A_{67}$	
$h_{42}$	1	-1		$A_{68}$	
$h_{45}$	1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon^2 \\ \epsilon & 0 \end{pmatrix}$	$A_{71}$	
$h_{47}$	1	-1		$A_{73}$	
$h_{38}$	1	-1	$\begin{pmatrix} 01 \\ 10 \end{pmatrix}$	$A_{64}$	
$h_{39}$	1	-1		$A_{65}$	
$h_{43}$	1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon \\ \epsilon^2 & 0 \end{pmatrix}$	$A_{69}$	
$h_{44}$	1	-1		$A_{70}$	
$h_{46}$	1	-1	$\begin{pmatrix} 0 & \epsilon^2 \\ \epsilon & 0 \end{pmatrix}$	$A_{72}$	
$h_{47}$	1	-1		$A_{74}$	

де:  $\epsilon = \exp(i2\pi/3)$ ;

<u>A52</u> $\begin{pmatrix} 100 \\ 0-10 \\ 00-1 \end{pmatrix}$	<u>A53</u> $\begin{pmatrix} -100 \\ 0\ 10 \\ 00-1 \end{pmatrix}$	<u>A54</u> $\begin{pmatrix} -100 \\ 0-10 \\ 0\ 01 \end{pmatrix}$	<u>A55</u> $\begin{pmatrix} 010 \\ 001 \\ 100 \end{pmatrix}$	<u>A56</u> $\begin{pmatrix} 0\ 10 \\ 00-1 \\ -100 \end{pmatrix}$	<u>A57</u> $\begin{pmatrix} 0-10 \\ 0\ 01 \\ -100 \end{pmatrix}$	<u>A58</u> $\begin{pmatrix} 0-10 \\ 00-1 \\ 100 \end{pmatrix}$	<u>A59</u> $\begin{pmatrix} 001 \\ 100 \\ 010 \end{pmatrix}$
<u>A60</u> $\begin{pmatrix} 001 \\ -100 \\ 0-10 \end{pmatrix}$	<u>A61</u> $\begin{pmatrix} 00-1 \\ 10\ 0 \\ 0-10 \end{pmatrix}$	<u>A62</u> $\begin{pmatrix} 00-1 \\ -100 \\ 0\ 10 \end{pmatrix}$	<u>A63</u> $\begin{pmatrix} 010 \\ 100 \\ 001 \end{pmatrix}$	<u>A64</u> $\begin{pmatrix} 0\ 10 \\ -100 \\ 00-1 \end{pmatrix}$	<u>A65</u> $\begin{pmatrix} 0-10 \\ 1\ 0\ 0 \\ 00-1 \end{pmatrix}$	<u>A66</u> $\begin{pmatrix} 0-10 \\ -100 \\ 0\ 01 \end{pmatrix}$	<u>A67</u> $\begin{pmatrix} 100 \\ 001 \\ 010 \end{pmatrix}$
<u>A68</u> $\begin{pmatrix} 1\ 0\ 0 \\ 00-1 \\ 0-10 \end{pmatrix}$	<u>A69</u> $\begin{pmatrix} -100 \\ 0\ 01 \\ 0-10 \end{pmatrix}$	<u>A70</u> $\begin{pmatrix} -100 \\ 00-1 \\ 010 \end{pmatrix}$	<u>A71</u> $\begin{pmatrix} 001 \\ 010 \\ 100 \end{pmatrix}$	<u>A72</u> $\begin{pmatrix} 0\ 01 \\ 0-10 \\ -100 \end{pmatrix}$	<u>A73</u> $\begin{pmatrix} 00-1 \\ 0\ 10 \\ -100 \end{pmatrix}$	<u>A74</u> $\begin{pmatrix} 00-1 \\ 0-10 \\ 1\ 00 \end{pmatrix}$	

Тоді згідно формул (2.17) та (2.19) матимемо:

$$\tau(R)=4\tau_1+\tau_2+5\tau_3+13\tau_4+7\tau_5 \quad (3.16)$$

Розклад повного коливного зображення та приведений в (3.16) вираз отримані для стовідсоткового заповнення всіх позицій атома Cu. В реальній структурі, те як було приведено вище – не так. Тому для більш коректного симетричного опису розглянемо прафазу, яка містить атом Cu тільки в позиції (1). В таблиці 3.8 приведені результати такого дослідження і видно, що в цьому випадку повне коливне зображення, яке описує коректну кількість мод записується у вигляді:

$$\tau(R)^{\text{пра}}=2\tau_1+2\tau_3+8\tau_4+3\tau_5 \quad (3.17)$$

Різниця між (3.16) та (3.17) описує симетрію проміжних (частково реальних за рахунок неповного заповнення позиції (1) і позиції (2) атомом Cu) мод:

$$\Delta\tau(R)=2\tau_1+\tau_2+3\tau_3+5\tau_4+4\tau_5 \quad (3.18)$$

Таблиця 3.8. Незвідне зображення для прафази структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Класичний підхід	Надпросторовий підхід
Точка Г: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 2\tau_1 + 2\tau_3 + 8\tau_4 + 3\tau_5$	В точці Г по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> : $d_m^k = \tau_4$ , - Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> : $d_m^k = 1/6\tau_1 + 1/6\tau_3 + 1/2\tau_4 + 1/3\tau_5$ - S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> : $d_m^k = 1/4\tau_1 + 1/4\tau_3 + 1/2\tau_4 + 1/4\tau_5$
Точка Х: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 4\tau_1 + 3\tau_2 + 8\tau_3 + 2\tau_4 + 11\tau_5$	В точці Х по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> : $d_m^k = \tau_3 + \tau_5$ , - Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> : $d_m^k = 1/4\tau_1 + 1/2\tau_2 + 1/2\tau_3 + 1/4\tau_4 + 3/4\tau_5$ - Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> : $d_m^k = 1/2\tau_1 + 1/2\tau_3 + \tau_5$ - S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> : $d_m^k = 1/2\tau_1 + 1/4\tau_2 + 1/2\tau_3 + 1/4\tau_4 + 3/4\tau_5$
Точка R: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 10\tau_1 + 3\tau_2 + 13\tau_3$	В точці R по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> : $d_m^k = \tau_1 + \tau_3$ - Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> : $d_m^k = 2/3\tau_1 + 1/3\tau_2 + \tau_3$
Точка W: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 7\tau_1 + 11\tau_2 + 10\tau_3 + 11\tau_4$	В точці W по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> : $d_m^k = \tau_1 + 2\tau_2$ - Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> : $d_m^k = 3/4\tau_1 + 3/4\tau_2 + 3/4\tau_3 + 3/4\tau_4$ - Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> : $d_m^k = 1/2\tau_1 + \tau_2 + 1/2\tau_3 + \tau_4$
Точка Z: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 17\tau_1 + 22\tau_2$	В точці A по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> , Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> : $d_m^k = \tau_1 + 2\tau_2$ - Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> : $d_m^k = 3/2\tau_1 + 3/2\tau_2$
Точка Δ: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 5\tau_1 + 12\tau_2 + 11\tau_3 + 11\tau_4$	В точці S по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> , Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> : $d_m^k = \tau_2 + \tau_3 + \tau_4$ - Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> : $d_m^k = 3/4\tau_1 + 3/4\tau_2 + 3/4\tau_3 + 3/4\tau_4$ - S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> : $d_m^k(S_{1,4}(3)) = 1/2\tau_1 + \tau_2 + 1/2\tau_3 + \tau_4$ $d_m^k(S_{2,3}(3)) = 1/2\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 1/2\tau_4$
Точка Λ: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 10\tau_1 + 3\tau_2 + 13\tau_3$	В точці Δ по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> : $d_m^k = \tau_1 + \tau_3$ - Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> : $d_m^k = 2/3\tau_1 + 1/3\tau_2 + \tau_3$
Точка Σ: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 16\tau_1 + 23\tau_2$	В точці Λ по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> , Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>5</sub> : $d_m^k = \tau_1 + 2\tau_2$ - Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> : $d_m^k = 3/2\tau_1 + 3/2\tau_2$
Точка k3: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 39\tau_1$	В точці Σ по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> , Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> : $d_m^k = 3\tau_1$
Точка k2: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 16\tau_1 + 23\tau_2$	В точці k3 по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> , Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> , S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>5</sub> : $d_m^k = \tau_1 + 2\tau_2$ - Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> : $d_m^k = 3/2\tau_1 + 3/2\tau_2$
Точка k1: $\tau(\text{R})^{\text{пра}} = 39\tau_1$	В точці k2 по позиціях: - Br, P, S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>5</sub> , Cu <sub>1</sub> , Cu <sub>2</sub> , Cu <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> , Cu <sub>5</sub> , Cu <sub>6</sub> : $d_m^k = 3\tau_1$



Отже, провівши в класичному та надпросторовому підходах класифікацію коливних мод у кристалі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  ми отримали незвідне зображення для прафази структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  в точках  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ ,  $W$ ,  $Z$ ,  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ,  $k_3$ ,  $k_2$ ,  $k_1$  (таблиця 3.8). В порівнянні з класичним методом, розділення коливань в надпросторовому підході дозволяє оцінити вклад кожного атома в коливання кристалічної ґратки.

### 3.7. Модельні розрахунки електронної структури кристалів типу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Нами проведено методом функціонала густини [106] в узагальненому градієнтному наближенні [107] за допомогою пакета програм *ABINIT* [108] розрахунки енергетичних спектрів різних модельних структур кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , які відрізнялися різними конфігураціями положень атомів  $S$  та іонів  $\text{Cu}$ , що забезпечують високу іонну провідність [105].

Проведено розрахунок зонної структури прафази з високосиметричним розташуванням атомів і з окупацією атомів  $\text{Cu}$  позиції  $(1, 1, 1/2)$  (рис.3.9). Із розрахунків чітко видно відсутність забороненої зони. При подальшій зміні позицій атомів  $S$  і  $\text{Cu}$  було отримано такі зонні структури: при  $\text{Cu}(1)$  у позиції  $(0.976, 0.523, 0.523)$  величина забороненої зони рівна  $0.90 \text{ eV}$  (рис. 3.10), при  $S$  у позиції  $(0.865, 0.378, 0.378)$  величина забороненої зони рівна  $0.39 \text{ eV}$  (рис.3.11), при  $\text{Cu}(1)$  у позиції  $(0.996, 0.503, 0.503)$  величина забороненої зони рівна  $0.56 \text{ eV}$  (рис.3.12), при  $\text{Cu}(1)$  у позиції  $(0.976, 0.523, 0.523)$  та  $S$  у позиціях  $(0.865, 0.378, 0.378)$  величина забороненої зони рівна  $1.31 \text{ eV}$  (рис.3.13). Енергетична структура з окупацією атома  $\text{Cu}$  позиції  $(0.996, 0.996, 0.5)$ , дає ширину забороненої зони  $0.14 \text{ eV}$  (рис.3.14).

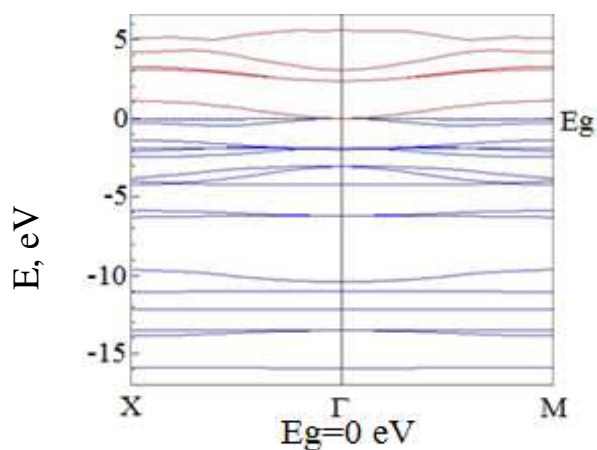


Рис. 3.9. Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома Cu у позиції  $(1, 1, 1/2)$  ( $E_g = 0$  eV) [105].

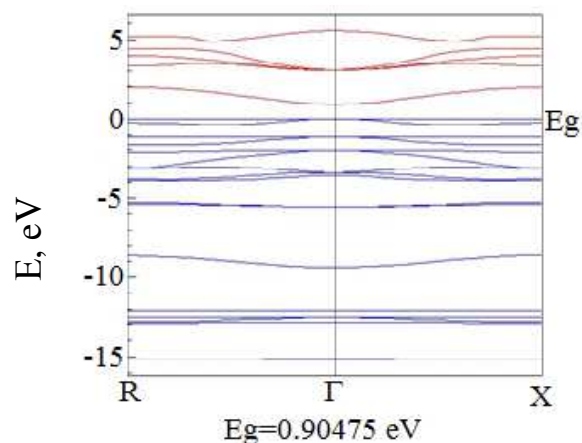


Рис.3.10. Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома Cu у позиції  $(0.976, 0.523, 0.523)$  ( $E_g = 0.90$  eV) [105].

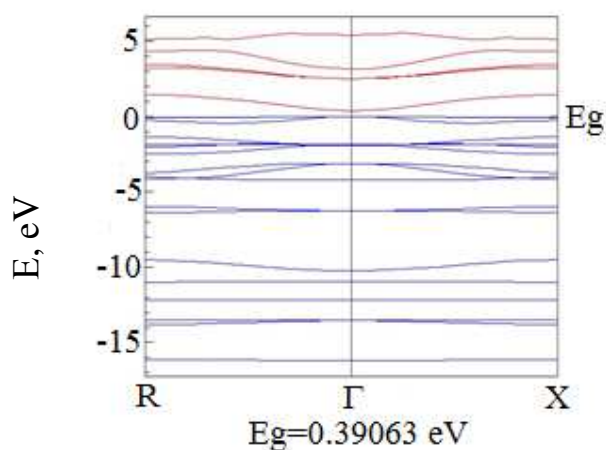


Рис.3.11. Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома S у позиції  $(0.865, 0.378, 0.378)$  ( $E_g = 0.39$  eV) [105].

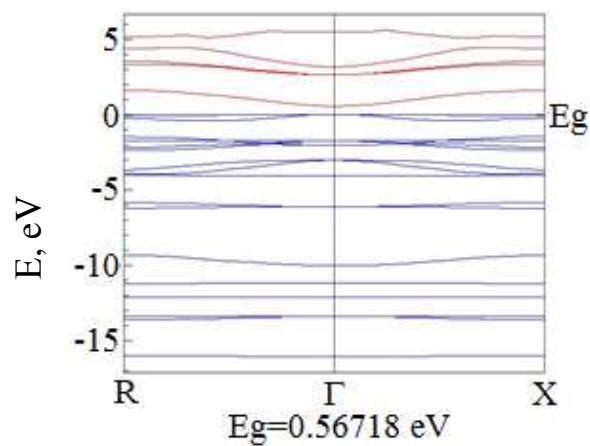


Рис.3.12. Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома Cu у позиції  $(0.996, 0.503, 0.503)$  ( $E_g = 0.56$  eV) [105].

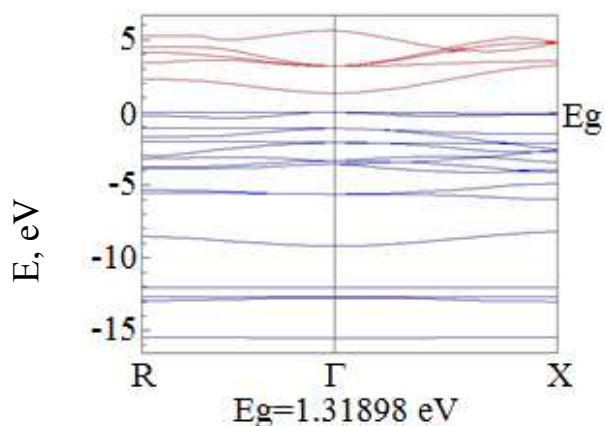


Рис.3.13. Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома Cu у позиції  $(0.976, 0.523, 0.523)$  ( $E_g = 1.31$  eV) [105].

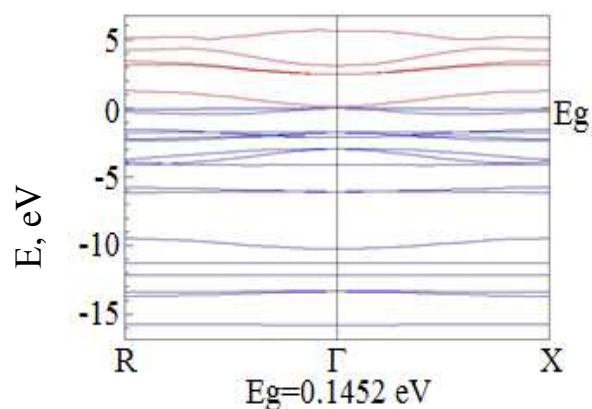


Рис.3.14. Зонна структура  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розташуванні атома Cu у позиції  $(0.996, 0.996, 0.5)$  ( $E_g = 0.14$  eV) [105].

Аналіз показує, що величина забороненої зони кристалів типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  істотно чутлива до вибору положень атомів S та іонів Cu. Розраховані значення забороненої зони змінюються від нуля до 1.32 eV. Ширина забороненої зони 0.19 – 0.59 eV, а експериментальне значення (0.3 – 0.4 eV, [104]). Проведені розрахунки вказують на якісну стабільність загальної картини енергетичних зон при зміні конфігурацій атомів S і Cu і в той же час відображають істотну зміну величини забороненої зони в залежності від позиційного впорядкування структур аргіродитів.

