

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

ШКИРТА ІГОР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 538.9; 538.913; 538.911

ДИСЕРТАЦІЯ
ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ФОНОННОГО
СПЕКТРУ СКЛАДНИХ КУБІЧНИХ КРИСТАЛІВ В КОНЦЕПЦІЇ
НАДПРОСТОРОВОЇ СИМЕТРІЇ

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, розрахунків і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ І. М. Шкирта

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

Ужгород - 2019

АНОТАЦІЯ

Шкирта І.М. Дослідження дисперсійних залежностей фононного спектру складних кубічних кристалів в концепції надпросторової симетрії. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2019.

Дисертаційна робота присвячена послідовному застосуванню концепції надпросторової симетрії до опису структур кристалів кубічної сингонії з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою, природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток та перовськітних твердих розчинів заміщення, розробці та застосуванню оригінальної методики розрахунку дисперсії одночастинкових елементарних збуджень, проведенню на її базі обчислень законів дисперсії $\omega^2(\mathbf{k})$ ряду конкретних кристалів та систем в еквідистантному й нееквідистантному наближеннях, а також дослідженню трансформації фононних спектрів при появі вакансій.

Застосовано спосіб визначення структури складного кристалу, як $(3+d)$ – мірної структури, у вигляді згортки мотиву з механізмом повторення. Розглянуто поетапне ускладнення кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – та $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграткою, виходячи з простої кубічної (ПК) гратки протокристалу, наведені Фур'є-компоненти матриці оператора дефекту мас.

Розглянуті принципи теорії динаміки кристалічної гратки, в тому числі із врахуванням наслідків надпросторової симетрії для кристалів структурних типів NaCl , AuCu_3 та BaTiO_3 . Сформульовані загальні симетрійні співвідношення, що накладаються узагальненою симетрією на опис динаміки гратки модульованих кристалів.

Проаналізовано структури узагальнених динамічних матриць (УДМ) складних кристалів в традиційному і надпросторовому підходах з врахуванням амплітуд модуляційних функцій масового та силового збурення.

Розглянуто динаміку ґратки кристалів типу BaTiO_3 в концепції надпросторової симетрії. На основі побудованої УДМ проаналізовано загальну схему розрахунку фононних спектрів складних кристалів в еквідистантному та нееквідистантному наближеннях.

Приведено повне коливне зображення (ПКЗ) в точці Γ та його розклад за незвідними зображенням (НЗ) фактор-групи O_h^1 . Проведено аналіз симетрії віток фононного спектру для високосиметричних точок і напрямків зони Бриллюєна (ЗБ).

Застосовано надпросторовий підхід для досліджень динаміки ґратки перовськітних природних $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґраток. Розглянуто класифікацію коливних мод в точці $\Gamma(0,0,0)$ та приведено розклад повного коливного зображення (ПКЗ) за незвідними зображенням (НЗ) фактор-групи D_{4h}^1 .

На основі побудованої УДМ складних кристалів типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ тетрагональної сингонії проведено розрахунки модельних фононних спектрів природних $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґраток в еквідистантному і нееквідистантному наближеннях для ланцюга генезису структурних ускладнень: пакет D ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$) – пакет $B(C)$ ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$) – пакет A ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$) – $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$.

Застосовано надпросторовий підхід для досліджень динаміки ґратки систем перовськітних твердих розчинів для різних моделей заміщення у катіонних надґратках (типів $(A_{1-x}^I A_x^II)(B_{1-y}^I B_y^II)\text{O}_3$, $(A_{1-x}^I A_x^II)\text{BO}_3$ і $A(B_{1-y}^I B_y^II)\text{O}_3$ ($x, y = 0.5$)), проаналізовано загальну схему трансформації фононних віток складних систем твердих розчинів, як $(4a \times 4a \times 4a)$ –надґраток, виходячи із гранецентрованої кубічної (ГЦК) ґратки протокристалу. Шляхом підгонки розрахункових значень частот фононних мод у точці $\Gamma(0,0,0)$ з експериментальними значеннями та розрахунками інших авторів визначені

силові постійні міжатомної взаємодії, в зв'язку з чим, питання узгодження розрахунку з експериментом забезпечується апріорі.

Для всіх розглянутих кристалів і оксидних систем сімейства перовськіту побудовані УДМ є ермітові, що забезпечує отримання, в результаті розрахунків, дійсних значень $\omega^2(\mathbf{k})$, а це в свою чергу, не допускає існування від'ємних значень $\omega(\mathbf{k})$. Симетрійно обумовлена побудова УДМ забезпечує фізичну коректність одержаних результатів. Ускладнення характеру міжатомної взаємодії корегує результати розрахунків і забезпечує всі вимоги теоретико-групового аналізу, а також дає можливість змінювати значення частот фононних віток в значному енергетичному діапазоні в цілому ряді високосиметричних напрямків і точок ЗБ. Це стимулює проведення експериментальних досліджень, направлених на отримання значень фононних частот в різних точках ЗБ, що дозволить покращити параметри модельних розрахунків, наблизивши їх до достовірних.

Ключові слова: (3+d)-мірний базис, вектор модуляції, модуляційна функція, динаміка ґратки, фононний спектр, динамічна матриця, узагальнена динамічна матриця, протокристал, надґратка, перовскіт.

ABSTRACT

Shkyrta I.M. Studies of dispersion dependences of complex cubic crystals phonon spectrum in the concept of superspace symmetry. - Manuscript.

The dissertation for the degree of candidate of physical and mathematical sciences (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 - physics of semiconductors and dielectrics. - State Higher Educational Institution "Uzhhorod National University" of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2019.

The dissertation is devoted to the consistent application of the superspace symmetry concept to describe the structures of crystal cubic syngony with $(2a \times 2a \times 2a)$ – superlattices, natural $(2a \times 2a \times 4c)$ – superlattices and perovskite

substitutional solid solutions, development and application of the original method for dispersion calculating of single particle elementary excitations, carrying out the $\omega^2(\mathbf{k})$ dispersion laws calculations of a number of specific crystals and systems in an equidistant and non-equidistant approximations on its basis, as well as the phonon spectra transformation investigation at the vacancies appearance.

The method of determining the complex crystal structure as $(3+d)$ -dimensional structure in the form of motive convolution with repetition mechanism was used. The gradual complication of crystals with $(2a \times 2a \times 2a)$ – and $(2a \times 2a \times 4c)$ – superlattices has been considered, proceeding from the simple cubic (SC) protocystal lattice, the Fourier components of mass defect operator matrix have been given.

The principles of the dynamics theory of a crystalline lattice, also taking into account the consequences of superspace symmetry for crystals of NaCl , AuCu_3 and BaTiO_3 structural types have been considered. The general symmetry relations imposed by generalized symmetry on the description of the modulated crystals lattice dynamics have been formulated.

The structures of generalized dynamic matrices (GDM) of complex crystals in the traditional and superspace approaches with the consideration of amplitudes of modulation functions of mass and force disturbance have been analyzed.

The lattice dynamics of BaTiO_3 crystals type in the concept of superspace symmetry has been considered. On the basis of the constructed GDM, the general scheme for calculating the phonon spectra of complex crystals in equidistant and non-equidistant approximations has been analyzed.

The complete oscillating image (COI) at point G and its decomposition for the irreducible image (II) of the factor group O_h^1 has been given. The symmetry analysis of the branches of the phonon spectrum has been performed for high-symmetry points and directions of the Brillouin zone (ZB).

Superspace approach has been used to study the dynamics of lattices of perovskite natural $(2a \times 2a \times 4c)$ -superlattices. The classification of oscillating modes at point G $(0,0,0)$ has been considered and a decomposition of complete oscillatory image (COI) has been presented for invariant images (II) of the factor group D_{4h}^I .

On the basis of the constructed GDM of the $BaSrTi_2O_6$ type complex crystals of the tetragonal syngony the calculations of the natural $(2a \times 2a \times 4c)$ -superlattices model phonon spectra in equidistant and non-equidistant approximations for the chain of structural complications genesis have been made: package D ($Ba_2Ti_2O_4$) - package B (C) ($Ba_2Ti_2O_5$) - package A ($Ba_2Ti_2O_6$) - $BaSrTi_2O_6$.