### Висновки до розділу 3

1. Проведено опис кристалічної структури суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  як в кубічній так і у моноклінній сингоніях. В концепції надпросторової симетрії представлено 3d-мірний опис ґратки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  з природною  $(4a \times 4a \times 0)$  – надґраткою. Представлено 32 вектори модуляції, що розпадаються на 10 зірок, та 32-і можливі позиції атомів, що розпадаються на 10 орбіт. Розв’язано систему рівнянь відносно амплітуд масових модуляційних функцій для суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . Наведений розв’язок задає бездефектну узагальнену структуру.
2. Здійснено в класичному та надпросторовому підходах класифікацію коливних мод у кристалі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . Надпросторовий підхід дозволив оцінити вклад кожного атома в коливання кристалічної ґратки (табл. 3.8).
3. Побудовано дисперсію фононного спектру кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при розрахунку власних значень кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  вибравши наступні силові константи:  $\alpha_1=114$  Н/м,  $\alpha_2=2.4$  Н/м,  $\alpha_3=0.8$  Н/м,  $\alpha_4=0.6$  Н/м,  $\alpha_5=0.5$  Н/м,  $\alpha_6=0.6$  Н/м. Порівняння розрахованих нами дисперсійних кривих з даними комбінаційного розсіювання та з даними першопринципних розрахунків кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (табл. 3.4, рис. 3.7) показало, що результати добре узгоджуються між собою.
4. Отримано розрахунки дисперсії фононів кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , в концепції надпросторової симетрії, для моделей з виділенням певних композиційних структурних утворень, шляхом занулення деяких масових характеристик підсистем: а) –  $M_{\text{Br}}=0$ ; б) –  $M_{\text{Br}}=0$ ,  $M_{\text{Cu}}=0$ ; в) –  $M_{\text{Br}}=0$ ,  $M_{\text{Cu}}=0$ ,  $M_{\text{S}(1)}=0$ .
5. Проведено *ab initio* розрахунки електронних спектрів певних модельних структур кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , які відрізнялися різними конфігураціями положень атомів S та іонів Cu, що забезпечують високу іонну провідність. Визначені значення забороненої зони, при цьому, змінювалися від нуля до 1.32 eV. Проведені розрахунки вказують на залежність величини забороненої зони від зміни положень атомів S і Cu.

## РОЗДІЛ 4. МОДЕЛЬ КОЛИВНОГО СПЕКТРУ ТА ДИСПЕРСІЯ ФОНОННИХ ВІТОК КВАЗІФУЛЕРИТІВ $C_{42}$ ТА $C_{30}$

### 4.1. Основні відомості про фулерени

В 1985 році група дослідників – Роберт Керл, Харолд Крото, Ричард Смоллі, Хіт і О’Брайен – досліджували мас-спектри парів графіту, отриманих при лазерному опроміненні твердого зразка, і виявили піки, що відповідають 720 і 840 атомним одиницям маси. Вони припустили, що дані піки відповідають молекулам  $C_{60}$  і  $C_{70}$  і висунули гіпотезу, що молекула  $C_{60}$  має форму усіченого ікосаедра симетрії  $I_h$ , а  $C_{70}$  — більш витягнуту еліпсоїдальну форму симетрії  $D_{5h}$ . Поліедричні кластери вуглецю одержали назву фулерена, а найпоширеніша молекула  $C_{60}$  — бакмінстерфулерена (рис.4.1), за іменем американського архітектора Бакмінстера Фуллера, що застосовував для будівлі куполів своїх будинків п'яти- і шестикутники, що є основними структурними елементами молекулярних каркасів усіх фулеренів.

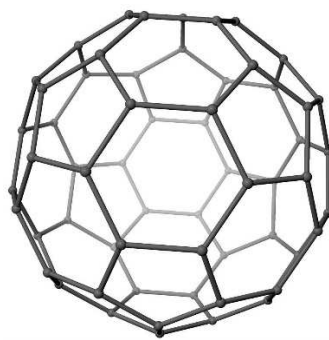


Рис. 4.1. Фулерен  $C_{60}$  [109].

Отже, Фулерени – молекулярні сполуки, що належать до класу алотропних форм вуглецю і являють собою опуклі замкнуті багатогранники, які складені з парного числа трьохкоординуваних атомів вуглецю (рис.4.1).

Слід зазначити, що відкриття фулеренів має свою передісторію: можливість їхнього існування була передбачена ще в 1971 році в Японії й

теоретично обґрунтована в 1973 році в Росії. За відкриття фулеренів Крото, Смоллі й Керлу в 1996 році була присуджена Нобелівська премія по хімії.

Протягом ряду років ці сполуки інтенсивно вивчали в лабораторіях різних країн, намагаючись установити умови їхнього утворення, структуру, властивості й можливі сфери застосування. Встановлено, зокрема, що фулерени в значній кількості наявні в сажі, що утворюється в дуговому розряді на графітових електродах – їх раніше просто не зауважували.

У молекулах фулеренів атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, з яких складена поверхня сфери або еліпсоїд. Самий симетричний і найбільш повно вивчений представник сімейства фулеренів — 60-фулерен ( $C_{60}$ ), у якому вуглецеві атоми утворюють багатогранник, що складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників і нагадує футбольний м'яч (рис. 4.1). Через те що кожен атом вуглецю фулерена  $C_{60}$  належить одночасно двом шести- і одному п'ятикутнику, то всі атоми в  $C_{60}$  еквівалентні, що підтверджується спектром ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ізотопу  $C_{13}$  — він містить усього одну лінію. Однак не всі зв'язки C–C мають однакову довжину. Зв'язок  $C=C$ , що є спільною стороною для двох шестикутників, становить  $1.39\text{\AA}$ , а зв'язок C–C, спільний для шести- і п'ятикутника, довший й дорівнює  $1.44\text{\AA}$ . Крім того, зв'язок першого типу подвійний, а другого – одинарний, що істотно для хімії фулерена  $C_{60}$ .

Наступним по поширеності є фулерен  $C_{70}$ , що відрізняється від фулерена  $C_{60}$  вставкою пояса з 10 атомів вуглецю в екваторіальну область  $C_{60}$ , у результаті чого молекула  $C_{70}$  виявляється витягнутою і нагадує своєю формою м'яч для гри в регбі.

Так звані вищі фулерени, що містять більше число атомів вуглецю (до 400), утворюються в значно менших кількостях і часто мають досить складну ізомерну структуру. Серед найбільш вивчених вищих фулеренів можна виділити  $C_n$ ,  $n=74, 76, 78, 80, 82$  і  $84$ .

Конденсовані системи, що складаються з молекул фулеренів, називаються фулеритами. Дослідження кристалів вищих фулеренів утруднені складністю

їхнього одержання. Атоми вуглецю в молекулі фулерена зв'язані  $\sigma$ - і  $\pi$ - зв'язками, у той час як хімічного зв'язку (у звичайному змісті цього слова) між окремими молекулами фулеренів у кристалі немає. Тому в конденсованій системі окремі молекули зберігають свою індивідуальність (що важливо при розгляді електронної структури кристала). Молекули втримуються в кристалі силами Ван-дер-Вальса, визначаючи значною мірою макроскопічні властивості твердого  $C_{60}$ .

При кімнатних температурах кристал  $C_{60}$  має гранецентровану кубічну (ГЦК) решітку з постійною ґратки 1.415 нм, але при зниженні температури відбувається фазовий перехід першого роду ( $T_{кр} \approx 260$  К) і кристал  $C_{60}$  міняє свою структуру на просту кубічну (постійна решітки 1.411 нм). При температурі  $T > T_{кр}$  молекули  $C_{60}$  хаотично обертаються навколо свого центра рівноваги, а при зниженні температури до критичної – дві осі обертання заморожуються. Повне заморожування обертань відбувається при 165 К. Кристалічна будова  $C_{70}$  при температурах порядку кімнатної докладно досліджувалася в роботі [110]. Як видно з результатів цієї роботи, кристали даного типу мають об'ємцентровану (ОЦК) решітку з невеликою домішкою гексагональної фази [109, 111].

Найбільш ефективний спосіб одержання фулеренів заснований на термічному розкладанні графіту. При оптимальних умовах генерації молекул фулеренів нагрівання графіту повинне бути помірним, у результаті чого продукти його розпаду будуть складатися із фрагментів, що є елементами структури молекул фулеренів. При цьому руйнуються зв'язки між окремими шарами графіту, але не відбувається розкладання вуглецю, що випаровується, на окремі атоми. При цих умовах випаровується графіт, що, складається із фрагментів, що включають шестикутні конфігурації атомів вуглецю. Із цих фрагментів і відбувається складання молекули  $C_{60}$  і інших фулеренів. Для розкладання графіту при одержанні фулеренів використовують як електричне нагрівання графітового електрода, так і лазерне опромінення поверхні графіту.

Відкриття фулеренів привернуло увагу фахівців в області синтезу штучних алмазів. Перетворення кристалічного фулерена в алмаз відбувається при значно

м'якших умовах, ніж у випадку традиційно використовуваного для цієї мети графіту. Механічні властивості фулеренів дозволяють використовувати їх у якості високоефективної твердої змазки [112].

Є технологічні прийоми за допомогою яких фулерени  $C_{60}$  можна витягувати в трубки, зовнішній діаметр яких становить 0.7 нанометра, а внутрішній – 0.5 нанометра. Тобто на одному квадратному міліметрі поміститься понад мільйон таких трубок (рис.4.2).

Нанотрубка – це молекула із більш ніж мільйонна атомів вуглецю, що представляє собою трубку діаметром біля нанометра та довжиною декілька десятків мікрон. На стінках трубки атоми вуглецю розташовані на вершинах правильних шестикутників.

Їх уже навчилися заповнювати різноманітними речовинами та елементами. На сьогодні активно проводяться дослідження можливості їх застосування в різноманітних галузях людської діяльності. Трубки досить тверді й жорсткі, міцні, тепло- і електропровідні. Професор Річард Смоллі, один із відкривачів фулеренів, вважає, що волокна з таких трубок будуть міцнішими за сталь, їх можна буде використовувати для створення кабелів для космічних цілей чи для заміни всіх ліній електропередач у світі.

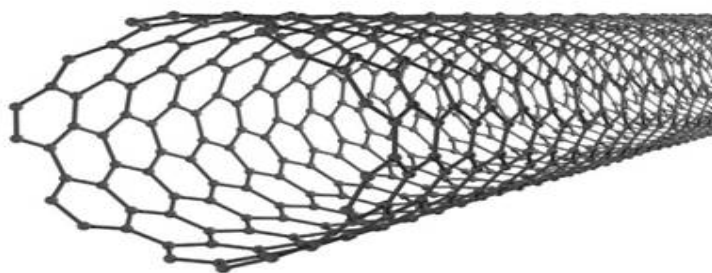


Рис. 4.2. Структура вуглецевої нанотрубки, яка розірвана з одного кінця.

Трубки, крім інших переваг, мають хорошу провідність, та якщо їх згорнути чи зігнути під певним кутом, вони стають напівпровідниками. Таким чином, комбінуючи набір трубок, можна на нанорівні збирати різноманітні електричні ланцюги. І це вже буде не мікроелектроніка, а наноелектроніка, де на



одному квадратному міліметрі можна помістити електричну схему з мільйоном функціональних елементів [113]. Тут їхньою перевагою в порівнянні із традиційним кремнієм є малий час фотовідгуку (одиниці нс). Однак істотним недоліком виявився вплив кисню на провідність плівок фулеренів і, отже, виникла необхідність у захисних покриттях [109].

Нині тривають роботи зі створення плоских екранів (дисплеїв) з холодними катодами, де робочим тілом будуть вуглецеві нанотрубки, які мають високі емісійні властивості при незначних електричних полях. За габаритами й рівнем спожитої потужності такі монітори суттєво перевершуватимуть традиційні високовольтні кінескопи, а за яскравістю і кутом зору — дорогі дисплеї на рідких кристалах [113]. Також фулерени використовують як основу для виробництва акумуляторних батарей. Ці батареї в багатьох відносинах аналогічні широко розповсюдженим метало-гідридним нікелевим акумуляторам, однак володіють на відміну від останніх здатністю запасати в п'ять разів більше енергії. Такі батареї характеризуються більш високою ефективністю, малою вагою, екологічною й санітарною безпекою в порівнянні з найбільш просунутими в цьому плані акумуляторами на основі літію [112].

#### **4.2. Розрахунок дисперсії фононних спектрів квазіфулеритів $C_{42}$ і $C_{30}$ та їх коливне зображення**

Вищесказане і стало причиною для розгляду фулереноподібних структур у цій роботі. Зважаючи на те, що наведені обрахунки обмежені структурами з  $(8a \times 8a \times 8a)$ -надграткою, то розгляд реального фулерена  $C_{60}$  неможливо провести. Тому, у цьому розділі розглянемо моделі, так звані квазіфулерити  $C_{42}$  і  $C_{30}$ , кількість атомів яких дозволяє описати його, як структуру з  $(8a \times 8a \times 8a)$ -решіткою.

Розгляд квазіфулерита  $C_{30}$  зумовлений тим, що, незважаючи на близькість квазіфулерита  $C_{42}$  до фулерена  $C_{60}$  за кількістю атомів, решітка у ньому терпить

певну деформацію по формі, яка зумовлена малою кількістю вузлів у  $(8a \times 8a \times 8a)$  надгратці. Таким чином, є доцільним описати найбільш близький і недеформований квазіфулерит –  $C_{30}$  (рис. 4.3).

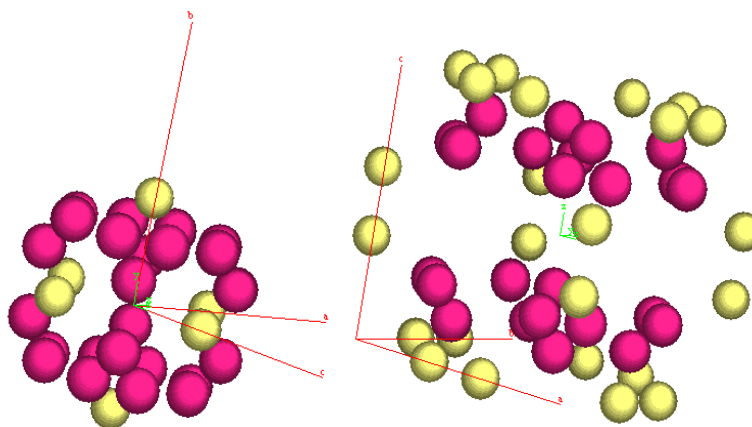


Рис. 4.3. Розміщення атомів у елементарній комірці квазіфулериту  $C_{30}$ .

Кристалічна структура квазіфулериту  $C_{30}$  описується просторовою групою  $O_h$  ( $Pm-3m$ ) [114]. Положення атомів, що не змінюють своє положення під дією елементів симетрії цієї просторової групи наведені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Положення атомів вуглецю елементарної комірки квазіфулерита  $C_{30}$ .

(x,y,z)	(x,y,z)	(x,y,z)	(x,y,z)
(a,2a,2a)	(2a,a,2a)	(2a,2a,a)	(3a,0,0)
(-a,2a,2a)	(-2a,a,2a)	(-2a,2a,a)	(0,3a,0)
(a,-2a,2a)	(2a,-a,2a)	(2a,-2a,a)	(0,0,3a)
(a,2a,-2a)	(2a,a,-2a)	(2a,2a,-a)	(5a,0,0)
(-a,-2a,2a)	(-2a,-a,2a)	(-2a,-2a,a)	(0,5a,0)
(-a,2a,-2a)	(-2a,a,-2a)	(-2a,2a,-a)	(0,0,5a)
(a,-2a,-2a)	(2a,-a,-2a)	(2a,-2a,-a)	
(-a,-2a,-2a)	(-2a,-a,-2a)	(-2a,-2a,-a)	

Елементарна комірка квазіфулерита  $C_{42}$  містить ще додаткові 12 атомів вуглецю, що розташовані у позиціях:  $(2a, 2a, 0)$ ,  $(-2a, 2a, 0)$ ,  $(2a, -2a, 0)$ ,  $(-2a, -2a, 0)$ ,  $(2a, 0, 2a)$ ,  $(-2a, 0, 2a)$ ,  $(2a, 0, -2a)$ ,  $(-2a, 0, -2a)$ ,  $(0, 2a, 2a)$ ,  $(0, -2a, 2a)$ ,  $(0, 2a, -2a)$ ,  $(0, -2a, -2a)$ .

Обрахунки проводяться у середовищі *Maple*, яке містить усі необхідні алгебраїчні та векторні операції.

Раніше ми вже наводили методику розрахунку фононних спектрів (розділ 2.3) використовуючи математичний пакет *Maple*. Більш детально методика розрахунку фононних спектрів саме для квазіфулеритів наведена у додатку 1 [114-116].

В результаті розрахунків, ми отримали наступну дисперсію фононних спектрів для квазіфулериту  $C_{42}$ :

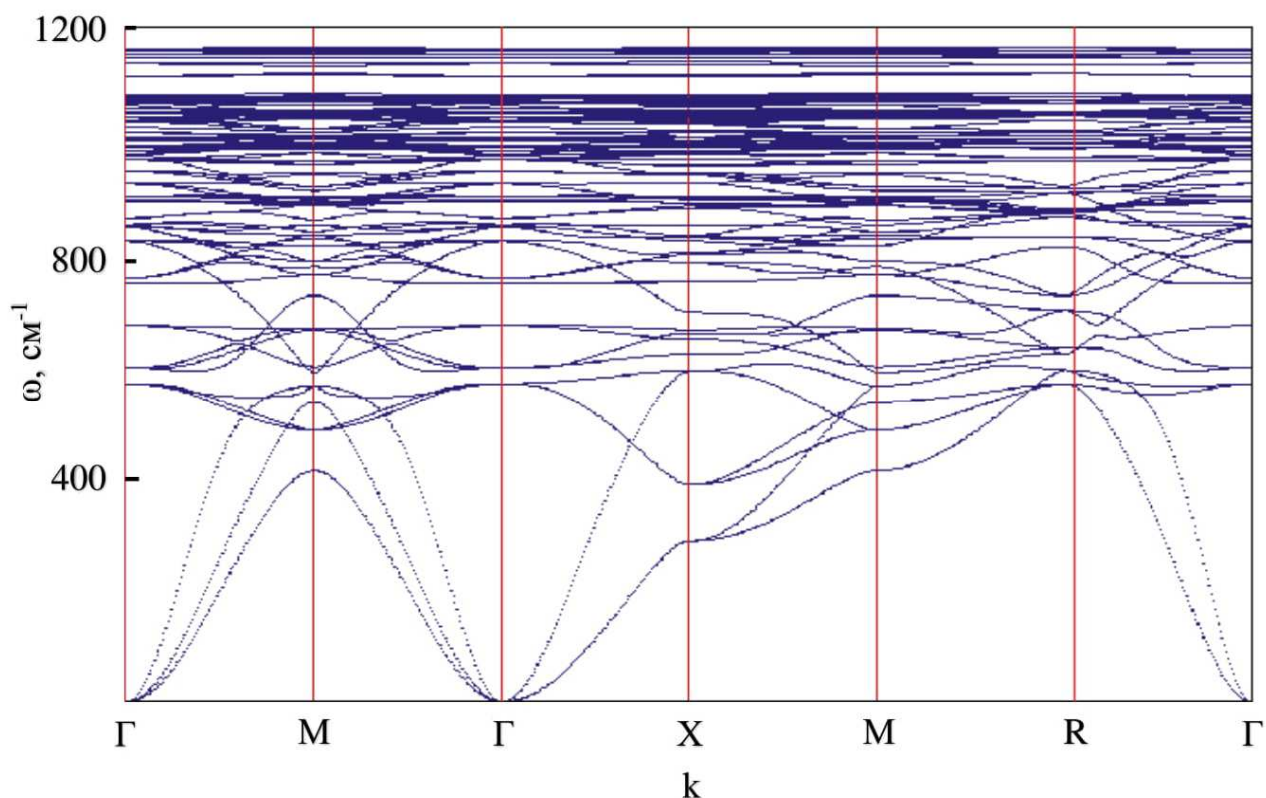


Рис. 4.4. Дисперсія фононних спектрів квазіфулериту  $C_{42}$ , розрахована при виборі силових констант рівних:  $\alpha_1=1200$  Н/м,  $\alpha_2=690$  Н/м,  $\alpha_3=533$  Н/м,  $\alpha_4=480$  Н/м [114-116].

Перевірка на вірність розрахунків, результатом якої є виведення кількості віток спектру частот і кількості атомів у структурі, дала 126 віток для 42-х атомів. Бачимо, що в нас віток у 3 рази більше ніж атомів, як і передбачається теорією [117, 118]. Деякі додаткові аналізи показують наявність трьох акустичних віток, дві з яких у напрямі  $\Gamma$ -Х є виродженими, що також доводить правильність наших розрахунків. Є зміст порівняти отримані дисперсійні криві із результатами обрахунків для двошарових вуглецевих нанотрубок, які описані у [118]:

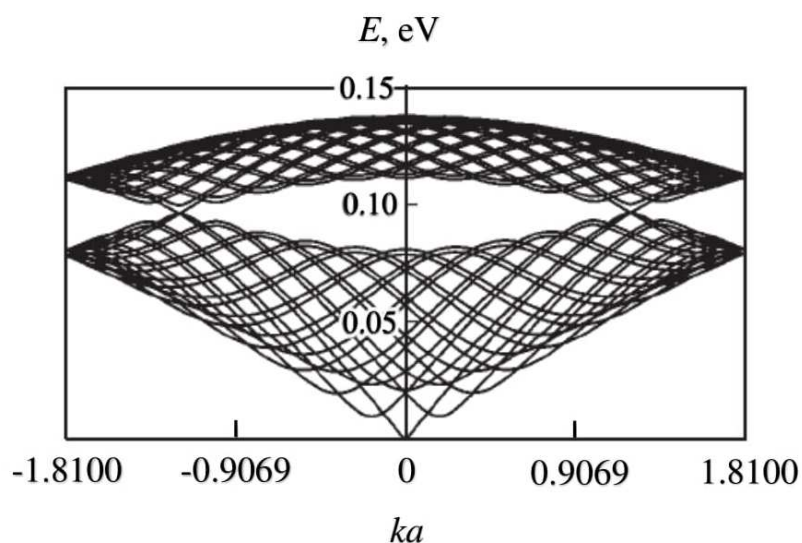


Рис.4.5. Дисперсія фононного спектру двошарових вуглецевих нанотрубок [118].

Бачимо, що отримані дисперсійні криві якісно повторюють результати двошарових вуглецевих нанотрубок (наприклад:  $0,1\text{eV} \approx 807,75\text{cm}^{-1}$ ).

Також, виходячи з того, що загальну кількість атомів структури  $C_{42}$  можна згенерувати із дев'яти атомів орбіт:  $[3a,0,0]$ ,  $[0,3a,0]$ ,  $[0,0,3a]$ ,  $[2a,2a,0]$ ,  $[2a,0,2a]$ ,  $[0,2a,2a]$ ,  $[2a,2a,a]$ ,  $[2a,a,2a]$ ,  $[a,2a,2a]$ , динамічні матриці протокристалу  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$  розраховувались, з врахуванням чотирьох координаційних груп, які розташовані на відстанях  $\sqrt{a^2}$ ,  $\sqrt{2a^2}$ ,  $\sqrt{4a^2}$ ,  $\sqrt{5a^2}$  та вибраних наступних силових постійних: 1200 Н/м, 690 Н/м, 533 Н/м та 480 Н/м відповідно.

Побудуємо повне коливне зображення для даного кристалу. Для цього використаємо просторову групу  $O_h$  за Ковальовим О.В. [67-69].

Тоді згідно формул (2.17) - (2.19) розділу 2.4 матимемо:

$$\tau(R) = 4\tau_1 + 2\tau_2 + 6\tau_3 + 8\tau_4 + 7\tau_5 + \tau_6 + 3\tau_7 + 4\tau_8 + 7\tau_9 + 10\tau_{10} \quad (4.1)$$

де  $\tau_1, \tau_2, \tau_6, \tau_7$  - однократно вироджені незвідні зображення,  $\tau_3, \tau_8$  - двократно вироджені, а  $\tau_4, \tau_5, \tau_9, \tau_{10}$  - трьохкратно вироджені незвідні зображення. В результаті ми отримуємо 126 дисперсійних віток для 42 атомного квазіфулериту  $C_{42}$ , що також цілком підтверджує вірність розрахунків (рис. 4.5).

Отримавши дисперсію фононного спектру квазіфулерита  $C_{42}$ , можемо розглянути зміни, які потрібно ввести у програму, щоб обчислити спектр фононів для структури  $C_{30}$  [114-116]. Як вказано у додатку 1, дана програма написана із використанням принципу універсальності програмування, тому всі зміни у програмі стосуються лише першої її частини – де задаються стартові умови.

Таким чином, нам потрібно внести такі зміни:

```
pkoor := [3, 0, 0], [0, 3, 0], [0, 0, 3], [2, 2, 1], [1, 2, 2], [2, 1, 2] :  
mkoor := mc, mc, mc, mc, mc, mc :  
pkc := 6 :  
atomc := 30 :
```

В результаті отримаємо графік дисперсії фононного спектру квазіфулерита  $C_{30}$ , який наведений на рис. 4.6.

Також провівши аналогічні розрахунки для коливного зображення, отримаємо незвідне зображення квазіфулерита  $C_{30}$  в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена:

$$\tau(R) = 3\tau_1 + \tau_2 + 4\tau_3 + 6\tau_4 + 5\tau_5 + \tau_6 + 2\tau_7 + 3\tau_8 + 5\tau_9 + 7\tau_{10} \quad (4.2)$$

де  $\tau_1, \tau_2, \tau_6, \tau_7$  — 7 однократно вироджених дисперсійних віток,  $\tau_3, \tau_8$  — 7 двократно вироджених віток, а  $\tau_4, \tau_5, \tau_9, \tau_{10}$  — 23 трьохкратно вироджених дисперсійних віток, що дає 90 дисперсійних віток для 30 атомного квазіфулериту  $C_{30}$ . Це також підтверджує вірність наших розрахунків.

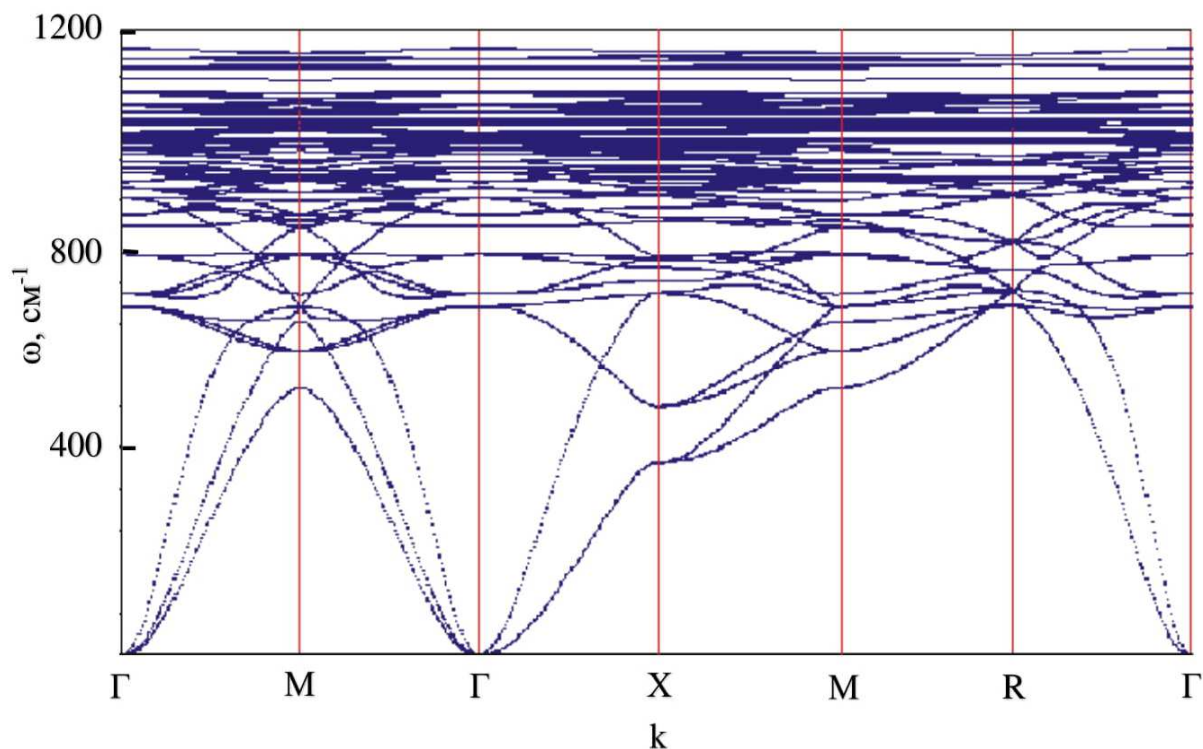


Рис. 4.6. Дисперсія фонових спектрів квазіфулериту  $C_{30}$ , розрахована при виборі силових констант рівних:  $\alpha_1=1200$  Н/м,  $\alpha_2=690$  Н/м,  $\alpha_3=533$  Н/м,  $\alpha_4=480$  Н/м [114-116].

Розгляд і аналіз отриманих результатів забезпечує також можливість опису в позиціях структури поряд з масовими й інших фізичних характеристик, таких як вектор зміщення. Це в свою чергу, дозволяє досліджувати зміну симетрії при різного роду фазових переходах. Явний вигляд масової модуляційної функції визначатиме структуру узагальненої динамічної матриці складного кристала, що дозволяє досліджувати специфіку фонових спектрів речовин типу квазіфулеритів  $C_{42}$  та  $C_{30}$ .

### Висновки до розділу 4

1. В концепції надпросторової симетрії описано структуру квазіфулеритів  $C_{42}$  і  $C_{30}$  як ПКР з  $(8a \times 8a \times 8a)$  – надграткою. Записано повну множину координат вузлів ґратки для трьохвимірної решітки типу  $(8a \times 8a \times 8a)$  квазіфулерита (512 координат вузлів ґратки) та її модуляційні вектори (512 модуляційних векторів).
2. Для розглянутої моделі квазіфулеритів  $C_{42}$  і  $C_{30}$  розраховано фононні спектри у високосиметричних напрямках  $(\Gamma-X-M-R-\Gamma-M)$  (рис. 4.4, рис. 4.6 відповідно). Динамічні матриці протокристалів  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$  розраховувались, з врахуванням чотирьох координаційних груп та вибраних наступних силових постійних:  $\alpha_1=1200$  Н/м,  $\alpha_2=690$  Н/м,  $\alpha_3=533$  Н/м та  $\alpha_4=480$  Н/м відповідно. Отримані дисперсійні криві якісно повторюють результати обрахунків для двошарових вуглецевих нанотрубок.
3. Побудовано повне коливне зображення в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена для обох квазіфулеритів  $C_{42}$  і  $C_{30}$ . Для квазіфулерита  $C_{42}$  отримано 126 дисперсійних віток для 42 атомного кристала, а для квазіфулерита  $C_{30}$  – 90 дисперсійних віток для 30 атомного кристала, отримані висновки співпадають з кратністю фононних віток.

## РОЗДІЛ 5. ДИСПЕРСІЯ ФОНОННОГО СПЕКТРУ САПФІРУ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

### 5.1. Опис кристалічної ґратки сапфіру ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

Про параметри ґратки кристалічних структур сапфіру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , який завдяки своїй поширеності у природі, прозорості, механічній, хімічній і термостійкості знайшов широке практичне застосування в техніці й побуті, ми вже говорили у розділі 1.4 (рис. 1.4) [29, 37]. Розглянемо детальніше кристалічну структуру сапфіру, яка, власне, й визначає його фізико-хімічні властивості

Решітка корунду ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) характеризується ромбоедричною симетрією  $R\text{-}3c$  ( $D_{3d}^6$ ). Інакше її можна описати як слабо спотворену гексагональну щільну упаковку кисневих іонів з малими катіонами в октаедричних міжвузлях, рис. 5.1-рис. 5.2 [119-122].

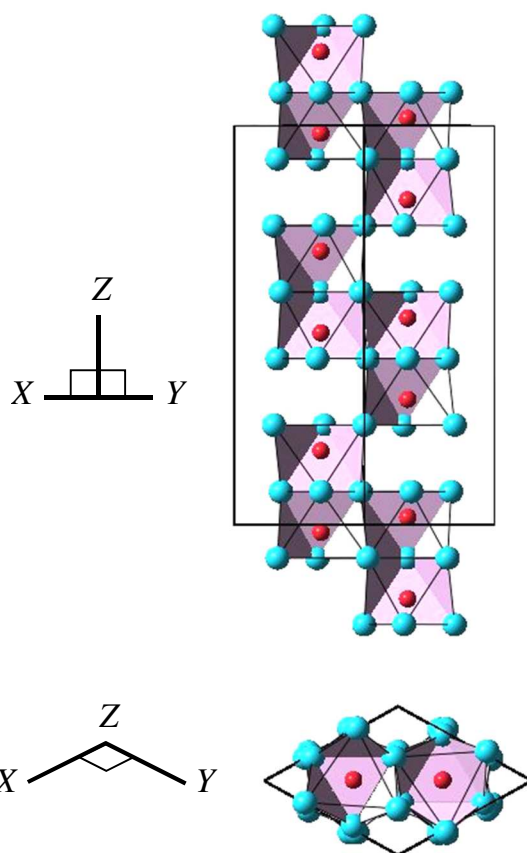


Рис.5.1. Проекції гексагональної щільно-упакованої двоатомної комірки структури  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [122].



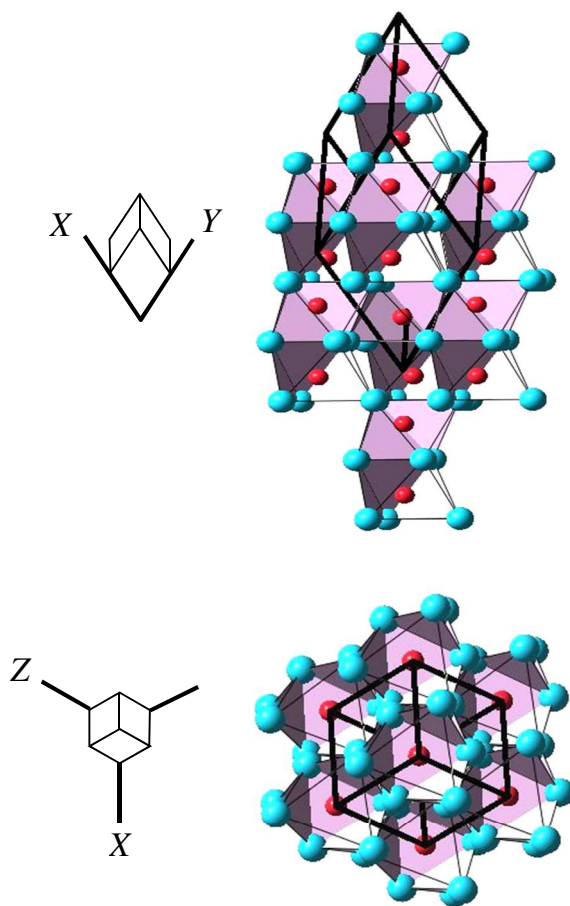


Рис. 5.2. Проекції ромбоедричної щільно-упакованої двоатомної комірки структури  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [122].

У гексагональній комірці (параметри ґратки  $a = 4.844 \text{ \AA}$  і  $c = 13.27 \text{ \AA}$ ) атоми Al знаходяться в позиціях  $(0,0,z; 0,0,1/2+z)$  на потрійній осі, а атоми O в позиціях  $(x,0,1/4; 0,x,1/4; x,x,1/4)$ , де  $z = 0.3520$ ,  $x = 0.306$ . Відношення гексагональних параметрів  $c/a$  залежно від температури при нагріванні кристала збільшується і досягає значення  $c/a = 2.7353$  при  $1940 \text{ K}$  [123] і  $c/a = 2.739$  при  $2170 \text{ K}$  [124]. Результати структурного уточнення показали, що при підвищенні температури координати атомів Al змінюються в набагато більшій мірі, ніж координати атомів O. При цьому гексагональна щільна упаковка атомів O стає правильніша, а атоми Al зміщуються з центрів октаедрів у напрямку до вакантних октаедричних положень на осях третього порядку. Міжатомні відстані Al–O в октаедрах: при  $300 \text{ K}$  –  $1.852$  і  $1.971 \text{ \AA}$ ; при  $2170 \text{ K}$  –  $1.880$  і  $2.024 \text{ \AA}$  (розділ 1.4).

У ромбоедричній комірці [125] атоми мають наступні спеціальні позиції:

$Al: (12c) \pm (0,0,u; 0,0,u + 1/2) rh;$

$O: (18e) \pm (v,0,1/4; 0,v,1/4; v, v,1/4) rh.$

Для досконалої щільної упаковки іонів  $u$  та  $v$  рівні  $1/3$ . При описі позицій в термінах гексагонального псевдоосередку символ  $rh$  означає повторення координат ( $mnp$ ), відповідних гексагональним осям, через  $1/3, 2/3, 2/3$  і  $2/3, 1/3, 1/3$ .

У ромбоедричній комірці (параметри ґратки  $a = 5.12 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 55.3^\circ$ ) [126] 4 атоми Алюмінію займають позицію  $4c$  ( $x, x, x$ ;  $x = 0.105$ ) і 6 атомів Кисню — позицію  $6e$  ( $x, 1/2-x, 1/4$ ;  $x = 0.303$ ).