Superspace approach has been applied to study the lattice dynamics of perovskite solid solutions systems for different substitution models in cation superlattices $(A_{1-x}^I A_x^II)(B_{1-y}^I B_y^II)O_3$, $(A_{1-x}^I A_x^II)BO_3$ and $A(B_{1-y}^I B_y^II)O_3$ ($x, y = 0.5$) types, the general scheme of transformation of solid solutions complex systems phonon branches as $(4a \times 4a \times 4a)$ -superlattices, proceeding from the face-centered cubic (FCC) lattice of the protocystal has been analysed. By fitting the calculated values of the phonon modes frequencies at the point Γ $(0,0,0)$ with the experimental values and calculations of other authors, the power constant of the inter-atomic interaction has been determined, in this connection, the question of reconciliation of the calculation with the experiment is provided a priori.

For all considered crystals and oxide systems of the perovskite family, the constructed GDM are Hermitian, which provides obtaining real values $\omega^2(\mathbf{k})$ as a result of calculations, which, in turn, does not allow the existence of negative values $\omega(\mathbf{k})$. Symmetrically conditioned construction of GDM provides the physical correctness of the obtained results. The complication of the nature of inter-atomic interaction corrects the results of calculations and provides all the requirements of the group-theoretical analysis, as well as makes it possible to change the values of the frequencies of phonon branches in a significant energy

range in a number of high-symmetry directions and ZB points. This stimulates the conduct of experimental studies aimed at obtaining the values of phonon frequencies at different ZB points, which will improve the parameters of model calculations, bringing them closer to reliable ones.

Keywords: $(3 + d)$ - dimensional basis, modulation vector, modulation function, lattice dynamics, phonon spectrum, dynamic matrix, generalized dynamic matrix, protocrystal, superlattice, perovskite.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових журналах:

1. Расчет дисперсии фононных вервей сложных полупроводников в концепции сверхпространственной симметрии / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, И.Н. Шкирта, Н.Р. Хархалис] // Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники. – 1991. – С. 12–21.
2. Сверхпространственно-групповая концепция и физическое моделирование в динамике кубических кристаллов / [Н.Д. Довка, А.Ф.Иваняс, И.И.Небола, И.Н.Шкирта]//Материалы оптоэлектроники. – 1992. – №1. – С. 3–11.
3. (3+d)-мерное обобщенное описание структуры некоторых кристаллов с $(4a \times 4a \times 4a)$ –сверхрешеткой / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, Н.Д. Довка, И.Н. Шкирта] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 1. – 1997. – с. 37-43.
4. Шкирта І.М. Трансформаційні особливості узагальненої динамічної матриці складних кристалів сімейства з $(2a \times 2a \times 2a)$ –надграткою / [І.М.Шкирта] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 2. – 1998. – с. 111-115.
5. Композиційні закономірності структури та особливості фононних спектрів сімейства кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ –надграткою / [І.І. Небола, О.Ф. Иваняс, І.М. Шкирта, Д.І. Кайнц, М.Д. Довка] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 3. – 1998. – с. 104-113.
6. 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, O.J. Shtejfan] // Condensed matter physics. – 2004. – v. 7, № 1(37). – p. 53-62.

7. Теоретико-груповий опис кристалічних сполук змінного складу / [А.Я.Штейфан, О.В.Бокотей, І.М. Шкирта, І.І. Небола] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. Т.5, № 2. – 2007. – с. 339-348.
8. Шкирта І.М. Аналіз перетворень структури та фононних спектрів в кристалічних утвореннях з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою при трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза / [І.М. Шкирта, І.І. Небола] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 25. – 2009. – с. 31-38.
9. Шкирта І.М. Аналіз структурних перетворень природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток та їх фононних спектрів / [І.М. Шкирта, І.І. Небола] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 26. – 2009. – с. 167-175.
10. Шкирта І.М. Умови сумісності кристалів типу $BaTiO_3$ / [І.М. Шкирта] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 33. – 2013. – с. 45-49.
11. Шкирта І.М. Трансформація фононних спектрів кристалів типу ABC_3 з катіонними вакансіями / [І.М. Шкирта, І.І. Небола] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 39. – 2016. – с. 28-35.
12. 3+D Dimensional bases for the complex crystals lattice dynamics modeling / [I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.F. Katanytsia, A.K.V. Dolynai] // The 19th Small triangle meeting on theoretical physics. – Medzilaborce, 2017. – p. 141-148.
13. Model research of phonon spectra of argyrodites family / [I.I. Nebola, A.Ja. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2018. – v. 21, № 2. – p. 134-138.

Статті в інших виданнях:

1. Шкирта І.М. Надпросторово-груповий аналіз коливних мод в кристалі BaTiO_3 / [І.М.Шкирта, І.І.Небола] // Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. № 3. – 2007. – с. 29-35.
2. Шкирта І.М. Аналіз трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза в кристалічних утвореннях з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою / [І.М.Шкирта, І.І.Небола] // Науковий вісник Мукачівського державного університету. № 6(1). – 2009. – с. 55-64.
3. Шкирта І.М. Аналіз співвідношень сумісності для кристалу BaTiO_3 / [І.М.Шкирта] // Науковий вісник Мукачівського державного університету. № 10(5). – 2011. – с. 34-41.

Тези-доповіді на конференціях:

1. Шкирта И.Н. Исследование дисперсионных зависимостей фононного спектра кристаллов типа NaCl в концепции сверхпространственной симметрии. / [И.Н. Шкирта] // V научная конференция молодых ученых. - Ужгород, 1990. – с. 95.
2. Небола И.И. Расчет дисперсии колебательных спектров сложных кристаллов в концепции сверхпространственной симметрии. / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, И.Н. Шкирта] / Первая Всесоюзная конференция “Химия и физика соединений внедрения”. - Ростов-на-Дону, 1990. – с. 110.
3. Nebola I.I. Consideration of the vibrational spectra AgGaS_2 type crystals by superspace symmetry conception. / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // Eighth international conference on ternary and multinary compounds. - Kishinev, 1990. – p. 247.
4. Небола И.И. Концепция сверхпространственной симметрии и описание колебательных спектров сложных кристаллов в области фазовых переходов. / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, И.Н. Шкирта] // I Советско-Польский симпозиум по физике сегнетоэлектриков и родственных материалов. - Львов, 1990. – с. 132.

5. Межатомное взаимодействие в сверхпространственном подходе в кристаллах со структурой халькопирита. / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, Н.Д. Довка, И.Н. Шкирта] // III Всесоюзная конференция “Материаловедение халькогенидных полупроводников”. - Черновцы, 1992. – с. 54.
6. Структура и динамика решетки кристаллов титаната бария в концепции сверхпространственной симметрии. / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, Н.Д. Довка, И.Н. Шкирта] // V Всесоюзная школа-семинар по физике сегнетоэластиков. - Ужгород, 1991. – с. 23.
7. Шкирта І.М. Надпросторова концепція у теорії коливних спектрів складних кристалів. / [І.М. Шкирта] // I Українська наукова конференція молодих вчених і спеціалістів “Фізика і хімія складних напівпровідникових матеріалів”. - Ужгород, 1992. – с. 119-120.
8. Небола И.И. Динамика решетки кристаллов типа сфалерита в концепции сверхпространственной симметрии / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, И.Н. Шкирта] // V Семинар по фосфидам и фосфорсодержащим сплавам “Физическая химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов”. - Алма-Ата, 1990. – с. 134-138.
9. Шкирта И.Н. LO-TO расщепление фононных ветвей в сложных кубических кристаллах типа NaCl / [И.Н. Шкирта] // Семинар “Энергетическая структура неметаллических кристаллов с разным типом химической связи”. - Ужгород, 1991. – с. 188-189.
10. Расчет дисперсии колебательных ветвей кристаллов с $(2a \times 2a \times 2a)$ – и $(4a \times 4a \times 4a)$ – сверхрешетками / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, Н.Д. Довка, И.Н. Шкирта, В.Я. Киндрат] // XV Пекаревское совещание по теории полупроводников. - Львов, 1992. – с. 62.
11. Nebola I.I. Consideration of the vibrational spectra AgGaS₂ type crystals by superspace symmetry concept. / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] //

- Proceedings of the 8th international conference on ternary and multinary compounds. Kishinev, 1990, September 11-14. – Kishinev: Stiintsa, 1992. – p. 188-191.
- 12.Nebola I.I. Vibration spectra transformation of BaTiO₃ crystal in superspace symmetry concept by phase transition / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // The eighth International Meeting on Ferroelectricity. - Gaithersburg, Maryland (USA), 1993. - p. 96.
 - 13.Коливні спектри складних кристалів з $(4a \times 4a \times 4a)$ – надграткою. / [I.I. Небола, О.Ф. Іваняс, В.Я.Кіндрат, І.М. Шкирта] // II Українська конференція “Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу”. - Ніжин, 1993. – с. 87-89.
 - 14.Небола И.И. Генезис структуры и динамика фононных ветвей полупроводников с $(4a \times 4a \times 4a)$ – сверхешеткой / [И.И.Небола, А.Ф. Иваняс, И.Н. Шкирта] // I Российская конференция по физике полупроводников. – Ниж. Новгород, 1993. – с. 121.
 - 15.Nebola I.I. Calculation of crystal single-particle spectra by superspace symmetry concept / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // Ukrainian-French symposium condensed matter. - Lviv, 1993, - p. 166.
 - 16.Nebola I.I. The generalized symmetry of BaTiO₃ crystals and vibration spectra genesis in the phase transition vicinity / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // Ukrainian-Polish & East European workshop on ferroelectricity and phase transitions. – Uzhgorod – V. Remety, 1994. – p. 66.
 - 17.Nebola I.I. Single particle genesis of semiconductor crystals with natural $(sa \times sa \times sa)$ – superlattices / [I.I. Nebola, N.D. Dovka, I.N. Shkirta] // 23th International conference on the physics of semiconductors. - Berlin, 1996. - p. 246 - 247.
 - 18.Nebola I.I. The structure and vibration spectra transformation of complex crystals with natural superlattice / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] //

- 11th International conference on ternary & multinary compounds. - Salford, 1997. - p. 189.
19. Symmetry criteria of complex crystals stability / [I.I. Nebola, I.N. Shkirta, N.D. Dovka] // 3rd General conference of the Balkan Physical Union (BPU-3). – Cluj-Napoca (Romania), 1997. - p. 177.
20. Композиційні особливості складних кристалів із структурою типу шпінелі та їх прояв в динаміці ґратки / [Е.П.Булеца, І.І.Небола, О.Ф.Іваняс, І.М.Шкирта] // IX Науково-технічна конференція “Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів”. – Ужгород, 1998. – с. 149.
21. 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, O.J. Shtejfan] // VI Ukrainian-Polish and II East-European meeting on ferroelectrics physics. – Uzhgorod – Sinjak, 2002. – p. 106.
22. Theoretical-group description of some crystal structures with variable composition / [I.I. Nebola, O.J. Shtejfan, O.V. Bokotey, I.M. Shkirta] // International meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM’2006). – Uzhgorod, 2006. – p. 219-220.
23. Accounting for the composite peculiarities of the complex crystals in the calculations of the phonon spectra dispersion / [I.I. Nebola, Z.V. Tsuranych, A.Ya. Shtejfan, O.V. Bokotey, I.M. Shkirta, et al.] // VI Ukrainian-Polish and II East-European meeting on ferroelectrics physics. – Uzhgorod – Sinjak, 2008. – p. 106.
24. Фононний спектр квазіфулеренів C_{30} і C_{42} / [З.В. Цуранич, А.Я. Штейфан, І.І. Небола, І.М. Шкирта] // International meeting “Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties - applications” (NSS’2008). – Uzhgorod, 2008. – p. 63.
25. Nebola I.I. The transformation of phonon spectrum of natural $(2a \times 2a \times 4c)$ – superlattices in the superspace approach / [I.I. Nebola,

- I.M. Shkirta] // International meeting “Clusters and nanostructured materials”. – Uzhgorod - Vodogray, 2015. – p. 124.
- 26.Шкирта І.М. Моделювання динаміки ґратки суперіонних кристалічних структур заміщення типу перовськіту в концепції надпросторової симетрії / [І.М.Шкирта, І.І.Небола] // 6th Seminar ”Properties of ferroelectric and superionic systems”. – Uzhgorod, 2016. – p. 77-78.
- 27.Шкирта І.М. Суперіонні кристали структурного типу перовськіту / [І.М.Шкирта, І.І.Небола] // 7th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – Uzhhorod, 2017. – p.24-25.
28. (3+d)-dimensional bases for modeling the dynamics of ferroids crystalline lattice with the perovskite structure / [I.M. Shkyrta, I.I. Nebola, A.K.V. Dolynai, Ya. Pozho] // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics. – Uzhgorod, 2018. – p. 66-67.
- 29.Phonon spectrum of composite oxide systems of the perovskite family in the concept of superspace symmetry / [I.M. Shkirta, I.I. Nebola, A.F. Katanytsia, I.I. Ochka] // International meeting “Clusters and nanostructured materials”. – Uzhgorod - Vodogray, 2018. – p. 193-196.

Патент:

1. Патент України № 128068, МПК G01N 21/01, G02B 1/00, H01L 31/00, H01L 33/00. Оптиелектронний датчик / В.М. Кабацій, Б.Я. Хом'як, І.М. Шкирта, Н.С. Ліба // № u201804226; Заявл. 17.04.2018; Опубл. 27.08.2018, Бюл. № 16. – 6 с.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. КОНЦЕПЦІЯ НАДПРОСТОРОВОЇ СИМЕТРІЇ В ТЕОРІЇ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ	30
1.1. Врахування внутрішньої (фізичної) симетрії при описі будови складних кристалів.....	30
1.2. Надпросторові групи симетрії	35
1.3. Систематика $(3 + d)$ - мірних ґраток $(2a \times 2a \times 2a)$ – кристалів	39
Висновки до розділу 1.....	47
РОЗДІЛ 2. ДИНАМІКА ГРАТКИ І СИМЕТРІЯ СКЛАДНИХ КРИСТАЛІВ З $(2a \times 2a \times 2a)$ – НАДГРАТКОЮ	48
2.1. Теоретико-груповий аналіз секулярного рівняння складних кристалів кубічної сингонії	50
2.2. Динаміка ґратки кристалів типу NaCl в надпросторовому підході	66
2.3. Динаміка ґратки кристалів типу $A_m B_n$ (структурний тип $AuCu_3$)	77
Висновки до розділу 2.....	85
РОЗДІЛ 3. ДИСПЕРСІЯ ФОНОНІВ У КРИСТАЛАХ ТИПУ $BaTiO_3$ (НАДПРОСТОРОВИЙ ПІДХІД).....	87
3.1. Перовськіти: деякі перспективи практичного застосування.....	87
3.2. Динаміка ґратки кристалів типу $BaTiO_3$ в концепції надпросторової симетрії	90
3.3. Аналіз структурних перетворень кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою при трансформації “кубічна фаза – тетрагональна фаза” та їх фононних спектрів.....	104
3.4. Нестабільність структур з вакансіями сімейства перовскіту та її прояв на фононних спектрах.....	109
Висновки до розділу 3.....	115

РОЗДІЛ 4. ДИСПЕРСІЯ ФОНОНІВ В ПРИРОДНИХ $(2a \times 2a \times 4c)$ -НАДГРАТКАХ ІЗ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ	117
4.1. $(3+d)$ -мірний опис природних $(2a \times 2a \times 4c)$ -надґраток.....	117
4.2. Класифікація коливних мод та фононний спектр перовськітних природних $(2a \times 2a \times 4c)$ -надґраток.....	123
Висновки до розділу 4.....	133
РОЗДІЛ 5. ДИНАМІКА ГРАТКИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СІМЕЙСТВА ПЕРОВСЬКІТУ В НАДПРОСТОРОВОМУ ПІДХОДІ	135
5.1. Типи твердих розчинів сімейства перовськіту	135
5.2. Узагальнений $(3+d)$ -мірний опис твердих розчинів типу $(A_{1-x}^I A_x^{II})(B_{1-y}^I B_y^{II})O_3$	146
5.3. Розрахунок фононного спектру перовськітних твердих розчинів в концепції надпросторової симетрії	149
Висновки до розділу 5.....	155
ВИСНОВКИ	157
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	159
ДОДАТКИ	180

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ЗБ – зона Брилюена;

ПК – проста кубічна;

ГЦК – гранецентрована кубічна;

ОЦК – об'ємоцентрована кубічна;

ПТ – проста тетрагональна;

ОЦТ – об'ємоцентрована тетрагональна;

ДМ – динамічна матриця;

УДМ – узагальнена динамічна матриця;

НЗ – незвідне зображення;

ПКЗ – повне коливне зображення;

ФП – фазовий перехід;

ТР – твердий розчин.