Отже, як бачимо, кристалічна структура  $Al_2O_3$  складається з атомів Кисню та Алюмінію. Взаємне розташування яких легко представити, якщо скористатися простою моделлю, в якій роль атомів будуть відігравати кульки різного розміру. Більші – атоми Кисню, а менші – Алюмінію. Спочатку розглянемо мотив розташування тільки атомів Кисню. Він відповідає найщільнішій гексагональній упаковці. Така об'ємна упаковка кульок виходить, якщо спочатку розташувати найщільнішим чином шар кульок в одній площині (подібно до того як кулі розташовуються на більярдному столі). Єдиний спосіб такого розташування зображений на рис. 5.3. При цьому центри всіх куль лежать у вершинах рівносторонніх трикутників, а кожна кулька, в свою чергу, торкається шести інших сусідніх куль.

В отриманому шарі (назвемо його А-шар) між кульками утворюються порожнини двох типів. Одні з них направлені вершинами вверху (на  $0.2 \text{ \AA}$ ) і позначені буквою В, а інші вершинами вниз (на  $0.2 \text{ \AA}$ ) і позначені буквою С. Якщо помістити кульки в пустоти одного з типів В чи С, то утвориться новий щільно упакований шар, ідентичний першому. В структурі корунду одна третя порожнин залишається вільною, і загальний склад з'єднання виражають формулою  $Al_2O_3$ . В кінцевому результаті атоми Алюмінію утворюють гексагональні кільця з центрами у вакантних порожнинах [127].

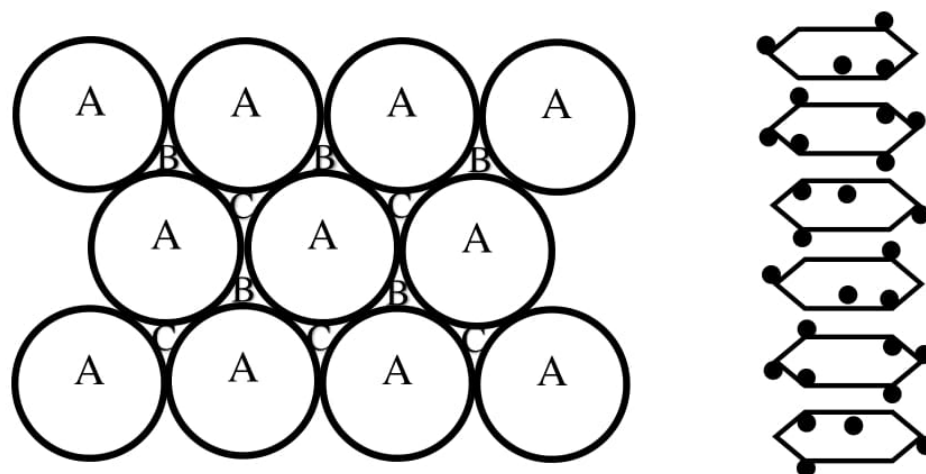


Рис.5.3. Розташування шарів атомів у структурі корунду.

В кожному з трьох послідовних шарів, де розташовані атоми Алюмінію, незайнятою виявляється вже інша порожнина, ніж в попередньому. Відповідний характер чергування в розташуванні атомів Алюмінію показаний на рис. 5.3. Кожні три шари — мотив в розташуванні атомів Алюмінію, що повторюється.

## 5.2. 3d-мірний опис та динаміка просторової ґратки сапфіру ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Як зазначалося вище, ґратка сапфіру ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), характеризується просторовою симетрією  $R\text{-}3c$  ( $D_{3d}^6$ ) [124, 128-130] та її можна описати як в гексагональній (рис.5.1) так і в ромбоєдричній (рис.5.2) установках. Ромбоєдрична елементарна комірка  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  містить дві формульні одиниці, тобто 10 атомів. Для такої структури коливний спектр містить 30 фононних віток. А гексагональна елементарна комірка містить три формульні одиниці, тобто 15 атомів, а її коливний спектр – 45 фононних віток.

Гексагональну кристалічну комірку можна віднести до сімейства з природною ( $3a \times 3a \times 12c$ ) – надґраткою [121, 122, 131], а ромбоєдричну кристалічну комірку до сімейства з ( $3a \times 3a \times 4c$ ) – надґраткою. Позиції атомів для обох установок наведені у табл. 5.1 та табл.5.2.

Таблиця 5.1. Позиції атомів у ромбоедричній комірці структури сапфіру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Атом	X	Y	Z
Al	0.85220	0.85220	0.85220
Al	0.14780	0.14780	0.14780
Al	0.35220	0.35220	0.35220
Al	0.64780	0.64780	0.64780
O	0.55630	0.94370	1/4
O	0.44370	0.05630	3/4
O	1/4	0.55630	0.94370
O	0.94370	1/4	0.55630
O	3/4	0.44370	0.05630
O	0.05630	3/4	0.44370

За Ковальовим О.В. [67-69] основні періоди гексагональної сингонії просторової групи  $D_{3d}^6$  (R -3c) наступні:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= (2\tau, 0, 0) \\ \vec{a}_2 &= (0, 2\tau, 0) \\ \vec{a}_3 &= (0, 0, 2\tau_2)\end{aligned}\tag{5.1}.$$

А основні періоди оберненої ґратки:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1^* &= \left( \frac{2\pi}{\tau\sqrt{3}}, 0, 0 \right) \\ \vec{b}_2^* &= \left( \frac{\pi}{\tau\sqrt{3}}, \frac{\pi}{\tau}, 0 \right) \\ \vec{b}_3^* &= \left( 0, 0, \frac{2\pi}{\tau_z} \right)\end{aligned}\tag{5.2}.$$

Для побудови повної множини векторів модуляції, для нашого випадку, нам необхідно все привести до  $3a_1$ ,  $3a_2$ , бо  $x$ -ва та  $y$ -ва позиція атомів у позиціях  $1/3$ ,  $2/3$ ..., щоб компенсувати дріб (замість  $\tau$  беремо  $3\tau$ ). В результаті отримуємо повну множину векторів модуляції (для гексагональної ґратки – 108 хвильових

векторів, для ромбоєдричної – 36 хвильових векторів) та відповідну повну множину позицій атомів сапфіру в обох установках.

Таблиця 5.2. Позиції атомів у гексагональній комірці структури сапфіру  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (із яких зайняті лише 15 позицій, що позначені зірочкою).

Атом	X	Y	Z
Al*	0	0	0.35220
Al*	0	0	0.64780
Al	0	0	0.85220
Al	0	0	0.14780
Al*	1/3	2/3	0.01887
Al	1/3	2/3	0.51887
Al*	1/3	2/3	0.31447
Al	1/3	2/3	0.81447
Al*	2/3	1/3	0.68553
Al	2/3	1/3	0.18553
Al*	2/3	1/3	0.98113
Al	2/3	1/3	0.48113
O*	0.30630	0	1/4
O	0.69370	0	3/4
O*	0	0.30630	1/4
O*	0.69370	0.69370	1/4
O	0	0.69370	3/4
O	0.30630	0.30630	3/4
O	0.63963	2/3	11/12
O	1/3	0.97297	11/12
O	0.02703	0.36037	11/12
O*	1/3	0.36037	5/12
O*	0.02703	2/3	5/12
O*	0.63963	0.97297	5/12
O	0.97297	1/3	7/12
O	2/3	0.63963	7/12
O	0.36037	0.02703	7/12
O*	2/3	0.02703	1/12
O*	0.36037	1/3	1/12
O*	0.97297	0.63963	1/12

Попередні позиції атомів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  були подані в гексагональній системі координат. Модуляційні вектори ми отримали в декартовій системі координат. Тому для зручності розрахунків переведемо із гексагональної в декартову систему координат і позиції атомів корунду. А саме:

Таблиця 5.3. Представлення позицій атомів сапфіра у гексагональній та декартовій системах координат.

Позиції Al		Позиції O	
У гексагональній сингонії	У декартовій системі координат	У гексагональній сингонії	У декартовій системі координат
$(1/3, 2/3, 0)$	$(\frac{2a\sqrt{3}}{2}, 3a, 0)$	$(1/3, 0, 3/6)$	$(\frac{2a\sqrt{3}}{2}, -a, 3c)$
$(2/3, 1/3, 0)$	$(\frac{4a\sqrt{3}}{2}, 0, 0)$	$(0, 1/3, 3/6)$	$(0, 2a, 3c)$
$(0, 0, 2/6)$	$(0, 0, 2c)$	$(2/3, 2/3, 3/6)$	$(\frac{4a\sqrt{3}}{2}, \frac{4a}{2}, 3c)$
$(0, 0, 4/6)$	$(0, 0, 4c)$	$(1/3, 1/3, 5/6)$	$(\frac{2a\sqrt{3}}{2}, a, 5c)$
$(2/3, 1/3, 2/6)$	$(\frac{4a\sqrt{3}}{2}, 0, 2c)$	$(2/3, 2/3, 5/6)$	$(\frac{4a\sqrt{3}}{2}, \frac{4a}{2}, 5c)$
$(1/3, 2/3, 4/6)$	$(\frac{2a\sqrt{3}}{2}, 3a, 4c)$	$(2/3, 0, 5/6)$	$(\frac{4a\sqrt{3}}{2}, -\frac{4a}{2}, 3c)$
		$(2/3, 0, 1/6)$	$(\frac{4a\sqrt{3}}{2}, -2a, c)$
		$(1/3, 1/3, 1/6)$	$(\frac{2a\sqrt{3}}{2}, a, c)$
		$(0, 2/3, 1/6)$	$(0, 4a, c)$

Подальші розрахунки будемо проводити для ідеальної структури сапфіра (для якої і будемо писати програму для отримання фононних спектрів), а саме, для протокристалу, який завжди має симорфну групу симетрії, яка не містить неелементарних трансляцій (не містить зміщень  $0,5|_z$ ). Спершу переведемо позиції атомів реальної ромбоєдричної структури у еквівалентні позиції прафази

(табл. 5.4). Різницю між значеннями  $x$ -ї,  $y$ -ї та  $z$ -ї компонент для реальної структури та прафази теж наведено у табл. 5.4.

Таблиця 5.4. Позиції атомів реальної та ідеальної (ромбоєдричних) структур сапфіра.

	Позиції атомів реальної ромбоєдричної структури сапфіра		Позиції атомів прафази сапфіра	Зміщення прафази сапфіра відносно його реальної структури		
				$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$
Al	0.8522 0.8522 0.8522	→	10/12 10/12 10/12	↓0.0189	↓0.0189	↓0.0189
	0.6478 0.6478 0.6478		8/12 8/12 8/12	↑0.0189	↑0.0189	↑0.0189
	0.1478 0.1478 0.1478		2/12 2/12 2/12	↑0.0189	↑0.0189	↑0.0189
	0.3522 0.3522 0.3522		4/12 4/12 4/12	↓0.0189	↓0.0189	↓0.0189
O	0.5563 0.9437 0.25	→	7/12 11/12 3/12	↑0.027	↓0.027	0
	0.25 0.5563 0.9437		3/12 7/12 11/12	0	↑0.027	↓0.027
	0.9437 0.25 0.5563		11/12 3/12 7/12	↓0.027	0	↑0.027
	0.4437 0.0563 0.75		5/12 1/12 9/12	↓0.027	↑0.027	0
	0.75 0.4437 0.0563		9/12 5/12 1/12	0	↓0.027	↑0.027
	0.0563 0.75 0.4437		1/12 9/12 5/12	↑0.027	0	↓0.027

Отже композиційні особливості реалізації складних кристалів по механізму заповнення трансляційно інваріантних позицій, що задаються базисом протокристала, атомами різного сорту, включаючи вакансії, логічно охоплюються концепцією надпросторової симетрії. При цьому можуть бути враховані різні комбінації співвідношень базисів протокристала та складного кристала, а також всі можливі варіанти композиційного заповнення.

### 5.3. Розрахунок дисперсії фононного спектру кристала $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ромбоедричному наближенні та повне коливне зображення сапфіру в цьому наближенні

Для побудови динамічної матриці та розв'язку матричного рівняння (3.14) відносно  $\omega^2(\mathbf{k})$ , для отримання дисперсійних залежностей фононного спектра в точці  $\Gamma$  для ідеальної структури  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  використаємо побудовану нами програму розрахунку, яка описана у додатку 1. Для цього внесемо отримані всі позиції атомів корунду та модуляційні вектори, покладемо маси атомів Алюмінію та Кисню у зайняті позиції. Задамо міжатомні відстані відповідних координаційних груп та їх силові константи та залучимо дію відповідних процедур (додаток 1).

При розрахунках фононного спектру кристалу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ми будемо обраховувати 3 напрямки:  $\Gamma\text{--}\Lambda\text{--}\Sigma$ ,  $\Gamma\text{--}\Delta\text{--}\Delta'$ ,  $\Gamma\text{--}\Sigma\text{--}\Sigma$  наступним пакетом процедур:

```
> o:=1:#Z (лямда) :
for i from 0 to graphdensity do
  print(o,i);
  EgV:=EV(0,0,Pi*i/(3*2*c*graphdensity)):
  for j from 1 to hrc*3 do
    EgVals||o[i+1,j]:=EgV[j]:
  end do:
end do:
save EgVals||o, "d:\\EgVals"||o||".txt";
> o:=2:#K (Г_дельта_дельта_штрих) :
for i from 0 to graphdensity do
  print(o,i);
  EgV:=EV((Pi/(3*a*sqrt(3)))*i/graphdensity, (Pi/(3*3*a))*i/graphdensity, 0):
  for j from 1 to hrc*3 do
    EgVals||o[i+1,j]:=EgV[j]:
  end do:
end do:
save EgVals||o, "d:\\EgVals"||o||".txt";
> o:=3:#M (Г_cирма_Д) :
for i from 0 to graphdensity do
```



```

print(o,i);
EgV:=EV((Pi/(3*a*sqrt(3)))*i/graphdensity,0,0):
for j from 1 to hrc*3 do
  EgVals[o[i+1,j]]:=EgV[j]:
end do:
end do:
save EgVals[o, "d:\\EgVals"||o||".txt";

```

Приведемо графічне відображення отриманої дисперсійної залежності фононів сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :

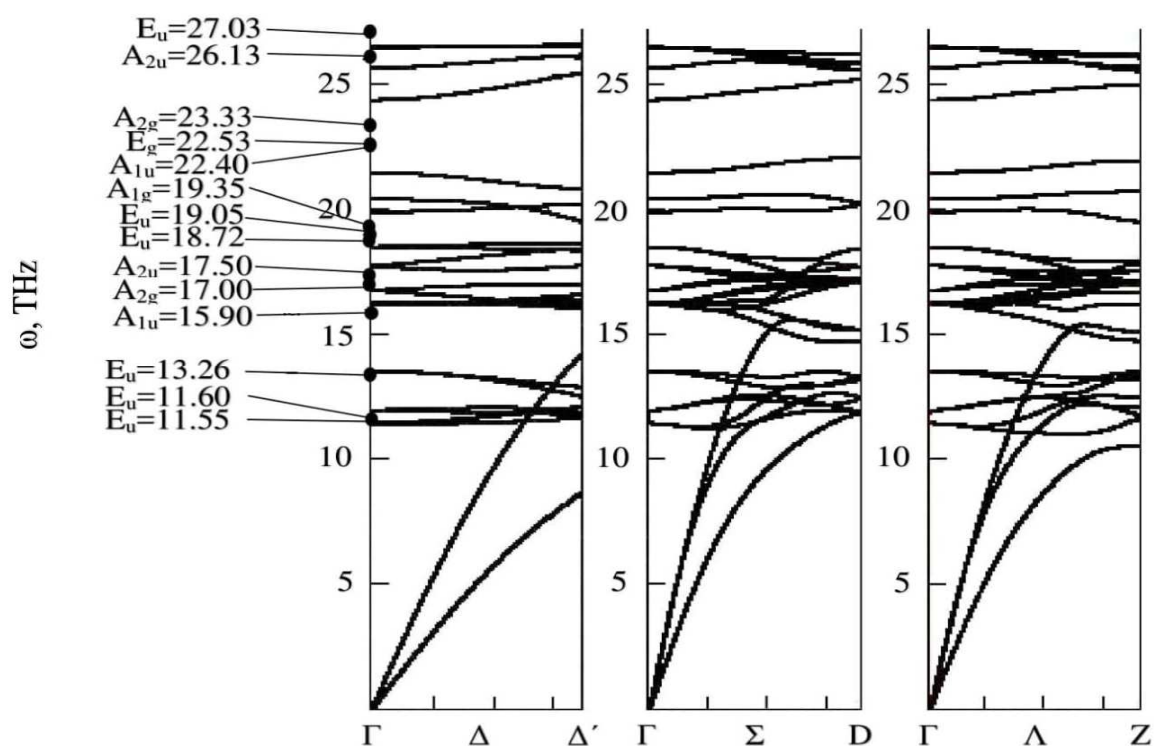


Рис. 5.4. Дисперсія фононів кристалу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в напрямках  $\Gamma\text{--}\Lambda\text{--}Z$ ,  $\Gamma\text{--}\Delta\text{--}\Delta'$ ,  $\Gamma\text{--}\Sigma\text{--}D$  розрахована при виборі силових постійних рівних:  $\alpha_1=125$  Н/м,  $\alpha_2=163$  Н/м,  $\alpha_3=273$  Н/м,  $\alpha_4=239$  Н/м [121, 122, 131].

Отримуємо 30 віток для 10 атомного кристалу. Кількість віток у 3 рази більше ніж атомів, як і передбачається теорією. Одержані результати наведені на рис. 5.4 та у табл. 5.5.

Таблиця 5.5. Частота нормальних мод сапфіра в точці  $q = 0$ .