ВСТУП

Дисертація присвячена застосуванню концепції надпросторової симетрії до опису структур кристалів з $(sa \times sa \times sa)$ – та $(sa \times sa \times s'c)$ – надгратками ($s = 2, s' = 2, 4, \dots$), застосуванню оригінальної методики аналізу й розрахунку дисперсії одночастинкових елементарних збуджень, розробці на її основі програмного забезпечення розрахунків законів дисперсії фононних спектрів конкретних кристалів, дослідженню впливу вакансій на трансформацію фононних спектрів складних кристалів типу ABC_3 .

Актуальність теми.

При детальному вивченні будь-якого явища сучасної фізики твердого тіла необхідно враховувати принципи динамічної теорії кристалічної ґратки. Під впливом все нових ідей, концепцій, завдяки багатому експериментальному матеріалу, динаміка ґратки набуває більш довершеного виду і виступає критерієм досягнення істини.

Незважаючи на однозначність та фундаментальність висновків, що слідують з теоретико-групових розглядів, федорівська симетрія складного кристалу не відображає максимальної симетрії взаємодіючих атомів у підґратках, а питання про застосування все нових узагальнень симетрії до опису кристалічних структур залишається відкритим. При вивченні будови складних кристалів виявляється доцільним введення додаткових змінних певного фізичного змісту й застосування одного з різновидів узагальненої симетрії. Деякі можливості застосування теорії узагальненої симетрії у фізиці кристалів запропоновані і розвинуті в роботах М.В. Бєлова [1], О.М. Заморзаєва [2-6], О.В. Шубнікова [7], В.О. Копчика [8-18] та ін.

Серед еквівалентних узагальнень симетрії в дисертаційній роботі перевага віддається концепції надпросторової симетрії, яка дозволяє розглядати кристали з єдиної точки зору як $(3 + d)$ – мірні структури, за симетрією ізоморфні складним кристалам. Надпросторовий підхід,

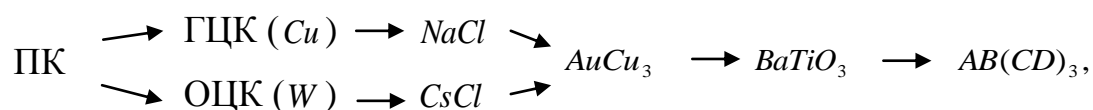
розроблений теоретичним відділом, очолюваним доктором фіз.-мат. наук, проф. Неболою І.І., придатний до аналізу динаміки кристалічної ґратки складних кристалів, виходячи із загальних структурних особливостей [19].

Об'єктом досліджень вибрана фононна підсистема кристалічної ґратки, оскільки є можливість її опису в класичному підході, а, разом з тим, адіабатичне наближення дозволяє сформулювати поняття протокристалу, задати основний стан й універсальне силове поле взаємодії, яке моделює силове поле складного кристалу, збурене “масовим” псевдопотенціалом. Врахування узагальнень надпросторової симетрії накладає ряд обмежень на фононні спектри.

Визначивши $(3 + d)$ – мірні надпростори і задавши сукупність векторів модуляції та модуляційних функцій, пропонується механізм визначення трансформаційних перетворень законів дисперсії фононного спектру протокристалу. Методика визначення силових постійних реалізована шляхом порівняння ходу теоретично розрахованих кривих дисперсії фононів з відповідними експериментальними значеннями й розрахунками інших авторів. Запропонована схема генезису структурного ускладнення кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою, яка охоплює всі структурні типи цих кристалів і дозволяє отримати трансформаційні співвідношення фононного спектру й проводити детальний аналіз його особливостей при врахуванні цих ускладнень.

Розроблено програмне забезпечення для моделювання і розрахунку частот коливань у кристалічних утвореннях $(sa \times sa \times sa)$ – та $(sa \times sa \times s'c)$ – надґратками $(s = 2, s' = 2, 4, \dots)$. Для розв'язання задачі прийнято наближення нееквідистантного силового поля, в якому розраховується повний фононний спектр гармонічних коливань кристалу певного сімейства. Точність розрахунку модельного фононного спектру складного кристалу обмежується тільки точністю заданих геометричних і силових параметрів, а також машинною точністю обчислювальних процедур. Це дає можливість

розв'язувати ряд ключових для фізики твердого тіла задач, таких як, виявлення внутрішніх коливань кристалу в генезисі ускладнення структур з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою



модельні дослідження трансформаційних особливостей фононного спектру кристалу при врахуванні модуляції силових постійних, вивчення впливу вакансій у різному зарядовому стані на локальну атомну структуру і фононні спектри кристалів з різним типом хімічного зв'язку, вивчення природи нестабільності кристалічної ґратки і структурних фазових переходів у складних кристалах та ін.

Аналіз сучасної наукової літератури свідчить про актуальність теоретичного дослідження фононних спектрів складних кристалів та про зростаючий інтерес до їх моделювання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників, на кафедрі прикладної фізики та науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Ужгородський національний університет». Основні її результати були отримані автором у процесі виконання держбюджетних тем: ДБ-505 “Узагальнені симетрійно-топологічні аспекти реалізації і перебудови внаслідок впливу зовнішніх факторів і домішок складних кристалічних утворень та особливості їх одночастинкових спектрів”, ДБ-602 “Симетрійно-топологічні передумови будови кристалічних сполук змінного складу та їх одночастинкових спектрів”, ДБ-701 “Узагальнені симетрії та еволюція спектрів елементарних збуджень у складних кристалічних утвореннях і наноструктурах”, ДБ-801 “Вплив електронно-фононної взаємодії, ангармонізму та ефектів просторових обмежень на одночастинкові збудження складних кристалічних утворень”.

Мета і задачі дослідження.

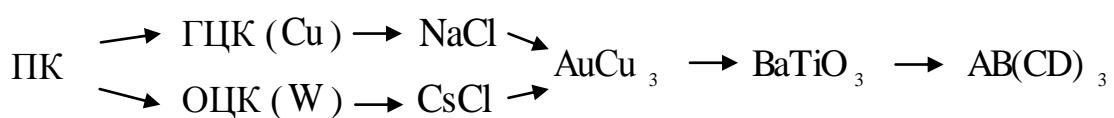
Мета дисертаційної роботи полягає в теоретичному аналізі фононних спектрів складних кристалів, який передбачає:

- вивчення і опис кольорової симетрії будови сімейства кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою типу ABC_3 та природних $(2a \times 2a \times s'/c)$ – надграток ($s' = 2, 4, \dots$) з базовою структурою ABC_3 ;
- встановлення взаємозалежності структури, симетрії та хімічного зв'язку складних кристалів як композиційно модульованих надграток;
- врахування композиційного впорядкування і модуляції силових постійних при розрахунках спектрів одночастинкових збуджень у концепції надпросторової симетрії;
- проведення строгого і послідовного теоретико-групового аналізу коливань кристалів ряду структурних типів: $CsCl$ (тип AB); $AuCu_3$ (тип AC_3), $BaTiO_3$ (тип ABC_3); вивчення впливу вакансій на трансформацію фононних спектрів кристалів типу $BaTiO_3$;
- застосування динамічних моделей для розрахунку частот нормальних коливань кристалів з $(sa \times sa \times sa)$ – та $(sa \times sa \times s'/c)$ – надгратками ($s = 2, s' = 2, 4, \dots$) та оцінка можливостей таких моделей при розрахунках фононних спектрів.

Для досягнення мети вирішувалися наступні задачі:

1. Дослідження характеру модуляції силових постійних в моделі з центральним потенціалом міжатомної парної взаємодії для ланцюгів генезису структурних ускладнень

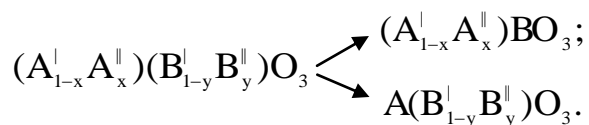
- кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою (ланцюг I):



- кристалів з $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграткою (ланцюг II):



- перовськітних твердих розчинів (ТР) (ланцюг III):



2. Встановлення взаємозв'язку структури узагальненої динамічної матриці (УДМ) складного кристалу з динамічними матрицями (ДМ) протокристалу, визначеними при композиційній модуляції в точках зони Бриллюєна (ЗБ) базової структури.