Представлення	Експериментальні значення [129, 130, 134] $\omega$ , ТГц	Розрахунок (наші дані) [122, 131] $\omega$ , ТГц
$A_{1g}$	19.35	20.432
$A_{2u}$	17.50 26.13	19.932 25.681
$A_{2g}$	23.33±0.5 17.00	24.394 16.240
$A_{1u}$	22.4±0.5 15.9±0.2	21.497 16.224
$E_g$	22.53	26.501
$E_u$	19.05 17.07 13.26 11.55 27.03 18.72 11.60	18.535 16.785 13.521 11.439 26.511 17.768 11.969

Побудуємо повне коливне зображення для ромбоєдричної установки даного кристалу. Для цього використаємо просторову групу  $R-3c$  ( $D_{3d}^6$ ) по Ковальову О.В. [67-69], відповідні положення атомів Алюмінію та Кисню, та згідно формул (2.17) - (2.19) отримаємо:

$$\tau(R) = 2\tau_1 + 2\tau_2 + 3\tau_3 + 3\tau_4 + 5\tau_5 + 5\tau_6 \quad (5.3),$$

де  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$  ( $Ag_1, Au_1, Ag_2, Au_2$  – відповідно) – однократно вироджені незвідні зображення,  $\tau_5, \tau_6$  ( $Eg, Eu$  – відповідно) двократно вироджені. Що також дає 30 дисперсійних віток для 10 атомного сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що цілком співпадає з результатами розрахунків, які описані у [119, 120, 129, 132] (рис. 5.4):

$$\tau(R) = 2Ag_1 + 2Au_1 + 3Ag_2 + 3Au_2 + 5Eg + 5Eu \quad (5.4).$$

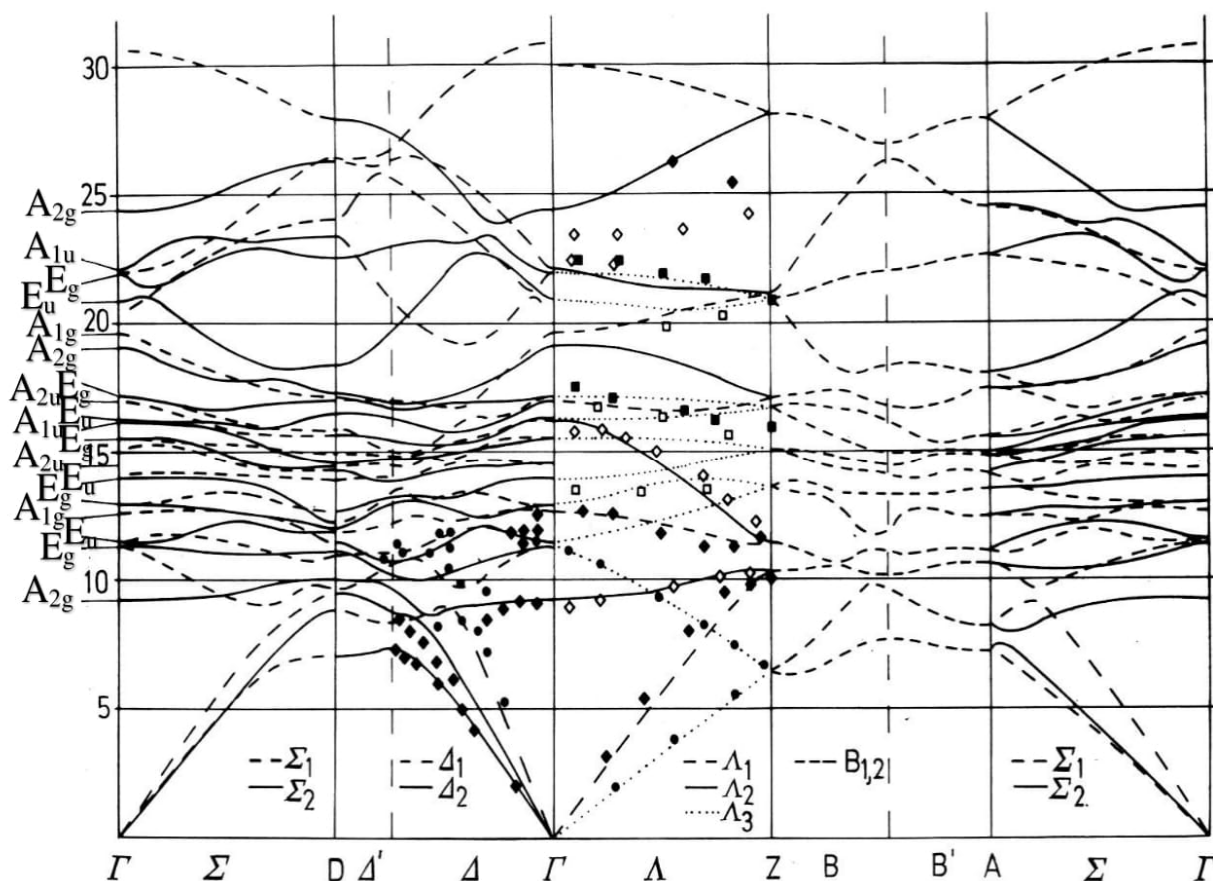


Рис. 5.5. Фононний спектр  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , розрахований з моделі жорстких іонів [124, 129]. Виміряні фонони взято з експериментальних досліджень нейтронного розсіювання. Символи позначають різні сорти векторів оберненої ґратки  $K_{hkl}$ :

◆  $h,h,h$  парні, ◇  $h,h,h$  непарні, ■  $h,l,h$  парні, □  $h,l,h$  непарні, ●  $h,0,h$  парні.

Методом непружного розсіювання нейтронів авторами [119, 120, 129, 132] виміряні дисперсійні співвідношення для фононів у кристалах сапфіра вздовж двох головних напрямків симетрії: для мод  $\Lambda$  (в напрямку осі третього порядку) і  $\Delta$  (в напрямку осі другого порядку) (рис. 5.5). У першому із напрямків очікується 20 різних фононних мод. Із них були ідентифіковані з використанням правил відбору для структурного фактора чотири квазіповздовжні моди (кожна виду  $\Lambda_1$  і  $\Lambda_2$ ) і 5 квазіпоперечних мод  $\Lambda_3$ . Порівняння обчислених нами дисперсійних кривих (рис. 5.4) з даними непружного розсіювання нейтронів (рис. 5.5) показало, що в напрямку тригональної осі експериментальні і

теоретичні результати задовільно узгоджуються між собою.

Перші експериментальні результати з динаміки ґратки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  були отримані методами комбінаційного розсіювання (КР) світла та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії [120, 124, 129, 132, 133] на початку 70-х років минулого сторіччя, тобто тоді, коли ще не були відомі викладені вище особливості динаміки ґратки сапфіра.

Поляризовані спектри комбінаційного розсіювання світла в кристалах сапфіра, виміряні при кімнатній температурі, наведені на рис. 5.6 [119].

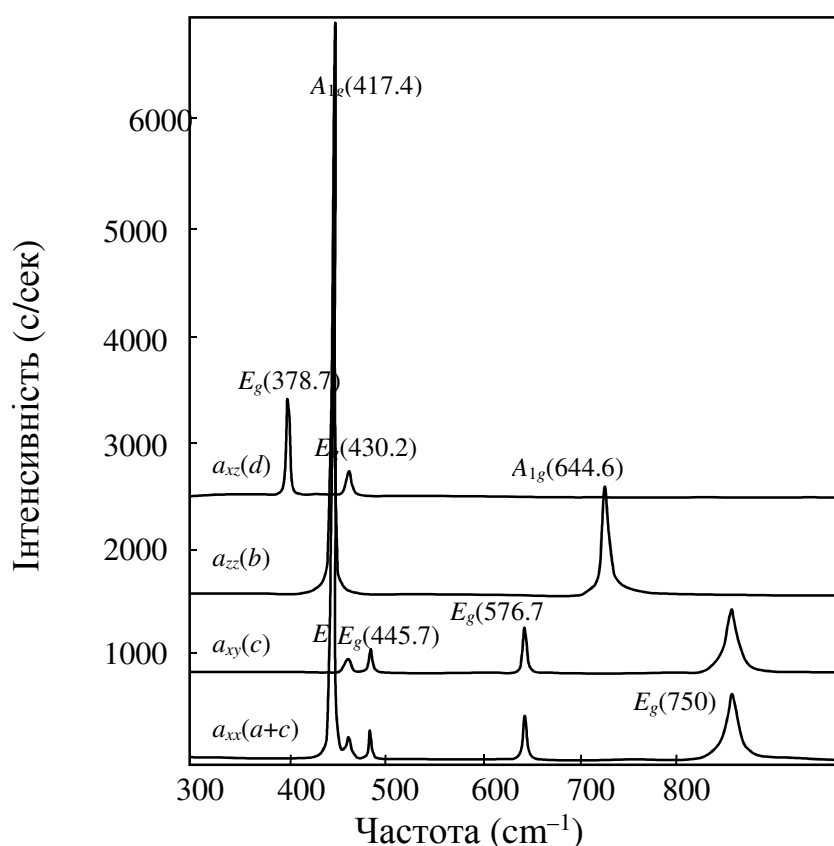


Рис. 5.6. Раманівський спектр сапфіра  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Лазер  $5145 \text{ \AA}$  (I w) [119]  $50 \times 50 \times 200 \mu$

Отже, порівняння розрахованих дисперсних кривих (рис. 5.4) з даними непружного нейтронного розсіювання [134], комбінаційного розсіювання [119, 130] та ІЧ-спектрів [124] кристалів  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 5.5) показало, що у напрямку тригональної осі теоретичні та експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

## Висновки до розділу 5

1. Зроблено детальний кристалографічний опис ґратки сапфіру ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), яка характеризується просторовою симетрією  $R\text{-}3c$  ( $D_{3d}^6$ ). В надпросторовому підході її описано як гексагональну кристалічну комірку, що належить до сімейства з природною  $(3a \times 3a \times 12c)$  – надґраткою та як ромбоєдричну кристалічну комірку, що належить до сімейства з  $(3a \times 3a \times 4c)$  – надґраткою.
2. Отримано повну множину векторів модуляції та позицій атомів сапфіру ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) як для гексагональної ґратки, це 108 хвильових векторів та позицій, так і для ромбоєдричної ґратки – 36 хвильових векторів та позицій.
3. Побудовано повне коливне зображення для ромбоєдричної комірки корунду.
4. Для розрахунку дисперсії фононів та отримання фононного спектру, узагальнено алгоритм побудови динамічної матриці складного кристалу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , як композиційно впорядкованої надґратки з врахуванням модуляцій силових постійних ( $\alpha_1=125$  Н/м,  $\alpha_2=163$  Н/м,  $\alpha_3=273$  Н/м та  $\alpha_4=239$  Н/м), векторів модуляції та позицій атомів у кристалічній структурі сапфіру. Результатом чого є одержання дисперсії фононів кристалу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в напрямках  $\Gamma\text{--}\Lambda\text{--}Z$ ,  $\Gamma\text{--}\Delta\text{--}\Delta'$ ,  $\Gamma\text{--}\Sigma\text{--}D$  (рис. 5.4). Порівняння розрахованих нами дисперсних кривих з даними непружного нейтронного розсіювання, комбінаційного розсіювання та ІЧ-спектрів кристалів  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 5.5) показало, що теоретичні та експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше, на базі моделі зв'язкової валентності, розроблено дві розрахункові схеми для прогнозування ідеальних оксидних пірохлорних структур та аналітичну методику розрахунку значень параметрів ЗВ ( $r_0$ ;  $b$ ), яку було використано для визначення надійних значень параметрів ЗВ для іонних пар  $Al^{3+}/O^{2-}$  ( $r_0 = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.42 \text{ \AA}$ ),  $B^{3+}/O^{2-}$  ( $r_0 = 1.37 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.35 \text{ \AA}$ ) та  $P^{5+}/S^{2-}$  ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ). З використанням одержаних нами параметрів ЗВ, встановлено, що розглядувані в цій роботі структури  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $B_2O_3-I$ ,  $B_2O_3-II$  і  $Cu_6PS_5X$  ( $X - Cl, Br, I$ ) є стійкими, а їх структурні моделі встановлено з високою достовірністю.
2. В концепції надпросторової симетрії описані  $(3+d)$ -мірні структури пірохлорів типу  $A_2B_2X_6Y$  та суперіоніки типу  $Cu_6PS_5Br$  як природні  $(4a \times 4a \times 0)$ -надгратки на гранецентрованому базисі, структури квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  як ПКР з  $(8a \times 8a \times 8a)$ -надграткою, комірка сапфіра  $\alpha-Al_2O_3$  в гексагональній установці з природною  $(3a \times 3a \times 12c)$  – надграткою та в ромбоєдричній установці з  $(3a \times 3a \times 4c)$  – надграткою. Опис моделей всіх структур зводився до побудови сукупностей векторів модуляції, визначення масових модуляційних функцій 
$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^s \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)},$$
 формування узагальненої динамічної матриці  $|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$ , як суперпозиції динамічних матриць одноатомних структур, а власні значення дисперсійних залежностей одночастинкових збурень отримані на високосиметричних напрямках зони Бріллюена.
3. Для розрахунку дисперсії фононних спектрів побудовано програмні продукти, в яких динамічні матриці протокристала  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$  розраховувались, з врахуванням лише ближніх впливових координаційних груп і силових постійних їхньої взаємодії: для пірохлора  $In_2Mn_2O_7$   $\alpha_1=3400 \text{ Н/м}$ ,  $\alpha_2=850 \text{ Н/м}$ ; для суперіоніка  $Cu_6PS_5Br$   $\alpha_1=114 \text{ Н/м}$ ,  $\alpha_2=2.4 \text{ Н/м}$ ,

$\alpha_3=0.8$  Н/м,  $\alpha_4=0.6$  Н/м,  $\alpha_5=0.5$  Н/м,  $\alpha_6=0.6$  Н/м; для квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$   $\alpha_1=1200$  Н/м,  $\alpha_2=690$  Н/м,  $\alpha_3=533$  Н/м та  $\alpha_4=480$  Н/м; для сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\alpha_1=125$  Н/м,  $\alpha_2=163$  Н/м,  $\alpha_3=273$  Н/м та  $\alpha_4=239$  Н/м. Фононні спектри отримані у високосиметричних напрямках  $\Gamma\text{--X--M--R--}\Gamma\text{--M}$ . Для сапфіра  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фононний спектр побудовано в напрямках  $\Gamma\text{--}\Lambda\text{--Z}$ ,  $\Gamma\text{--}\Delta\text{--}\Delta'$ ,  $\Gamma\text{--}\Sigma\text{--D}$ . Порівняння розрахованих дисперсних кривих із теоретичними та експериментальними даними інших авторів вказує на добре узгодження, а саме, для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  теорія/експеримент/наші дані:  $F_2 - 74.2 \text{ см}^{-1}/74 \text{ см}^{-1}/78.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_1 - 80.8 \text{ см}^{-1}/78 \text{ см}^{-1}/79.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_2 - 211.0 \text{ см}^{-1}/245 \text{ см}^{-1}/126.8 \text{ см}^{-1}$ , для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  експеримент/наші дані:  $A_{1g} - 19.35 \text{ ТГц}/20.432 \text{ ТГц}$ ,  $A_{2u} - 26.13 \text{ ТГц}/25.681 \text{ ТГц}$ ,  $E_u - 11.55 \text{ ТГц}/11.439 \text{ ТГц}$ .

4. Побудовано дисперсію фононів певних моделей композиційних структурних утворень кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  шляхом занулення деяких масових характеристик: а) –  $M_{\text{Br}}=0$ ; б) –  $M_{\text{Br}}=0$ ,  $M_{\text{Cu}}=0$ ; в) –  $M_{\text{Br}}=0$ ,  $M_{\text{Cu}}=0$ ,  $M_{\text{S(1)}}=0$ .
5. Одержано розклад коливного зображення на незвідні зображення в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена всіх досліджуваних нами кристалічних структур. Що стосується аргіродита  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , надпросторовий підхід дозволив оцінити вклад кожного атома в коливання кристалічної ґратки та отримати незвідне зображення для прафази структури  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у високосиметричних точках зони Бріллюена в додаток до класичного підходу.
6. Проведено *ab initio* розрахунки електронних спектрів певних модельних структур кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , які відрізнялися різними конфігураціями атомів S і положень іонів Cu, що забезпечують високу іонну провідність. Проведені розрахунки вказують на істотну зміну величини забороненої зони в залежності від позиційного впорядкування кристалічної ґратки аргіродитів. Так розрахунки показують, що зміна положень іонів Cu з позиції (0.865, 0.378, 0.378) до (0.976, 0.523, 0.523) приводить до зміни ширини забороненої зони від 0.39 eV до 1.31 eV. Ширина забороненої зони, розрахована для реальної структури, становить 0.19 – 0.59 eV, а експериментальне значення 0.3-0.4 eV.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond (3rd ed.) / L. Pauling. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644 p.
2. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model / I.D. Brown. – New York: Oxford University Press, 2002. – 288 p.
3. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model / I.D. Brown // Chem. Rev. – 2009. – V.109, No.12. – С. 6858-6919.
4. Сідей В.І. Щодо іонного радіусу  $\text{Sn}^{2+}$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан А.Я. // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2017. – Вип.37. – С.20-23.
5. Штейфан А.Я. Кристалохімічний аналіз кристалічної структури  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ : модель зв'язкової валентності / А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола, І.П. Студеняк // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2016. – Вип.39. – С.7-11.
6. Сідей В.І. Щодо природи поліморфізму тернарного селеніду  $\text{LiAsSe}_2$  / В.І. Сідей, О.О. Семрад, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія" – 2014. – Вип.32. – С.8-11.
7. Сідей В.І. Щодо кристалічної структури тернарного селеніду  $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2013. – Вип.30. – С.12-14.
8. Штейфан А.Я. Аналіз кристалічної структури  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  з використанням моделі зв'язкової валентності / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей, І.П. Студеняк // 5-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 26-27 жовтня 2015 р. – С.47-48.
9. Сідей В. Кристалічна структура  $\text{CrVO}_3$  / В. Сідей, А. Штейфан // XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013", збірник наукових праць. – Львів, 26-29 травня – 2013 р. – С.Н12.
10. Стерчо І. Порівняльна характеристика методик розрахунку молекулярних структур деяких галогенідів / І. Стерчо, О. Зубака, А. Штейфан, В. Сідей,



- Є. Переш // Одинадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2007", збірник наукових праць. – Львів, 30 травня–1 червня 2007 р. – С.Н15.
11. Сідей В.І. Кристалохімічний аналіз субсульфіду індію  $\text{In}_5\text{S}_4$ : модель зв'язкової валентності / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія" – 2014. – Вип.31. – С.8-10.
  12. Brown I.D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database / I.D. Brown, D. Altermatt // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1985. – V41, No.4. – P.244-247.
  13. Brese N.E. Bond-valence parameters for solids / N.E. Brese, M. O'Keeffe // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1991. – V.47, No.2. – P.192-197.
  14. Сідей В.І. Параметри зв'язкової валентності для зв'язків Ga — Se / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2015. – Вип.33. – С.5-7.
  15. Сідей В.І. Координаційні тетраедри  $[\text{GeSe}_4]$ : геометричні та кристалохімічні характеристики / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2015. – Вип.34. – С.7-9.
  16. Сідей В.І. Параметри зв'язкової валентності для іонної пари  $\text{Sn}^{2+}/\text{Cl}^-$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2012. – Вип.27. – С.12-14.
  17. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the  $\text{Sb}^{3+}/\text{O}^{2-}$  ion pair / V. Sidey // Acta Crystallogr. Sect. B. – 2010. – V.66, No.3. – P.307-314.
  18. Sidey V.I. X-ray powder diffraction studies and bond-valence analysis of  $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  / V.I. Sidey, P.M. Milyan, O.O. Semrad, A.M. Solomon // J. Alloys Compd. – 2008. – V.457. – P.480-484.
  19. Сідей В.І. Порівняльна характеристика параметрів зв'язкової валентності для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2008. – Вип.19. – С.16-19.
  20. Штейфан А.Я. Коливне зображення борного ангідрида  $\text{B}_2\text{O}_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2011. – Вип.30. – С. 30–33.