Методи досліджень.

В концепції надпросторової симетрії розглянуто опис та динаміку гратки складних кристалів кубічної сингонії з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою та кристалів тетрагональної сингонії з $(2a \times 2a \times s'c)$ – надграткою ($s' = 2, 4, \dots$) з базовою структурою ABC_3 та складних оксидних систем ТР на основі перовськіту, як $(3+d)$ -мірних структур, ізоморфних їм за симетрією.

Динаміка гратки складних кристалів представлена в моделі Борна-Кармана для ідеального кристалу в гармонічному наближенні з використанням моделі аксіально-симетричних силових постійних міжатомної взаємодії. Для врахування модуляції силових постійних при побудові УДМ складного кристалу застосовано наближення нееквідистантного силового поля. У математичному середовищі *Maple* розроблені авторські програми, які дозволяють, використовуючи дане наближення, здійснювати розрахунок фононних спектрів кристалів кубічної сингонії ряду структурних типів NaCl, AuCu₃, BaTiO₃, кристалів тетрагональної сингонії типу BaSrTi₂O₆ з базовою структурою BaTiO₃, а також систем перовськітних ТР проводити моделювання й досліджувати особливості їх трансформації, враховуючи вплив вакансій при різній концентрації.

Достовірність отриманих результатів забезпечується шляхом порівняння теоретичних досліджень, в тому числі теоретико-групових, на основі класичного рівняння динаміки ґратки та співставленням розрахованих частот фононного спектру з експериментальними даними й розрахунками інших авторів.

Наукова новизна.

В роботі вперше проводилось моделювання фононних спектрів складних кристалів типу BaTiO_3 , природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраток типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$, а також систем перовськітних твердих розчинів $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$, $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ та дослідження їх особливостей.

1. Вперше показана можливість $(3+d)$ – мірного опису кристалів структурного типу перовськіту. На основі простої кубічної (ПК) ґратки протокристалу запропонований $(3+3)$ – мірний базис, який задовольняє трансляційній періодичності реального кристалу. Отримана повна сукупність із 8 векторів модуляції, розподілених по 4 зірках векторів модуляції: двох одновекторних $\{(0,0,0)\}$ і $\{(\pi/a, \pi/a, \pi/a)\}$ та двох трьохвекторних $\{(\pi/a, 0, 0)\}$ і $\{(\pi/a, \pi/a, 0)\}$.
2. Записано та розв’язано систему рівнянь відносно амплітуд масових модуляційних функцій для узагальненої структури перовськіту. В межах елементарної комірки ця структура може містити 8 атомів 4 різних сортів.
3. Вперше встановлено механізм тензорної модуляції силових постійних та узагальнено алгоритм побудови УДМ кристалів типу BaTiO_3 , як композиційно модульованої надґратки, із врахуванням модуляції силової характеристики мікрооточення.
4. На базі одноатомної ПК ґратки протокристалу з врахуванням тензорної модуляції силових постійних отримана УДМ сімейства складних

- кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою. Для кристалів AuCu_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , CdTiO_3 в еквідистантному та нееквідистантному наближеннях розраховані фононні спектри у високосиметричних напрямках ЗБ.
5. Приведена узагальнена схема розрахунку законів дисперсії фононних спектрів сімейства кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою на базі ПК гратки протокристалу. Проаналізовано генезис фононних спектрів у ланцюгу структурних ускладнень (I).
 6. Вперше в концепції надпросторової симетрії розраховані фононні спектри кристалів з катіонними вакансіями типів $A \otimes C_3$ і $\otimes BC_3$ (\otimes – вакансія), проведено аналіз впливу вакансій на трансформацію фононних спектрів кристалів типу ABC_3 . Відсутність важких катіонів А в структурах типу $\otimes BC_3$ при граничних концентраціях вакансій приводить до занулення частоти в точках R і M.
 7. На базі одноатомної ПК гратки із врахуванням тензорної модуляції силових постійних отримана УДМ сімейства природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток. Для структури $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ в наближеннях еквідистантного й нееквідистантного силового поля вперше розраховані фононні спектри. Проаналізовано генезис фононного спектру в ланцюгу ускладнень (II).
 8. В роботі вперше проведено дослідження систем перовськітних твердих розчинів в концепції надпросторової симетрії. Показана можливість надпросторового опису твердих розчинів типу $(A'^{1/2} A''^{1/2})(B'^{1/2} B''^{1/2})\text{O}_3$ на базі одноатомної гранецентрованої кубічної (ГЦК) $(4a \times 4a \times 0)$ – надгратки. Запропоновано $(3 + d)$ – мірний базис, який задовольняє трансляційній періодичності реального кристалічного утворення, що, тим самим, дало можливість розрахувати фононні спектри у високосиметричних напрямках ЗБ та дослідити їх трансформаційні особливості при врахуванні композиційного розвпорядкування в ланцюгу ускладнень (III) на прикладі

систем твердих розчинів $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$. Спостерігається добра узгодженість теоретично розрахованих й експериментальних спектрів, що дозволило оцінити силові постійні міжатомної взаємодії.

9. В математичній системі *Maple* розроблені авторські програми для розрахунку законів дисперсії фононних спектрів складних кристалів типів NaCl , AuCu_3 , BaTiO_3 , кристалів тетрагональної сингонії типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ та перовськітних твердих розчинів типів $(\text{A}'_{0.5}\text{A}''_{0.5})(\text{B}'_{0.5}\text{B}''_{0.5})\text{O}_3$, $\text{A}(\text{B}'_{0.5}\text{B}''_{0.5})\text{O}_3$, та $(\text{A}'_{0.5}\text{A}''_{0.5})\text{BO}_3$ в концепції надпросторової симетрії.

Практична значущість одержаних результатів.

Застосування концепції надпросторової симетрії є зручним для опису з єдиної точки зору складних кристалічних утворень, як $(3+d)$ – мірних сполук, які за симетрією ізоморфні складним кристалам. Надпросторові особливості кристалічної структури можуть бути успішно використані при розв'язанні різних проблем фізики твердого тіла, наприклад, для аналізу динаміки ґратки складних кристалів, при вивченні природи нестабільності і структурних фазових переходів (ФП) в складних кристалах тощо.

Співвідношення, які відбивають наявність певного виду симетрії є точними і як фундаментальні використовуються в якості “реперних точок” для досліджень, незалежно від наближень. До найбільш важливих наслідків, що випливають з узагальненої симетрії є трансформаційні співвідношення, що відображають генезис структурного ускладнення кристалів, і проявляються в особливостях УДМ при дослідженні спектрів одночастинкових елементарних збуджень.

В ході виконання дисертаційної роботи було розроблено ряд комп'ютерних програм, які можна застосовувати для проведення розрахунків законів дисперсії фононних спектрів сімейств кубічних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою, тетрагональних кристалів з $(2a \times 2a \times 4c)$ –

надграткою та структур перовськітних твердих розчинів з метою досліджень їх фізичних властивостей, виходячи з принципів концепції надпросторової симетрії.

Особистий внесок здобувача.

Вибір напрямку та постановка основних задач дисертаційних досліджень належить науковому керівнику, доктору фізико-математичних наук, професору Неболі Івану Івановичу.

Дисертантом запропоновані ідеї:

- побудови повного коливного зображення в рамках надпросторового підходу, його розклад за незвідними зображеннями по всій 3Б кристалів з $(sa \times sa \times s'c)$ – надграткою ($s = 2, s' = 2, 4, \dots$);
- отримання умов сумісності для оцінки втраченої симетрії дефектних кристалів;
- узагальнення нееквідистантного наближення в надпросторовому підході при врахуванні модуляції силових постійних в динаміці ґратки складних кристалів типу BaTiO_3 , в т.ч., кристалів з вакансіями.

В роботах [20-24] автором здійснено процедуру отримання повного коливного зображення в кристалах з $(sa \times sa \times s'c)$ – надграткою ($s = 2, s' = 2, 4, \dots$) та проаналізовано умови сумісності по всій 3Б кристалу. Структуру УДМ і тензорний характер модуляції силових постійних складних кристалів автором досліджено в роботах [25-33]. Трансформацію фононного спектру кристалів типу BaTiO_3 при переході до кристалів з катіонними вакансіями типів $A \otimes C_3$ та $\otimes \text{VO}_3$ (\otimes - вакансія) досліджено в роботі [31].

Всі розрахунки, представлені у дисертаційній роботі виконані з використанням авторських програм, і проводились здобувачем особисто в рамках математичної системи *Maple*.

Дисертант брав безпосередню участь у постановці задач, отриманні та інтерпретації результатів всіх опублікованих робіт.

Апробація результатів дисертації.

Дисертаційна робота є підсумком 25-річних досліджень складних кристалічних структур з використанням концепції надпросторової симетрії, проведених в ДВНЗ “Ужгородський національний університет”.

Основні результати були представлені на наступних наукових конференціях та форумах:

- V наукова конференція молодих вчених (м. Ужгород, 1990);
- I радянсько-польський симпозіум з фізики сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (м. Львів, 1990);
- 8th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (м. Кишинів, Молдова, 1990);
- Перша Всесоюзна конференція “Химия и физика соединений внедрения” (м. Ростов-на-Дону, Росія, 1990);
- V семінар з фосфідів і фосфоровмісних сплавів “Физическая химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов” (м. Алма-Ата, Казахстан, 1990);
- Всесоюзний семінар “Енергетична структура неметалічних кристалів з різними типом хімічного зв’язку” (м. Ужгород, 1991);
- V Всесоюзна школа-семінар з фізики сегнетоеластиків (м. Ужгород, 1991);
- III Всесоюзна конференція «Матеріалознавство халькогенідних напівпровідників» (м. Чернівці, 1991);
- XV Пекарівська нарада з теорії напівпровідників (м. Львів, 1992);
- Ukrainian-French Symposium Condensed Matter: Science&Industry (м. Львів, 1993);
- I Російська конференція з фізики напівпровідників (м. Ниж. Новгород, Росія, 1993);

- II Українська конференція “Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу” (м. Ніжин, 1993);
- 8th International Meeting on ferroelectricity (м. Гейтерсберг, США, 1993);
- Ukrainian-Polish & East-European Workshop on Ferroelectricity and Phase Transitions (Uzhgorod-V.Remety, Ukraine, 1994);
- 23th International Conference on the Physics of semiconductors (м. Берлін, Німеччина, 1996);
- 3rd General Conference of the Balkan Physical Union (м. Клуж-Напока, Румунія, 1997);
- 11th International Conference on Ternary&Multinary Compounds (м. Солфорд, Великобританія, 1997);
- Міжрегіональна науково-практична конференція “Фізика конденсованих систем” (м. Ужгород, 1998);
- IX Науково-технічна конференція “Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів” (м. Ужгород, 1998);
- VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (м. Ужгород – Синяк, 2002);
- International Meeting “Clusters and nanostructured materials” (м. Ужгород, 2006);
- International meeting “Nanostructured systems. Clusters technology – structure – properties – applications” (м. Ужгород, 2008);
- International Meeting “Clusters and nanostructured materials” (м. Ужгород, 2015);
- 6th Seminar ”Properties of ferroelectric and superionic systems” (м. Ужгород, 2016);
- 7th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems” (м. Ужгород, 2017);
- 19th Small triangle meeting on theoretical physics (Medzilaborce, 2017);

- V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (Uzhgorod, 2018);

на щорічних підсумкових конференціях викладачів і наукових співробітників фізичного факультету ДВНЗ “Ужгородський національний університет” та на щорічних підсумкових конференціях науково-педагогічних працівників Мукачівського державного університету.

Публікації.

За матеріалами дисертації опубліковано 45 друкованих робіт, в тому числі 13 статей у фахових журналах [21-31], 3 статті у інших виданнях [20, 34, 35], 29 тез доповідей [36-64], 1 патент України на винахід [65].

Об’єм і структура дисертації

Дисертація складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел і 7 додатків. Загальний обсяг роботи – 200 сторінок, включаючи 52 рисунки та 24 таблиці, при чому основний текст викладено на 156 сторінках друкованого тексту. Список використаних джерел налічує 192 найменування.

РОЗДІЛ 1

КОНЦЕПЦІЯ НАДПРОСТОРОВОЇ СИМЕТРІЇ В ТЕОРІЇ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ

Просторові групи симетрії кристалів [66] у класичному підході описують середню в часі будову кристалічної ґратки і знаходять широке застосування у фізиці твердого тіла. Але для опису їх фізичних властивостей у трьохмірному просторі ознака геометричної рівності може виявитись недостатньою. Через те, прибігають до узагальнених симетрій, які дозволяють вводити додаткову змінну – змінну іншого фізичного змісту.

У розділі приведені основні положення теорії узагальненої симетрії, а також концепції надпросторової (фізичної) симетрії при описі будови складних кристалів із застосуванням додаткових можливостей, закладених в теорії просторових груп, які конструюються з допомогою теорії зображень і розширень групи на основі введення додаткової масової характеристики.

1.1. Врахування внутрішньої (фізичної) симетрії при описі будови складних кристалів.

Загальне визначення класичної симетрії включає поняття геометричної рівності, тобто рівності об'єкта самого собі при симетричних перетвореннях (відбиваннях, поворотах, інверсії) з трансляціями або без них, які забезпечують інваріантність відстані між точками та відповідних кутів між перетвореними прямими й площинами.

Головною особливістю симетрії кристалу є просторова періодичність його структури. Для її врахування ефективною виявляється теорія просторових груп, яка успішно застосовується при розв'язанні широкого кола задач фізики твердого тіла, особливо, при розрахунках фононних та електронних спектрів кристалів, в теорії кристалічного поля, застосуванні методу ефективної маси в теорії напівпровідників, аналізі правил відбору для всіх можливих оптичних процесів тощо.

Хоч класична теорія просторових груп існує порівняно тривалий час, все ж при її практичному застосуванні в більшості випадків стикаються із труднощами, пов'язаними зі складністю математичного апарату, що приводить до певних незручностей при інтерпретації отриманих результатів. Так, при теоретико-груповому описі симетрії деяких складних кристалічних утворень у трьохмірному просторі однієї геометричної рівності може виявитись недостатньо. Зовнішня форма кристалу при цьому повинна відповідати його внутрішній симетрії. Остання відкриває найбільш прямі шляхи в дослідженнях розміщення молекул, сил міжмолекулярної взаємодії, довжин зв'язків, кутів між зв'язками тощо.

Антисиметрія. Якщо додаткова змінна приймає тільки два протилежні значення, тоді опис може бути проведений з використанням поняття “антисиметрія” (“чорно-біла” симетрія), якщо більше двох значень - “кольорова” симетрія [67].

При наявності антисиметрії рівності об'єктів можуть проявлятися в процесах ототожнення, дзеркального відображення, антиототожнення і дзеркального антивідображення. Тобто, крім операції тотожності 1 виникає операція антиототожнення $\bar{1}$, а крім операції дзеркального відображення в площині α виникає операція дзеркального відображення в площині α' із зміною кольору. Таким чином, кожній антисиметричній операції відповідає елемент антисиметрії.

Оскільки групи антисиметрії включають в себе звичайні і антисиметричні операції, то для кристалів подібні групи можуть бути визначені у просторі різної розмірності з різним числом вимірів. Так, наприклад, введення в розгляд у трьохвимірному позиційному просторі четвертої змінної $x_4 = \pm 1$ дозволяє із звичайної операції g_i побудувати антиоперацію g'_i таку, що

$$g'_i = g_i 1'. \quad (1.1.1)$$

Як впливає з (1.1.1), операції антисиметрії в трьохвимірному просторі діють на координати точки $X(x, y, z, x_4)$ наступним чином:

$$g'_i[X] = g'_i[x, y, z, x_4] = g_i[g_i(x, y, z), \bar{1}(x_4)], \quad (1.1.2)$$

$$g_i[X] = g_i[x, y, z, x_4] = g_i[g_i(x, y, z), \bar{1}(x_4)], \quad (1.1.2)$$

де $x_4 = \pm 1$, $\bar{1}(x_4) = -x_4$.

У загальному випадку матриця точкових перетворень антисиметрії має вид:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} \end{pmatrix}, \quad (1.1.3)$$

де $|a_{ij}| = \pm 1$, $a_{44} = \begin{cases} +1, & \text{для операції } g; \\ -1, & \text{для операції } g'. \end{cases}$

У $(m-1)$ -вимірному просторі умова рівності об'єкта $F(r) = F(r')$ може породити нові умови зв'язку $F(r_{m-1})$ та $F(r'_{m-1})$ з утворенням антирівності або кольорової рівності.