21. Штейфан А.Я. Структура та коливне зображення кристалів типу  $B_2O_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.74-75.
22. Сідей В.І. Спрощена схема визначення параметрів зв'язкової валентності для зв'язків В–О / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2009. – Вип.22. – С.92-95.
23. Сідей В.І. Апроксимація кореляційної кривої "порядок — довжина" водневого зв'язку Н—О / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2010. – Вип.23-24.–С.115-118.
24. Sidey V.I. A simplified empirical model for the relationship between the bond valence and the thermal expansion rate of chemical bonds / V.I. Sidey, A.Ya. Shteyfan // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.40-41.
25. Сідей В. Кристалічна структура  $CrVO_3$  / В. Сідей, А. Штейфан // XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013", збірник наукових праць. – Львів, 26-29 травня – 2013 р. – С.Н12.
26. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry (4th ed.) / A.F. Wells – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 1110 p.
27. Subramanian M.A. Oxide pyrochlores – a review / M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao // Prog. Solid State Chem. – 1983. – V.15, No.2. – P.55-143.
28. Mohri F. A new relation between bond valence and bond distance / F. Mohri // Acta Crystallogr. Sect. B. – 2000. – V.56, No.4. – P.626-638.
29. Сідей В.І. Щодо кристалічної структури фази  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2013. – Вип.29. – С.7-9.
30. Effenberger H. Trigonal  $B_2O_3$  with higher space-group symmetry: results of a reevaluation / H. Effenberger, C.L. Lengauer, E. Parthé // Monatsh. Chem. – 2001. – V.132, No.12. – P.1515-1517.

31. Prewitt C.T. Crystal structure of a high-pressure form of  $B_2O_3$  / C.T. Prewitt, R.D. Shannon // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 1968. – V.24, No.6 – P.869-874.
32. Сідей В. Кристалічна структура фази високого тиску  $B_2O_3$ –II: повторне уточнення / В. Сідей, А. Штейфан // Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2011", збірник наукових праць. – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С.Н67.
33. Sidey V. Revised bond valence parameters for the  $P^{+5}/S^{-2}$  ion pair / V. Sidey, A. Shteyfan // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2017. – V.103. – P.73-75.
34. Shteyfan A.Ya. On the crystal structure verification of the  $Cu_6PS_5X$  ( $X = Cl, Br, I$ ) argyrodites *via* the bond valence model / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // 6-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 17-18 листопада 2016 р. – С.75-76.
35. Shteyfan A.Ya. Structure analysis and phonon spectra of the  $Cu_6PS_5X$  ( $X = Cl, Br, I$ ) crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.I. Maryan, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'5), Uzhgorod (Ukraine), 22-26 October 2018, Program and Materials. – Uzhhorod, 2018 – P. 237-239.
36. Sawada H. Residual electron density study of  $\alpha$ -aluminum oxide through refinement of experimental atomic scattering factors / H. Sawada // *Mat. Res. Bull.* – 1994. – V.29, No.2. – P.127-133.
37. Штейфан А.Я. Параметри зв'язкової валентності для іонної пари  $Al^{3+}/O^{2-}$  / А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика"*. – 2013. – Вип.33. – С.87-90.
38. Kuhs W.F. The argyrodites – A new family of tetrahedrally close-packed structures / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // *Mat. Res. Bull.* – 1979. – V.14, No.2. – P.241-248.
39. Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A. Pfitzner // *Z. Kristallogr.* – 2005. – V.220, No.2-3. – P.281-294.

40. Haznar A. X-ray Study of the Superionic Phase Transition in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  / A. Haznar, A. Pietraszko, I.P. Studenyak // Solid State Ionics – 1999. – V.119, No.1-4. – P.31-36.
41. Gagor A. Structural aspects of fast copper mobility in  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  – The best solid electrolyte from  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  series / A. Gagor, A. Pietraszko, D. Kaynts // J. Solid State Chem. – 2008. – V.181, No.4. – P.777-782.
42. McCusker L.B. Rietveld refinement guidelines / L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – V.32, No.1. – P.36-50.
43. Chakoumakos B.C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  / B.C. Chakoumakos // J. Solid State Chem. – 1984. – V.53, No.1. – P.120-129.
44. Nolze G. PowderCell 2.0 for Windows / G. Nolze, W. Kraus // Powd. Diffr. – 1998. – V.13, No.4. – P.256-259.
45. Meier W.M. Die Methode der Abstandsverfeinerung zur Bestimmung der Atomkoordinaten idealisierter Gerüststrukturen / W.M. Meier, H. Villiger // Z. Kristallogr. – 1969. – V.129, No.5-6. – P.411-423.
46. Shteyfan A. The crystal structure of  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  recovered using the bond valence model and distance least-squares refinement / V. Sidey, A. Shteyfan // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Col. abstracts. – L'viv, September 22-26, 2013. – P.192.
47. Sidey V.I. Predicting the structures of the ideal ternary oxide pyrochlores: The bond valence model and distance least squares / V.I. Sidey, A.Ya. Shteyfan // J. Alloys Compd. – 2016. – V.660. – P.433-436.
48. Mouta R. Tolerance factor for pyrochlores and related structures / R. Mouta, R.X. Silva, C.W.A. Paschoal // Acta Crystallogr. Sect. B. – 2013. – V.69, No.5. – P.439-445.
49. Шульпина И.Л. Реальная структура монокристаллов пироклора  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  / Шульпина И.Л., Колпакова Н.Н., Щеглов М.П., Лебедев А.О. // Письма в ЖТФ. – 1999. – Том 25, №14. – С. 26-33.
50. Штейфан А.Я. Опис та коливне зображення кристалів пірохлору типу

- $A_2B_2X_6Y$  / Штейфан А.Я., Небола І.І., Сідей В.І. // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – 2012. – Вип.32. – С.14-17.
51. McCauley R.A. Structural characteristics of pyrochlore formation / McCauley R.A. // J. Appl. Phys. – 1980. – V.51, No.1. – P.290-294.
  52. Oliveira E.A. Crystal structure and vibrational spectrum of the  $NaCaMg_2F_7$  pyrochlore / E.A. Oliveira, I. Guedes, A.P. Ayala, J.-Y. Gesland, J. Ellena, R.L. Moreira, M. Grimsditch // J. Solid State Chem. – 2004. – V.177, No.8. – P.2943-2950.
  53. Shteyfan A.Ya. The vibrational representation for the  $A_2B_2X_6Y$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola, V.I. Sidey // International Meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM-3), 14-17 October 2012, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2012. – P.127.
  54. Сідей В.І. Прогнозування пірохлорних структур  $A_2B_2X_6Y$ : модель зв'язкової валентності / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2011. – Вип.25. – С.17–21.
  55. Shteyfan A.Ya. The vibration representation and crystal structures of  $A_2B_2X_6Y$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International Meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-4), 12-16 October 2015, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2015. – P.127.
  56. Небола І.І. Надпросторовий опис кристалічних структур сполук типу  $Cu_6PS_5Br$ ,  $A_2B_2X_6Y$  та  $Tl_3TaS_4$  / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, К.Й. Кіс, І.І. Таркович // 4th Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhgorod, Ukraine, 28 October, 2013. – P.35-36.
  57. Nebola I.I. The single-particle specters of nanostructures in the superspace symmetry concept / I.I. Nebola, O.V. Bokotey, A.Ya. Shteyfan // Mediterranean-East-Europe meeting “Multifunctional nanomaterials” (12 – 14.05.2011), Uzhgorod, Ukraine. – 2011. – P.204-205.
  58. Пуле А. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. / А. Пуле, Ж.-П. Матье. – М: Изд. «Мир», 1973. – 433 с.

59. Fateley W.G. Infrared and Raman Selection Rules for Lattice Vibrations: The Correlation Method / W.G. Fateley, N.T. McDevitt, F.F. Bentley // *Appl. Spectr.* – 1971. – V.25, No.2. – P.155-173.
60. Joannopoulos J.D. Photonic Crystals. Molding the Flow of Light. 2nd ed. / J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade. – Princeton and Oxford: Princeton University Press, 2007. – xvii, 286 с.
61. Yablonovitch E. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms / E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V.67, No.17. – P.2295-2299.
62. Небола И.И. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа NaCl в концепции сверхпространственной симметрии / И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, А.В. Копчик // *ФТТ.* – 1987. – Т.29, №11. – С. 3223-3232.
63. Небола И.И. Динамика решетки алмазоподобных полупроводников в концепции сверхпространственной симметрии / И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, А.В. Копчик // *ФТТ.* – 1990. – Т.32, №4. – С. 972-979.
64. Небола И.И. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с  $(Sa \times Sa \times Sa)$  свехрешеткой / И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, В.Я. Киндрат // *ФТТ.* – 1993. – Т.35, №7. – С. 1852-1866.
65. Brown S. Lattice dynamical study of optical modes in  $Tl_2Mn_2O_7$  and  $In_2Mn_2O_7$  pyrochlores / S. Brown, H.C. Gupta, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69. – P.054434-1–054434-6.
66. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников / А.И. Ансельм. – М.: Наука, 1978. – 616 с.
67. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп, т.1 / О.В. Ковалев. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 256 с.
68. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп, т.2. / О.В.Ковалев. – М.: Наука, 1986. – 68 с.
69. Kovalev O.V. Irreducible Representations of the Crystallographic Space Groups: Irreducible Representations, Induced Representations and Corepresentations / O.V. Kovalev. – New York: Gordon & Breach, 1993 – xiv, 390 p.

70. Атовмян Л.О. Твердые электролиты. Проблемы кристаллохимии суперионных проводников / Л.О. Атовмян, Е.А. Укше. // Физическая химия. Современные проблемы. – М.: Химия, 1983. – С. 92-116.
71. Linford R.G. Physical technique for study of solid electrolytes / R.G. Linford, S. Hackwood // Chem Rev. – 1981. – V.81, No.4. – P. 327-364.
72. Julien C. Technological application of solid state ionics / C. Julien // Mat. Sci. and Engineering. B. – 1990. – V.6, No.1. – P. 9-28.
73. Yuami H. Fundamental physics and promising applications of superionic conductors / H. Yuami, M. Ishigame // Japan J. Appl. Phys. – 1993. – V.32, Part 1, No.2. – P.853-859.
74. Whittingham M.S. Applications of intercalation compounds / M.S. Whittingham, L.B. Ebert // Intercalation Layered Materials. – Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing, 1979. – P. 532-662.
75. Huggins R.A. Some non-battery applications of solid electrolytes and mixed conductors / R.A. Huggins // Solid State Ionics. – 1981. – V.5, No.1. – P.15-20.
76. Укше Е.А. Функциональные элементы твердотельной электроники на суперионных проводниках / Е.А. Укше, Н.Н. Вершинин, Ю.И. Малов // Зарубежная радиоэлектроника – 1982. – №2. – С. 53-66.
77. Balkanski M. Devices and applications of solid state ionics / M. Balkanski // Mat. Sci. and Engineering. B. – 1989. – V.3, No.1-2. – P.1-4.
78. Van Vliet C.M. Responsivity and noise in illustrative solid-state chemical sensors / C.M. Van Vliet // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1995. – V.24, No.1-3. – P.6-16.
79. Деспотулли А.Л. Суперконденсаторы для электроники / А.Л. Деспотулли, А.В. Андреева // Современная электроника. – 2006. – №6. – С. 46-51.
80. Aizu K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals / K. Aizu // Phys. Review B. – 1970 – V.2, No.3. – P.754-772.
81. Aizu K. Group-theoretical interpretation of faitness index for ferroelectricity or ferroelasticity. Faitness index of ferroic phase / K. Aizu // J. Phys. Soc. Jpn. – 1974. – V.36, No.5. – P.1273-1279.

82. Aizu K. Consideration of Partially Ferroelastic and Partially Antiferroelastic Crystals and Partially Ferroelastic and Partially Antiferroelastic Crystals / K. Aizu // J. Phys. Soc. Jpn. – 1970. – V.28, No.3. – P. 717-722.
83. Aizu K. Determination of the State Parameters and Formulation of the Spontaneous Strain for Ferroelastics / K. Aizu // J. Phys. Soc. Jpn. – 1970. – V. 28, N.3. – P. 706-716.
84. Kuhs W.F. The Crystal Structure of  $\text{Cu}_6\text{RS}_5\text{Br}$ , a New Superionic Conductor / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1978. – V.34, No.1. – P. 64-70.
85. Bubenzer A. The crystal structure of the cubic cadmium phosphorus sulphide iodide  $\text{Cd}_{13}\text{P}_4\text{S}_{22}\text{I}_2$  / A. Bubenzer, R. Nitsche, E. Grieshaber // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1976. – V.32, No.10. – P. 2825-2829.
86. Studenyak I.P. Raman scattering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal = Cl, Br and I) fast ion conductors / I.P. Studenyak, V.O. Stefanovich, M. Kranjčec, D.I. Desnica, Yu.M. Azhnyuk, Gy.Sh. Kovacs, V.V. Panko // Solid State Ionics. – 1997. – V.95, No.3-4. – P. 221-225.
87. Kuhs W.F. Neutron diffraction study of copper sulfide bromide ( $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ) at 293 K and 473 K / W.F. Kuhs, G. Heger // Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes. Amsterdam, Elsevier, 1979. – P.233-236.
88. Kuhs W.F. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal = Cl, Br, I) / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // Mater. Res. Bull. – 1976. – V.11, No.9. – P.1115-1123.
89. Grieshaber E. New compounds with icosahedral structures of the type  $\text{Cd}_{14-x}\text{P}_4\text{S}_{24-2x}\text{I}_{2x}$  / E. Grieshaber, R. Nitsche, A. Bubenzer // Mat. Res. Bull. – 1976. – V.11, No.9 – P.1169-1177.
90. Johnson C.K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
91. Нокс Р. Симметрия в твердом теле / Р. Нокс, А. Голд. – М.: Наука, 1970 – 424 с.



92. Небола І.І. Опис структури шпінелі в концепції над просторової симетрії / І.І. Небола, Е.П. Булеца, А.А. Горват // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – №2. – 1998. – С.18-21.
93. Kaynts D.I. Lattice dynamics in superionic ferroelastic crystals  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  / Kaynts D.I., Buletsa E.P., Studenyak I.P., I.I. Nebola, O.J. Shteyfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P.107.
94. Небола І.І. Композиційні особливості складних кристалів та їх прояв у динаміці ґратки / І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – №2. – 1998. – С.54-57.
95. Shteyfan A.Ya. Theoretical-group description of some crystal structures with variable composition / A.Ya. Shteyfan, O.V. Bokotey, I.P. Shkirta, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P. 219-220.
96. Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_4$  system. / E.P. Buletsa, O.F. Ivanyas, V.J. Kindrat, I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.J. Shteyfan // Condensed Matter Physics. – 2004. – V.7, No.1(37). – P. 53-62.
97. Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_4$  system. / E.P. Buletsa, O.F. Ivanyas, V.J. Kindrat, I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.J. Shteyfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Sinjak, 2002. – P.106.
98. Штейфан А.Я. Теоретико-груповий опис кристалічних сполук змінного складу / А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, І.М. Шкирта, І.І. Небола // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т.5, №2. – С.339-348.
99. Danashevskyy M.M. Peculiarities of the one-particle spectra of some framework structures / M.M. Danashevskyy, I.I. Marhitych, A.Ya. Shteyfan, E.P. Buletsa, V.Ya. Kindrat, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P.220.

100. Небола І.І. Фононні спектри сімейства аргіродитів / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, А.Ф. Катаниця, І.П. Студеняк. // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2017. – Вип.42. – С. 47-53.
101. Nebola I.I. Model research of phonon spectra of argyrodites family / I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2018. – V.21, No.2. – P.134-138.
102. Katanytsia A.F. 3-dimensional description and lattice dynamics of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionics / A.F. Katanytsia, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola // XIII International Conference "Electronics and Applied Physics". – Kyiv, Ukraine, October 24-27, 2017. – P.121-122.
103. Небола І.І. Дисперсійні залежності фононів суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  / І.І. Небола, А.Ф. Катаниця, А.Я. Штейфан, І.П. Студеняк, І.М. Шкірта // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН – 8, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018. – С. 235-236.
104. Studenyak I.P. Phonon spectra of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionic ferroelastic: experimental and theoretical studies / I.P. Studenyak, K.Z. Rushchanskii, R.Yu. Buchuk, V.O. Stephanovich // Condensed Matter Physics. – 2007. – V.10, No.1(49). – P.11-16.
105. Грабарь С.І. Модельні розрахунки енергетичної структури кристалів типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  / С.І. Грабарь, А.Я. Штейфан, К.Є. Глухов, І.П. Студеняк, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2016. – Вип.40. – С. 62-67.
106. Gonze X. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties / X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade et al. // Comput. Phys. Commun. – 2009. – V.180, No.12. – P.2582-2615.
107. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol.77, No.18. – P.3865-3868.

108. *Abinit* (2014) [Online] Application. Available from: <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004–2015].
109. Lu X. Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes ( $C_{60}$ ) and Single-Walled Carbon Nanotubes. / X. Lu, Z. Chen. // *Chemical Reviews* – 2005. – V.105, No.10. – P. 3643–3696.
110. Елецкий А.В. Фуллерены / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *УФН*. –1993. – Т.163, № 2 – С.33.
111. Mitchel K.H. Orientational mode coupling, diffuse scattering, and the order-disorder phase transition in solid  $C_{60}$  / K.H. Mitchel, J.R.D. Copley // *Z. Phys. B*. – 1997. – V.103, No.3. – P.369-376.
112. Проценко І.Ю. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці: підручник / І.Ю. Проценко, Н.І. Шумакова. – Суми: Сумський державний університет, 2017. – 151 с.
113. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков. –Москва: Мир, 2006. – 376 с.
114. Штейфан А.Я. Фононні спектри квазіфулеренів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  / А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Небола // *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика"*. – 2009. – № 26. – С. 176-180.
115. Shteyfan A.Ya. Phonon spectra of crystal phase of the  $C_{30}$  and  $C_{42}$  quasifullerenes / A.Ya. Shteyfan, Z.V. Tsuranych, I.I. Nebola // *International meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM - 2), Uzhgorod, 2009.* – P.72.
116. Цуранич З.В. Фононный спектр квазіфулеренів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  / З.В. Цуранич, А.Я. Штейфан, І.М. Шкирта, І.І. Небола // *International meeting "Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties – applications" (NSS - 2008), Uzhgorod, 2008.* – P.63.
117. Пінкевич І.П., Сугаков В.Й. Теорія твердого тіла: Навч. посіб. для студентів фізичних спеціальностей університетів / І.П. Пінкевич, В.Й. Сугаков. – Київ: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". – 2006. – 300 с.
118. Иванченко Г.С. Фононный спектр двухслойных углеродных нанотрубок / Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев // *ФТТ*. – 2006. –Т.48, №12. – С.2223-2227.

119. Watson G. H. Measurements of Raman intensities and pressure dependence of phonon frequencies in sapphire / G.H. Watson, Jr. Daniels, W.B. Daniels, C.S. Wang // J. Appl. Phys. – 1981. – V.52, No.2. – P. 956–958.
120. Porto S.P.S. Raman effect of corundum / S.P.S. Porto, R.S. Krishnan // J. Chem. Phys. – 1967. – V.47, No.3. – P.1009–1012.
121. Shteyfan A.Ya. Crystal lattice of sapphires ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) from superspace symmetry concept / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola // 3<sup>rd</sup> seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (26-27.XI.2010), Uzhgorod, Ukraine. – 2010. – P.49.
122. Штейфан А.Я. Структура кристалічної ґратки сапфірів  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А.Я. Штейфан, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – 2010. – № 28. – С.7-12.
123. Ishizawa N. A Structural investigation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 2170 K / N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo, S. Iwai // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1980. – V.36, No.2. – P. 228-230.
124. Wyckoff R.W. Crystal structures (2-nd ed.). Vol. 2. / R.W. Wyckoff. – New York: Interscience Publishers, 1964. – 430 p.
125. Newnham R.E. Refinement of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures / R.E. Newnham, Y.M. Haan // Z. Kristallogr. – 1962. – V.117, No.2-3. – P.235-237.
126. Bialas H. Lattice dynamics of sapphire (corundum). Part I: Phonon Dispersion by Inelastic Neutron Scattering / H. Bialas, H.J. Stols // Z. Phys. B. – 1975. – V.21, No.4. – P.319–324.
127. Рудницкая Е.С. Основные сведения о кристаллографии и структуре кристаллов корунда / Е.С. Рудницкая // Труды института Кристаллографии. – М.: Изд-во АН СССР. – 1953. – Вып. 8. – С.13-20.
128. Janner A. Symmetry of incommensurate crystal phases. 1. Commensurate basic structures / A. Janner, T. Janssen // Acta Crystallogr. Sect. A. – 1980. – V.36, No.3. – P. 399–408.
129. Kappus W. Lattice dynamics of sapphire (corundum). Part II: calculation of the phonon dispersion / W. Kappus // Z. Phys. B. – 1975. – V. 21, No.4. – P.325-331.

130. Schober H. Lattice dynamics of sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) / H. Schober, D. Strauch, B. Dorner // Z. Phys. B. – 1993. – V.92, No.3. – P. 273-283.
131. Блецкан Д.І. Дослідження дисперсії фононних спектрів кристалів  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в концепції надпросторової симетрії / Д.І. Блецкан, А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Маргітич, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – 2008. – №.23. – С154-157.
132. Barker A.S. Infrared lattice vibrations and dielectric dispersion in corundum / A.S. Barker // Phys. Rev. – 1963. – V.132, No.4. – P.1474–1481.
133. Gervais F. Anharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon self-energy of LO and TO modes in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  to fit infrared reflectivity/ F. Gervais, B. Piriou // J. Phys. C: Solid State Physics. – 1974. – V.7, No.13. – P. 2374-2386.
134. Bialas H. Dispersion of acoustic phonons in sapphire / H. Bialas, O. Weis, H. Wendel // Physics Letters. A. – 1973. – V.43, No.2. – P.97-98.

## ДОДАТОК 1. Методика розрахунку дисперсії фононів квазіфулеритів C<sub>42</sub> та C<sub>30</sub>

Для опису структури квазіфулериту C<sub>42</sub> необхідно задати певні умови для розрахунку: розмірність ґратки (*hr*), опорні позиції атомів (*pkoor*), маси опорних атомів (*mkoor*), кількість опорних атомів (*pkc*), загальну кількість атомів структури (*atomc*), атом відносно якого рахується фононний спектр (*basicatom*), границю зони Бріллюена (*graphborder*), густину точок обрахунку в зоні Бріллюена (*graphdensity*), максимальне значення частоти, вище якої її вважати нескінченністю (*graphmax*), загальну кількість напрямків (*directions*), кількість напрямків, які будуть відображатися зліва від нуля (*onleftside*), кількість впливових координаційних груп (*indx*), їхню відстань (*alphaindex[i,1]*) і коефіцієнт їхньої взаємодії (*alphaindex[i,2]*):

```
> restart:
hr:=8:
a:=1:
mc:=12:
pkoor:=[3,0,0],[0,3,0],[0,0,3],[2,2,0],[2,0,2],[0,2,2],[2,2,1],[1,2,2],[2,1,2]:
mkoor:=mc,mc,mc,mc,mc,mc,mc,mc,mc:
pkc:=9:
atomc:=42:
graphborder:=Pi/8:
graphdensity:=100:
graphmax:=1000000:
directions:=6:
onleftside:=2:
basicatom:=[3*a,3*a,3*a]:
indx:=5:
alphaindex:=Matrix([],indx,2):
alphaindex[1,1]:=sqrt(1*a^2):
alphaindex[1,2]:=1200:
alphaindex[2,1]:=sqrt(2*a^2):
alphaindex[2,2]:=960:
alphaindex[3,1]:=sqrt(3*a^2):
```

```

alphaindex[3,2]:=640:
alphaindex[4,1]:=sqrt(4*a^2):
alphaindex[4,2]:=533:
alphaindex[5,1]:=sqrt(5*a^2):
alphaindex[5,2]:=480:
hrc:=hr*hr*hr:

```

Наступний крок – автоматичне генерування положень всіх атомів (на основі опорних) у вектор *koord* і відповідно їх мас – у вектор *mkoord*. На основі цих векторів буде побудований вектор розподілу мас (*m*), який і використовується у подальших обрахунках:

```

> gkoor:=[hr,hr,hr]:
p:=0:
koord:=Vector([],atomc):
mkoord:=array(1..atomc):
for i from 1 to pkc do
  p:=p+1:
  koord[p]:=pkoor[i]:
  mkoord[p]:=mkoor[i]:
end do:
print(p);
for j from 1 to 3 do
  for i from 1 to p do
    if koord[i][j]<>0 then
      p:=p+1;
      koord[p]:=koord[i]:
      mkoord[p]:=mkoord[i]:
      koord[p][j]:=gkoor[j]-koord[i][j]:
    end if;
  end do:
end do:
print(koord);

```

Результат обрахунків такий:

[3,0,0]	[0,3,0]	[0,0,3]	[2,2,0]	[2,0,2]	[0,2,2]	[2,2,1]
[1,2,2]	[2,1,2]	[5,0,0]	[6,2,0]	[6,0,2]	[6,2,1]	[7,2,2]
[6,1,2]	[0,5,0]	[2,6,0]	[0,6,2]	[2,6,1]	[1,6,2]	[2,7,2]
[6,6,0]	[6,6,1]	[7,6,2]	[6,7,2]	[0,0,5]	[2,0,6]	[0,2,6]
[2,2,7]	[1,2,6]	[2,1,6]	[6,0,6]	[6,2,7]	[7,2,6]	[6,1,6]
[0,6,6]	[2,6,7]	[1,6,6]	[2,7,6]	[6,6,7]	[7,6,6]	[6,7,6]

Далі ініціюємо матрицю модуляційних векторів.

Так як трьохмірна решітка типу  $(8a \times 8a \times 8a)$ , містить 512 модуляційних векторів, то наша матриця має бути розмірністю  $512 \times 3$ , однак для подальшої зручності, ми використаємо стовпчикову векторну змінну, яка заповниться рядковими векторами:

```
> r0:=Vector[row] ([], 3) :  
  r:=Vector(r0, 512) :
```

Заповнимо матрицю модуляційними векторами, які необхідні для опису незалежних масових станів у кожному вузлі:

```
> o:=0:  
for i from 0 to hr-1 do  
  for j from 0 to hr-1 do  
    for h from 0 to hr-1 do  
      o:=o+1:  
      r[o]:=[1,1,1]:  
      r[o][1]:=r[o][1]*2*i*Pi/(a*hr):  
      r[o][2]:=r[o][2]*2*j*Pi/(a*hr):  
      r[o][3]:=r[o][3]*2*h*Pi/(a*hr):  
    end do:  
  end do:  
end do:  
print(o);  
print(r);
```

Аналогічно до модуляційних векторів, створимо матрицю координат вузлів ґратки:

```
> n:=Vector(r0, hrc) :  
> o:=0:  
for i from 0 to hr-1 do  
  for j from 0 to hr-1 do  
    for h from 0 to hr-1 do  
      o:=o+1:  
      n[o]:=[1,1,1]:  
      n[o][1]:=n[o][1]*i*a:  
      n[o][2]:=n[o][2]*j*a:
```



```

    n[o][3]:=n[o][3]*h*a:
  end do:
end do:
print(o);
print(n);

```

Наступним кроком є розрахунок незалежних масових компонент у вузлах решітки, тобто генерація матриці розподілу мас:

```

> m:=array(1..hrc):
for i from 1 to hrc do
  m[i]:=0:
end do:
for i from 1 to atomc do
  j:=hr*hr*koord[i][1]+hr*koord[i][2]+koord[i][3]+1;
  m[j]:=mkoord[i]:
end do:
print(m);

```

Результати наводимо без підстановки значення змінної *mc*:

```

[0,0,0,mc,0,mc,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,mc,0,0,0,mc,0,mc,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
mc,0,0,0,0,0,0,0,0,0,mc,0,0,0,mc,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
mc,0,0,0,mc,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,mc,0,0,0,mc,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,mc,0,0,0,mc,0,0,0,mc,0,0,0,mc,0,mc,mc,0,0,0,0,0,mc,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,mc,mc,0,0,0,0,0,mc,0,0,mc,0,0,0,0,0,mc,0,mc,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,mc,0,0,0,mc,0,0,0,mc,0,0,0,mc,0,mc,mc,0,0,0,0,0,mc,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0,0,0,0,mc,mc,0,0,0,0,0,mc,0,0,mc,0,0,0,0,0,mc,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,mc,0,0,0,mc,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
0,0,0,0,0,0]

```

Із створеної матриці розподілу мас, отримаємо надпросторовий опис квазіфулерита  $C_{42}$  за допомогою перетворення Фур'є:

```

> FO := Matrix(hrc, hrc);
for i to hrc do
  for j to hrc do

```

```

FO[i, j] := exp(I*(n[i][1]*r[j][1]+n[i][2]
               *r[j][2]+n[i][3]*r[j][3])):
end do:
end do:
FO1 := Matrix(hrc, hrc);
for i to hrc do
  for j to hrc do
    FO1[i, j] := exp((-1)*I*(n[j][1]*r[i][1]+n[j][2]
                        *r[i][2]+n[j][3]*r[i][3]))/hrc:
  end do:
end do:
> rr := array(1 .. hrc):
rr := evalm(`&*&`(FO1, m)):

```

Розрахована матриця *rr* являє собою повний надпросторовий опис квазіфулерита  $C_{42}$ .

Для перевірки правильності розрахунків, використаємо обернене Фур'є перетворення, в результаті чого маємо отримати діагоналізовану матрицю *MMM*, яка має на діагоналі елементи матриці *m*.

Для прискорення обчислень задаємо власну функцію перемноження двох матриць:

```

> mult:=proc(A,B,k)
  local C,i,j,h:
  C:=Matrix([],k,k):
  for i from 1 to k do
    for j from 1 to k do
      C[j,i]:=0:
      for h from 1 to k do
        C[j,i]:=C[j,i]+A[h,i]*B[j,h]:
      end do:
      C[j,i]:=simplify(C[j,i]):
    end do:
  end do:
  return C;
end proc;

```

Отже зробимо перевірку:

```

> RRR:=Matrix(hrc,hrc):
for i from 1 to hrc do

```

```

for j from 1 to hrc do
  qq:=r[i]-r[j]:
  for g from 1 to 3 do
    if evalf(eval(qq[g],a=1))<0 then
      qq[g]:=simplify((2*Pi/a)+qq[g]):
    end if:
  end do:
for h from 1 to hrc do
  if (qq=r[h]) then
    RRR[i,j]:=rr[h]:
    break:
  end if:
end do:
end do:
end do:
> MKKM:=Matrix([],hrc,hrc):
MKKM:=mult(mult(FO1,RRR,hrc),FO,hrc):
> interface(rtablesize=hrc);
print(MKKM);

```

Таким чином, приведено повний 3d-опис кристалічної фази квазіфулерита  $C_{42}$ , що кристалізується в простій кубічній решітці, описані масові модуляційні функції для всіх 512 векторів модуляції. Ці результати дозволяють перейти до дослідження коливного спектру каркасних структур квазіфулериту.

Після проведення вище описаних дій, приступимо до розгляду методу обрахунку фононного спектру.

Розрахуємо збурення, яке впливає на власні значення динамічної матриці:

```

> B:=Matrix([],hrc*3,hrc*3):
for i from 1 to hrc do
  for o from 1 to hrc do
    for p from 1 to 3 do
      B[((i-1)*3)+p,((o-1)*3)+p]:=evalf(RRR[i,o]):
    end do;
  end do;
end do;

```

Процес створення динамічної матриці поділимо на дві частини:

Перша – створення матриці розміром  $3 \times 3$ , яка буде містити всі результати повторюваних обчислень:

```
> Buf:=Matrix([],3,3):
nn:=Vector[row]([],3):
for x from 1 to 3 do
  for y from 1 to 3 do
    print(x,y);
    mid:=0:
    for p from 1 to hrc do
      nn[1]:=basicatom[1]-n[p][1]:
      nn[2]:=basicatom[2]-n[p][2]:
      nn[3]:=basicatom[3]-n[p][3]:
      dist:=(nn[1]^2+nn[2]^2+nn[3]^2):
      bool:=false:
      for indd from 1 to indx do
        if alphaindex[indd,1]=sqrt(dist) then
          alpha:=alphaindex[indd,2]:
          bool:=true:
          break:
        end if:
      end do:
      if not bool then
        alpha:=0:
      end if:
      if (dist<>0) and (alpha<>0) then
        mid:=mid+(alpha)*(nn[x]*nn[y]/dist)*(1-
exp(I*((Kx-Qx)*nn[1]+(Ky-Qy)*nn[2]+(Kz-Qz)*nn[3]))):
      end if:
    end do:
    Buf[x,y]:=simplify(mid):
  end do:
end do:
```

Друга – розрахунки, які індивідуальні для кожного напрямку. Послідня частина об'єднана із функцією знаходження власних значень динамічної матриці і збурення:

```
> EV:=proc(Kxx,Kyy,Kzz)
local EgVal,Dab,i,xx,yy,x,y;
Dab:=Matrix([],hrc*3,hrc*3):
```

```

for i from 1 to hrc do
  for xx from 1 to 3 do
    for yy from 1 to 3 do
      x:=((i-1)*3)+xx:
      y:=((i-1)*3)+yy:
Dab[x,y]:=evalf(subs(Kx=Kxx,Ky=Kyy,Kz=Kzz,Qx=r[i][1],Qy=r
[i][2],Qz=r[i][3],Buf[xx,yy])):
    end do:
  end do:
end do:
EgVal:=Eigenvalues(Dab,B):
return EgVal:
end proc;

```

Далі підключаємо бібліотеку лінійної алгебри та створюємо матриці, в яких будуть зберігатися результати розрахунків власних значень:

```

> with(LinearAlgebra):
for i from 1 to directions do
  EgVals[i]:=Matrix([],graphdensity+1,hrc*3):
end do:

```

і запускаємо процес обрахунку для всіх напрямків (в нашому випадку, ми будемо обраховувати 6 напрямків: Г-М-Г-X-M-R-Г):

```

> o:=1:
for i from 0 to graphdensity do
  print(o,i);
EgV:=EV(graphborder*i/graphdensity,0,graphborder*i/graphd
ensity):
  for j from 1 to hrc*3 do
    EgVals[i+1,j]:=EgV[j]:
  end do:
end do:
> o:=2:
for i from 0 to graphdensity do
  print(o,i);
  for j from 1 to hrc*3 do
    EgVals[i+1,j]:=EgVals[i+1,graphdensity-i+1,j]:
  end do:
end do:
> o:=3:

```

```

for i from 0 to graphdensity do
  print(o,i);
  EgV:=EV(graphborder*i/graphdensity,0,0):
  for j from 1 to hrc*3 do
    EgVals||o[i+1,j]:=EgV[j]:
  end do:
end do:
> o:=4:
for i from 0 to graphdensity do
  print(o,i);
  EgV:=EV(graphborder,0,graphborder*i/graphdensity):
  for j from 1 to hrc*3 do
    EgVals||o[i+1,j]:=EgV[j]:
  end do:
end do:
> o:=5:
for i from 0 to graphdensity do
  print(o,i);
EgV:=EV(graphborder,graphborder*i/graphdensity,graphborder):
  for j from 1 to hrc*3 do  EgVals||o[i+1,j]:=EgV[j]:
  end do:
end do:
> o:=6:
for i from 0 to graphdensity do
  print(o,i);
  EgV:=EV(graphborder*(graphdensity-
i)/graphdensity,graphborder*(graphdensity-
i)/graphdensity,graphborder*(graphdensity-
i)/graphdensity):
  for j from 1 to hrc*3 do
    EgVals||o[i+1,j]:=EgV[j]:
  end do:
end do:

```

Ми отримали всі власні частоти квазіфулериту для 6 напрямків ( $EgVals||i$ ). Для того, щоб привести результат у графічному виді, проведемо обробку результатів розрахунків, збережемо результати у зовнішні файли і створимо шуканий графік:

```

> for i from 1 to directions do
  EgValsRe||i:=Matrix([],graphdensity+1,hrc*3):
end do:
> for o from 1 to directions do
  for i from 1 to graphdensity+1 do
    for p from 1 to hrc*3 do
      ReR:=Re(EgVals||o[i,p]):
      if (ReR>graphmax) or (ReR<-1*graphmax) then
        ReR:=-1:
      end if:
      EgValsRe||o[i,p]:=ReR:
    end do:
  end do:
end do:
> for i from 1 to directions do
  save EgValsRe||i, "c:\\EgValsRe_"||i||".txt";
end do:
> Max:=0:
for j from 1 to directions do
for i from 1 to hrc*3 do
for h1 from 0 to graphdensity do
  if Max<EgValsRe||j[h1+1,i] then
    Max:=EgValsRe||j[h1+1,i]:
  end if:
end do:
end do:
end do:
> with(plots):
for j from 1 to directions do
for i from 1 to hrc*3 do
  l||j||i:=[seq([evalf(graphborder*(j-onleftside-
1)+graphborder*h1/graphdensity), EgValsRe||j[h1+1,i]],
h1=0..graphdensity):
  r||j||i:=plot(l||j||i, kx=graphborder*(-
onleftside)..graphborder*(directions-onleftside),
w=0..Max*(1.03), style=point, symbol=point, color=black):
end do:
end do:
> for j from 1 to directions+1 do

```

```

lb||j:=[evalf(graphborder*(j-onleftside-1)),
0],[evalf(graphborder*(j-onleftside-1)), Max*(1.03)]:
rb||j:=plot(lb||j, kx=graphborder*(-
onleftside)..graphborder*(directions-onleftside),
w=0..Max*(1.03), style=line, color=red):
end do:
> display
({seq(seq(r||j||i,i=1..hrc*3),j=1..directions),seq(rb||i,
i=1..directions+1)});

```

Перевірка на вірність розрахунків здійснюється наступною процедурою, результатом якої є виведення кількості віток спектру частот і кількості атомів у структурі:

```

> j:=0:
for
i from 1 to hrc*3 do
  if EgValsRe||3[1,i]<>-1 then
    j:=j+1:
  end if:
end do:
print(j);
j:=0:
for i from 1 to hrc do
  if m[i]<>0 then
    j:=j+1:
  end if:
end do:
print(j).