Старші точкові групи G' формуються з прямого добутку $G \otimes 1'$, де $G = \{g_1, \dots, g_n\}$, а $1' = \{1, \bar{1}\}$. Отже, порядок розширеної групи $G \otimes 1'$ у два рази більший від порядку вихідної кристалографічної групи G , яка є співмножником у прямому добутку $G \otimes 1'$, тобто

$$G \otimes 1' = \{g_1, \dots, g_n, g'_1, \dots, g'_n\}, \quad (1.1.4)$$

де $G' \subset G \otimes 1'$.

Відомо [67], якщо порядки груп G' та G співпадають, тоді групи антисиметрії G' ізоморфні кристалографічним групам G .

Таким чином, групи антисиметрії описують властивості симетрії матеріальних двохколірних фігур або трьохвимірних двоколірних просторів. Негеометрична якісна характеристика точок цих просторів абстрактно

моделюється кольором або довільною функцією, яка приймає тільки два значення. При цьому точки загального положення зафарбовуються в один колір, а точки часткових положень – у два кольори відповідно до симетрії положення.

“Кольорова” симетрія. Дослідження фізичних властивостей складних кристалів зводиться до виявлення структурних елементів та вивчення закономірностей їх об’єднання в єдине ціле. В результаті утворений реальний об’єкт (кристал) завжди характеризується симетрією. З іншого боку, є чимало дефектних структур по відношенню до ідеальної. І тоді виникає запитання, чи можна врахувати зміни симетрії на мові апарату теорії груп? Якщо так, тоді яким чином?

Основні принципи зв’язку груп симетрії підструктур з групою симетрії структури розроблені в роботах [8-12]. Їх знання дає змогу вивчати реальні кристали довільної сингонії, виходячи з базової структури - ансамблів еквівалентних точок, зв’язаних операціями симетрії даної просторової групи [68]. Врахування узагальненої симетрії дозволяє виявити додаткову “приховану” симетрію, яка, не виключено, може бути вищою за симетрію просторової групи кристалу [69, 70] і проявлятиметься в його фізичних та фізико-хімічних властивостях.

Кольорові групи, за означенням, є складними групами PG , що являють собою множину бінарних елементів:

$$PG = \{p_1g_1, p_2g_2, \dots, p_ng_n\}, \quad (1.1.5)$$

в якій визначена групова операція і виконуються всі групові аксіоми [13]. Прикладами подібних конструкцій PG -груп є кольорові групи $P-$, $Q-$, W –симетрій.

Закон множення елементів групи $G^P \subseteq P \times G$ має вигляд:

$$\langle p_i g_i \rangle \langle p_j g_j \rangle = \langle p_i p_j g_i g_j \rangle, \quad (1.1.6)$$

де $p_i, p_j \in P$, $g_i, g_j \in G$.

Найбільш загальним і зручним методом побудови груп G^P є метод Вандер Вардена-Буркхардта [71], суть якого полягає в тому, що якщо розкласти федорівську групу на ліві суміжні класи по деякій її підгрупі

$$G = g_1 H' \oplus g_2 H' \oplus \dots \oplus g_s H' = K_1 \oplus K_2 \oplus \dots \oplus K_s, \quad g_1 = e \quad (1.1.7)$$

і розглянути множину $k = \{K_i, i = \overline{1, s}\}$ суміжних класів $K_i = g_i H'$ розкладу (1.1.7), то під дією на k довільного елемента $g \in G$ зліва проходить перестановка суміжних класів

$$gk = \{gg_1 H', gg_2 H', \dots, gg_s H'\} = \{K_{i_1}, K_{i_2}, \dots, K_{i_s}\}. \quad (1.1.8)$$

Співставлення кожному елементу $g \in G$ підстановки номерів суміжних класів

$$g \rightarrow \Pi_G^{H'}(g) = \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, s \\ i_1, i_2, \dots, i_s \end{pmatrix} = p \in P, \quad (1.1.9)$$

дозволяє одержати перестановочне зображення $\Pi_G^{H'}$ групи G з елементами $\Pi_G^{H'}(g) = p \in P$, яке можна ототожнити з групою підстановок кольорів P , інтерпретуючи індекс суміжних класів як деякі абстрактні кольори.

Гомоморфна відповідність $G \rightarrow P$, що задається (1.1.9), визначає кольорову PG -групу з елементами $\langle pg \rangle$, де $p \in P, g \in G$.

Включення концепції P -симетрії у концепцію Q -симетрії робить останню дещо зручнішою для фізичних застосувань. Суть її полягає в тому, що при поворотах $g_i \in G_0$ кристалу крім координат атомів повертаються також і всі тензорні й векторні величини, приписані кожній точці геометрофізичного простору. Себто теорію кольорової Q -симетрії можна визначити як теорію врахування негрупових властивостей матеріальних об'єктів на груповій основі. Це дає можливість застосування апарату теорії груп щодо вивчення, наприклад, несумірних фаз, характерною ознакою для яких є відсутність трансляційної симетрії.

При симетрійному підході щодо опису геометричного об'єкта із врахуванням внутрішніх ступенів вільності застосовують кольорові групи W -симетрії:

$$G^{(w)} = WG \subseteq P \sim G = (P \otimes P \otimes \dots \otimes P) \odot G \quad (1.1.10)$$

Як видно із (1.1.10), конструкція сплетіння груп охоплює і групи Q -симетрії $G^{(q)} = QG_0 \subseteq Q \odot G_0$ (Q замінює P), і групи P -симетрії $G^{(p)} = PG_0 \subseteq P \otimes G$.

При розгляді кристалічних утворень, що характеризуються хвилями зміщень атомів або іншими періодичними спотвореннями можлива конкретизація груп G та груп кольорових підстановок. Із-за обмеженості огляду вкажемо, що найбільш повно групи кольорової симетрії та антисиметрії описані в роботах [2, 3, 72].

Перейдемо до розгляду надпросторових груп симетрії - одного із узагальнень симетрії, яке застосовується у фізиці кристалів і викликає значний інтерес для дисертаційної роботи.

1.2. Надпросторові групи симетрії

Вперше термін "надпросторові групи симетрії" був введений стосовно до "модульованих" структур [73-81] на Міжнародній конференції з модульованих структур у 1979 році. Цей вид просторово-групової симетрії є "фазовою" інтерпретацією узагальнених кольорових груп [11, 13, 14, 68]. При накладанні на трьохмірний кристал модуляційної хвилі зміщень, положення атома в прямій ґратці пов'язане з певним фазовим множником в аргументі функції модуляції. Тобто кристал задається в $V_3 \oplus V_d$ -надпросторі, що є прямою сумою взаємно ортогональних трьохмірного позиційного (V_3) та d -мірного фазового (V_d) підпросторів. Іншими словами, є можливість здійснення формального переходу до $(3+d)$ -мірних груп ($d \leq 3$) [73-81]. Зауважимо, додаткові розмірності інтерпретуються як внутрішні ступені вільності, що описують поведінку модуляційної хвилі відносно трьохмірної ґратки структури протокристалу [82].

Побудова базисних векторів прямого ($V_3 \oplus V_d$) та оберненого ($V_3^* \oplus V_d^*$) надпросторів задається параметрами “протокристалу” a , модуляційної хвилі b та деяким матричним параметром зв’язку σ , який в загальному випадку є тензором другого рангу і виражає співвідношення періоду та надперіоду:

$$\mathbf{a}_i = \left(\mathbf{a}_i, \sum_{j=1}^d \sigma_{ij} \mathbf{b}_j \right) = (\mathbf{a}_i, -\Delta \mathbf{a}), \quad (1.2.1)$$

$$\mathbf{a}_{3+j} = (0, \mathbf{b}_j) \quad (1.2.2)$$

та

$$\mathbf{a}_i^* = (\mathbf{a}_i^*, 0), \quad (1.2.3)$$

$$\mathbf{a}_{3+j}^* = \left(\sum_{i=1}^d \sigma_{ji} \mathbf{a}_i^*, \mathbf{b}_j^* \right) = (\Delta^* \mathbf{b}_j^*, \mathbf{b}_j^*), \quad (1.2.4)$$

де \mathbf{a}_i та \mathbf{b}_j – базис прямого простору ґратки протокристалу і надґратки, а \mathbf{a}_i^* , \mathbf{b}_j^* – обернені базиси. В залежності від випадку сумірності або несумірності, σ може бути як раціональною, так і ірраціональною величиною. Знаходження елементів симетрії у просторі V_d означає пошук таких перетворень фаз, які могли б перетворити між собою модуляційні хвилі.