```



## ДОДАТОК 2. Список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

1. Nebola I.I. Model research of phonon spectra of argyrodites family / I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2018. – V. 21, N 2. – P. 134-138.
2. Небола І.І. Фононні спектри сімейства аргіродитів / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, А.Ф. Катаниця, І.П. Студеняк. // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика"*. – 2017. – Вип.42. – С. 47-53.
3. Sidey V. Revised bond valence parameters for the  $P^{+5}/S^{-2}$  ion pair / V. Sidey, A. Shteyfan // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2017. – V.103. – P.73-75.
4. Сідей В.І. Щодо іонного радіусу  $Sn^{2+}$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія"*. – 2017. – Вип.37. – С.20-23.
5. Штейфан А.Я. Кристалохімічний аналіз кристалічної структури  $PbGa_2S_4$ : модель зв'язкової валентності / А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола, І.П. Студеняк // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика"*. – 2016. – Вип.39. – С.7-11.
6. Грабарь С.І. Модельні розрахунки енергетичної структури кристалів типу  $Cu_6PS_5Br$  / С.І. Грабарь, А.Я. Штейфан, К.Є. Глухов, І.П. Студеняк, І.І. Небола // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика"*. – 2016. – Вип.40. – С. 62-67.
7. Сідей В.І. Параметри зв'язкової валентності для зв'язків Ga — Se / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія"*. – 2015. – Вип.33. – С.5-7.
8. Сідей В.І. Координаційні тетраедри  $[GeSe_4]$ : геометричні та кристалохімічні характеристики / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія"*. – 2015. – Вип.34. – С.7-9.

9. Sidey V.I. Predicting the structures of the ideal ternary oxide pyrochlores: The bond valence model and distance least squares / V.I. Sidey, A.Ya. Shteyfan // J. Alloys Compd. – 2016. – V.660. – P.433-436.
10. Сідей В.І. Кристалохімічний аналіз субсульфіду індію  $\text{In}_5\text{S}_4$ : модель зв'язкової валентності / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія" – 2014. – Вип.31. – С.8-10.
11. Сідей В.І. Щодо природи поліморфізму тернарного селеніду  $\text{LiAsSe}_2$  / В.І. Сідей, О.О. Семрад, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія" – 2014. – Вип.32. – С.8-11.
12. Сідей В.І. Щодо кристалічної структури тернарного селеніду  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2013. – Вип.30. – С.12-14.
13. Сідей В.І. Щодо кристалічної структури фази  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2013. – Вип.29. – С.7-9.
14. Штейфан А.Я. Параметри зв'язкової валентності для іонної пари  $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$  / А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2013. – Вип.33. – С.87-90.
15. Штейфан А.Я. Опис та коливне зображення кристалів пірохлору типу  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  / Штейфан А.Я., Небола І.І., Сідей В.І. // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2012. – Вип.32. – С.14-17.
16. Сідей В.І. Параметри зв'язкової валентності для іонної пари  $\text{Sn}^{2+}/\text{Cl}^-$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2012. – Вип.27. – С.12-14.
17. Штейфан А.Я. Коливне зображення борного ангідрида  $\text{B}_2\text{O}_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2011. – Вип.30. – С. 30–33.
18. Сідей В.І. Прогнозування пірохлорних структур  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ : модель зв'язкової валентності / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2011. – Вип.25. – С.17–21.

19. Штейфан А.Я. Структура кристалічної ґратки сапфірів  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – № 28. – 2010. – С. 7-12.
20. Сідей В.І. Апроксимація кореляційної кривої "порядок — довжина" водневого зв'язку Н—О / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". – 2010. – Вип.23-24.–С.115-118.
21. Штейфан А.Я. Фононні спектри квазіфулеритів  $\text{C}_{30}$  і  $\text{C}_{42}$  / А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – № 26. – 2009. – С. 176-180.
22. Сідей В.І. Спрощена схема визначення параметрів зв'язкової валентності для зв'язків В—О / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2009. – Вип.22. – С.92-95.
23. Блецкан Д.І. Дослідження дисперсії фононних спектрів кристалів  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в концепції надпросторової симетрії / Д.І. Блецкан, А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Маргітич, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – 2008. – №.23. – С154-157.
24. Сідей В.І. Порівняльна характеристика параметрів зв'язкової валентності для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2008. – Вип.19. – С.16-19.
25. Штейфан А.Я. Теоретико-груповий опис кристалічних сполук змінного складу / А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, І.М. Шкирта, І.І. Небола // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – т .5, №2. – С. 339-348.
26. Сідей В.І. Напівемпіричні квантово-хімічні розрахунки молекулярних структур бінарних галогенідів  $\text{Se}(\text{Te})\text{Cl}_4(\text{Br}_4, \text{I}_4)$  / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан, О.В. Зубака, Є.Ю. Переш // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". – 2007. – Вип.17. – С.32-34.
27. Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_4$  system / E.P. Buletsa, O.F. Ivanyas, V.J. Kindrat, I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.J. Shteyfan // Condensed Matter Physics. – 2004. – Vol. 7, № 1(37). – P. 53-62.
28. Shteyfan A.Ya. Structure analysis and phonon spectra of the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.I.Maryan, I.I. Nebola,

- I.P. Studenyak // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'5), Uzhgorod (Ukraine), 22-26 October 2018, Program and Materials. – Uzhhorod, 2018 – P. 237-239.
29. Небола І.І. Дисперсійні залежності фононів суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  / І.І. Небола, А.Ф. Катаниця, А.Я. Штейфан, І.П. Студеняк, І.М. Шкірта // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН – 8, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018. – С. 235-236.
  30. Katanytsia A.F. 3-dimensional description and lattice dynamics of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionics / A.F. Katanytsia, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola // XIII International Conference "Electronics and Applied Physics". – Kyiv, Ukraine, October 24-27, 2017. – P.121-122.
  31. Штейфан А.Я. Структура та коливне зображення кристалів типу  $\text{B}_2\text{O}_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.74-75.
  32. Sidey V.I. A simplified empirical model for the relationship between the bond valence and the thermal expansion rate of chemical bonds / V.I. Sidey, A.Ya. Shteyfan // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.40-41.
  33. Shteyfan A.Ya. On the crystal structure verification of the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites *via* the bond valence model / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // 6-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 17-18 листопада 2016 р. – С.75-76.
  34. Shteyfan A.Ya. The vibration representation and crystal structures of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International Meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-4), 12-16 October 2015, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2015. – P.127.
  35. Штейфан А.Я. Аналіз кристалічної структури  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  з використанням моделі зв'язкової валентності / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей,

- І.П. Студеняк // 5-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 26-27 жовтня 2015 р. – С.47-48.
36. Shteyfan A. The crystal structure of  $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4$  recovered using the bond valence model and distance least-squares refinement / V. Sidey, A. Shteyfan // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Col. abstracts. – L'viv, September 22-26, 2013. – P.192.
  37. Небола І.І. Надпросторовий опис кристалічних структур сполук типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  та  $\text{Ti}_3\text{TaS}_4$  / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, К.Й. Кіс, І.І. Таркович // 4th Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhgorod, Ukraine, 28.X. 2013. – P.35-36.
  38. Сідей В. Кристалічна структура  $\text{CrVO}_3$  / В. Сідей, А. Штейфан // XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013", збірник наукових праць. – Львів, 26-29 травня – 2013 р. – С.Н12.
  39. Shteyfan A.Ya. The vibrational representation for the  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola, V.I. Sidey // International Meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM-3), 14-17 October 2012, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2012. – P.127
  40. Nebola I.I. The single-particle specters of nanostructures in the superspace symmetry concept / I.I. Nebola, O.V. Bokotey, A.Ya. Shteyfan // Mediterranean-East-Europe meeting “Multifunctional nanomaterials” (12 – 14.05.2011), Uzhgorod, Ukraine. – 2011. – P.204-205.
  41. Сідей В. Кристалічна структура фази високого тиску  $\text{V}_2\text{O}_3$ –II: повторне уточнення / В. Сідей, А. Штейфан // Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2011", збірник наукових праць. – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С.Н67.
  42. Shteyfan A.Ya. Crystal lattice of sapphires ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) from superspace symmetry concept / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola // 3<sup>rd</sup> seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (26 – 27.XI.2010), Uzhgorod, Ukraine. – 2010. – P.49.
  43. Shteyfan A.Ya. Phonon spectra of crystal phase of the  $\text{C}_{30}$  and  $\text{C}_{42}$  quasifullerenes / A.Ya. Shteyfan, Z.V. Tsuranych, I.I. Nebola // International meeting " Clusters

- and Nanostructured Materials" (CNM - 2), Uzhgorod, 2009. – P.72.
44. Цуранич З.В. Фононный спектр квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  / З.В. Цуранич, А.Я. Штейфан, І.М. Шкирта, І.І. Небола // International meeting "Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties – applications" (NSS - 2008), Uzhgorod, 2008.–P.63.
  45. Стерчо І. Порівняльна характеристика методик розрахунку молекулярних структур деяких галогенідів / І. Стерчо, О. Зубака, А. Штейфан, В. Сідей, Є. Переш // Одинадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2007", збірник наукових праць. – Львів, 30 травня–1 червня 2007 р. – С.Н15.
  46. Shteyfan A.Ya. Theoretical–group description of some crystal structures with variable composition / A.Ya. Shteyfan, O.V. Bokotey, I.P. Shkirta, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P. 219-220.
  47. Danashevskyy M.M. Peculiarities of the one–particle spectra of some framework structures / M.M. Danashevskyy, I.I. Marhitych , A.Ya. Shteyfan, E.P. Buletsa, V.Ya. Kindrat , I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P.220.
  48. Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in  $Li_{1+x}Ti_{2+x}O_4$  system. / E.P. Buletsa, O.F. Ivanyas, V.J. Kindrat, I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.J. Shtejfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Sinjak, 2002. – P.106.
  49. Kaynts D.I. Lattice dynamics in superionic ferroelastic crystals  $Cu_6PS_5Br$  / Kaynts D.I., Buletsa E.P., Studenyak I.P., I.I. Nebola , O.J. Shtejfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P.107.

#### **Апробація результатів дисертації:**

1. Shteyfan A.Ya. Structure analysis and phonon spectra of the  $Cu_6PS_5X$  ( $X = Cl, Br, I$ ) crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.I.Maryan, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International meeting "Clusters and nanostructured materials"

- (CNM'5), Uzhgorod (Ukraine), 22-26 October 2018, Program and Materials. – Uzhhorod, 2018 – P. 237-239. – Публікація тез.
2. Небола І.І. Дисперсійні залежності фононів суперіоніка  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  / І.І. Небола, А.Ф. Катаниця, А.Я. Штейфан, І.П. Студеняк, І.М. Шкірта // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН – 8, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018. – С. 235-236. – Публікація тез.
  3. Katanytsia A.F. 3-dimensional description and lattice dynamics of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  superionics / A.F. Katanytsia, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola // XIII International Conference "Electronics and Applied Physics". – Kyiv, Ukraine, October 24-27, 2017. – P.121-122. – Публікація тез.
  4. Штейфан А.Я. Структура та коливне зображення кристалів типу  $\text{B}_2\text{O}_3$  / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.74-75. – Публікація тез.
  5. Sidey V.I. A simplified empirical model for the relationship between the bond valence and the thermal expansion rate of chemical bonds / V.I. Sidey, A.Ya. Shteyfan // 7-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 24 квітня 2017 р. – С.40-41. – Публікація тез.
  6. Shteyfan A.Ya. On the crystal structure verification of the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) argyrodites *via* the bond valence model / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // 6-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 17-18 листопада 2016 р. – С.75-76. – Публікація тез.
  7. Shteyfan A.Ya. The vibration representation and crystal structures of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International Meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-4), 12-16 October 2015, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2015. – P.127. – Публікація тез.
  8. Штейфан А.Я. Аналіз кристалічної структури  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  з використанням моделі зв'язкової валентності / А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей,

- І.П. Студеняк // 5-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 26-27 жовтня 2015 р. – С.47-48. – Публікація тез.
9. Shteyfan A. The crystal structure of  $\text{Ti}_4\text{SnSe}_4$  recovered using the bond valence model and distance least-squares refinement / V. Sidey, A. Shteyfan // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Col. abstracts. – L'viv, September 22-26, 2013. – P.192. – Публікація тез.
  10. Небола І.І. Надпросторовий опис кристалічних структур сполук типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  та  $\text{Ti}_3\text{TaS}_4$  / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, К.Й. Кіс, І.І. Таркович // 4th Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhgorod, Ukraine, 28.X. 2013. – P.35-36. – Публікація тез.
  11. Сідей В. Кристалічна структура  $\text{CrVO}_3$  / В. Сідей, А. Штейфан // XIV наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2013", збірник наукових праць. – Львів, 26-29 травня – 2013 р. – С.Н12. – Публікація тез.
  12. Shteyfan A.Ya. The vibrational representation for the  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$  pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola, V.I. Sidey // International Meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM-3), 14-17 October 2012, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2012. – P.127– Публікація тез.
  13. Nebola I.I. The single-particle specters of nanostructures in the superspace symmetry concept / I.I. Nebola, O.V. Bokotey, A.Ya. Shteyfan // Mediterranean-East-Europe meeting “Multifunctional nanomaterials” (12 – 14.05.2011), Uzhgorod, Ukraine. – 2011. – P.204-205. – Публікація тез.
  14. Сідей В. Кристалічна структура фази високого тиску  $\text{V}_2\text{O}_3$ –II: повторне уточнення / В. Сідей, А. Штейфан // Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2011", збірник наукових праць. – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С.Н67. – Публікація тез.
  15. Shteyfan A.Ya. Crystal lattice of sapphires ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) from superspace symmetry concept / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola // 3<sup>rd</sup> seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (26 – 27.XI.2010), Uzhgorod, Ukraine. – 2010. – P.49. – Публікація тез.
  16. Shteyfan A.Ya. Phonon spectra of crystal phase of the  $\text{C}_{30}$  and  $\text{C}_{42}$  quasifullerenes /



- A.Ya. Shteyfan, Z.V. Tsuranych, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM - 2), Uzhgorod, 2009. – P.72. – Публікація тез.
- 17.Цуранич З.В. Фононий спектр квазіфулеритів  $C_{30}$  і  $C_{42}$  / З.В. Цуранич, А.Я. Штейфан, І.М. Шкирта, І.І. Небола // International meeting "Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties – applications" (NSS - 2008), Uzhgorod, 2008.–P.63. – Публікація тез.
- 18.Стерчо І. Порівняльна характеристика методик розрахунку молекулярних структур деяких галогенідів / І. Стерчо, О. Зубака, А. Штейфан, В. Сідей, Є. Переш // Одинадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання - 2007", збірник наукових праць. – Львів, 30 травня–1 червня 2007 р. – С.Н15. – Публікація тез.
- 19.Shteyfan A.Ya. Theoretical–group description of some crystal structures with variable composition / A.Ya. Shteyfan, O.V. Bokotey, I.P. Shkirta, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P. 219-220. – Публікація тез.
- 20.Danashevskyy M.M. Peculiarities of the one–particle spectra of some framework structures / M.M. Danashevskyy, I.I. Marhitych , A.Ya. Shteyfan, E.P. Buletsa, V.Ya. Kindrat , I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P.220. – Публікація тез.
- 21.Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in  $Li_{1+x}Ti_{2+x}O_4$  system. / E.P. Buletsa, O.F. Ivanyas, V.J. Kindrat, I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.J. Shtejfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Sinjak, 2002. – P.106. – Публікація тез.
- 22.Kaynts D.I. Lattice dynamics in superionic ferroelastic crystals  $Cu_6PS_5Br$  / Kaynts D.I., Buletsa E.P., Studenyak I.P., I.I. Nebola , O.J. Shtejfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P.107. – Публікація тез.