За даними рентгеноструктурного аналізу [80], серед базисних векторів \mathbf{b}_j вибираються такі, які в сумі дають період надґратки вздовж головної осі. Тобто, напрямки головних осей і модуляційної хвилі узгоджені. Величина $\sum_{j=1}^d \sigma_{ij} \mathbf{b}_j$ задає різницю модуляційних фаз у сусідніх елементарних комірках структури протокристалу.

Довільна трансляція \mathbf{n} у трьохмірному просторі викликає зміну фази модуляційної хвилі відповідно до величини $\Delta \mathbf{n}$:

$$\mathbf{n} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \Leftrightarrow \Delta \mathbf{n} = \sum_{i=1}^3 n_i \sum_{j=1}^d \sigma_{ij} \mathbf{b}_j. \quad (1.2.5)$$

Причому, вектор модуляції \mathbf{q} виражається через базисні вектори оберненої ґратки протокристалу, а вектор \mathbf{b}^* можна виразити через лінійну комбінацію векторів протокристалу:

$$\mathbf{q} = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{a}_{3+j}^* \Leftrightarrow \sum_{j=1}^d m_j \mathbf{b}_j^* = \mathbf{b}^*, \quad (1.2.6)$$

де m_j - цілі числа. Отже, довільному вектору \mathbf{q} у позиційному просторі V_3 ставиться у відповідність деякий вектор \mathbf{b}^* у внутрішньому (“фазовому”) просторі V_d , який є параметром модуляційної хвилі й аналогом вектора \mathbf{q} у V_d -просторі, що відображається співвідношенням [83]:

$$\Delta^* \mathbf{b}^* = \mathbf{q}. \quad (1.2.7)$$

Виходячи із сказаного, просторова група симетрії кристалу є $(3+d)$ -мірною з елементами $g = (g_3, g_d)$, де елементи g_3 утворюють трьохмірну групу симетрії G_3 , що співпадає з групою симетрії протокристалу G_0 .

При накладанні на кристал модуляційної функції $U(\mathbf{r}, \mathbf{n})$, яка може бути й скалярною, при рухах ($g_i \in G_0$) кристалу перетворюються не тільки координати атомів \mathbf{r} , але й всі величини $U(\mathbf{r}, \mathbf{n})$. Згідно концепції Q -симетрії або W_q -симетрії, інваріантно перетворювати такий об'єкт буде група симетрії, що є підгрупою прямого добутку або сплетення групи симетрії протокристалу G_0 та групи симетрії модуляційної функції у термінах фазових множників $G_{u(\mathbf{r})}$.

Розглянемо для прикладу процедуру побудови базису багатомірних ґраток $V_3 \oplus V_d$ та $V_3^* \oplus V_d^*$. Для наглядності обмежимося простим варіантом модульованого кристалу, а саме, в якості V_3 виберемо одномірний простір з періодичністю a та функцію модуляції $U(\mathbf{n}, \mathbf{q})$, яка приводить до додаткової періодичності $2a$. У цьому випадку $\sigma_{ij} = 1/2$. Тоді базисні вектори ґраток

$V_3 \oplus V_d$ та $V_3^* \oplus V_d^*$ векторних просторів, відповідно, матимуть наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (a, -b/2), \\ \mathbf{a}_2 &= (0, b), \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

і

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= (2\pi/a, 0), \\ \mathbf{a}_2^* &= (1/2 \cdot 2\pi/a, 2\pi/b) = (\pi/a, 2\pi/b). \end{aligned} \quad (1.2.9)$$

Для одномірного підпростору V_3 функцію модуляції зміщення $U(\mathbf{n}, \mathbf{q})$ можна задати тільки у виді поздовжньої хвилі. У підпросторі V_d задано набір інваріантних кристалів з вектором періодичності \mathbf{b} . При цьому модуляційні функції трансформуються у 2-мірну сітку (у загальному випадку у $(3+d)$ -мірну сітку). Напроти, у просторі V_d функція модуляції має вид поперечної хвилі з вектором \mathbf{b} та вектором модуляції \mathbf{b}^* . Тоді у надпросторі $V_3 \oplus V_d$ модуляційна функція може бути представлена у вигляді:

$$U(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n}) = U_0 \cos(\mathbf{qn} + \mathbf{b}^* \Delta\mathbf{n}), \quad (1.2.10)$$

де $\Delta\mathbf{n} = -n\Delta\mathbf{a}$, n - ціле число.

$(3+d)$ -мірне зображення системи інваріантних кристалів реалізується у виді преєкції на напрям V_3 за лініями, що відстають на відстані $\Delta\mathbf{a} = -\mathbf{b}/2$.

Отже, надпросторові групи симетрії є класичними прообразами груп кольорових P -, Q - та W -симетрій і застосовні до опису симетрії та фізичних властивостей складних кристалів. Знаходження елементів симетрії у просторі V_d зводиться до знаходження таких компенсаційних фазових перетворень, що здатні перетворювати між собою модуляційні хвилі. Крім того, надпросторові групи симетрії виявляються досить ефективними у застосуванні їх для вивчення електронних та фононних спектрів складних кристалів. При цьому, як і у випадку класичних груп, можна значно полегшити одержання розв'язку рівнянь руху, характеризувати коливання

гратки, одержувати дисперсійні співвідношення, правила відбору, досліджувати фазові переходи тощо [84-89].

1.3. Систематика $(3+d)$ -мірних ґраток $(2a \times 2a \times 2a)$ – кристалів

Для систематики структур кубічних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою обмежимося зображенням відносного розташування структурних частинок. Поняття структурного типу введемо для сімейства кристалічних утворень із якісно подібною структурою. Структурні типи та деякі їх представники приведені в таблиці 1.1.

Зупинимось на реалізації $(3+d)$ -мірних кристалічних ґраток для $(2a \times 2a \times 2a)$ – кристалів. Відомо, що кристали кубічної сингонії можуть задаватися функціями повторень трьох типів ґраток Браве: простої кубічної (ПК), гранецентрованої кубічної (ГЦК) або об'ємоцентрованої кубічної (ОЦК).

Таблиця 1.1.

Структурні типи кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою

Структурний тип	Просторова група	Базис	Число атомів в примітивній комірці	Координаційне число	Координаційний многогранник	Деякі представники
1	2	3	4	5	6	7
Тип міді (Cu)	$Fm\bar{3}m$	$(0,0,0),$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}),$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}),$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	4	12 (CuCu ₁₂)	Правильний кубооктаедр	Al, Ni, β – Co, γ – Fe та ін.
Тип α – вольфраму (α – W)	$Im\bar{3}m$	$(0,0,0),$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	2	8 (WW ₈)	Куб	α – Fe, Cr, Mo, Ta, та ін.

Тип хлориду натрію NaCl	$Fm\bar{3}m$	іони Cl: (0,0,0), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	4	6 (NaCl ₆ , ClNa ₆)	Октаедри	MnO, CoO, FeO, NiO та ін.
Тип хлориду цезію CsCl	$Pm\bar{3}m$	іони Cs : (0,0,0)	1	8 (CsCl ₈ , ClCs ₈)	Куб	CsJ, CsBr, TiCl, CoAl, CuPd та ін. сполуки і сплави
Тип AuCu ₃	$Pm\bar{3}m$	іони Au: (0,0,0)	1	12	Кубооктаедр	NaPb ₃ , CaSn ₃ , CaPb ₃ , AlZr ₃ , LaSn ₃ , LaPb ₃ , PrPb ₃ , PrSn ₃ , AlNi ₃ , MnNi ₃ , FeNi ₃ , Au ₃ Pt, PbPd ₃ , FePd ₃ , CrIr ₃ , IrMn ₃ , ZnPt ₃ , MnPt ₃ , PtMn ₃ , PtCr ₃ , CoPt ₃ та ін.
Тип перовськіту CaTiO ₃	$Pm\bar{3}m$	іони Ca: (0,0,0) іони Ti: ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) іони O: ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	1	6 (TiO ₆); 2 (OTi ₂); 12 (CaO ₁₂); 4 (OCa ₄)	Октаедр	NaNbO ₃ , KTaO ₃ , SrTiO ₃ , BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , YAlO ₃ , YCrO ₃ , YScO ₃ та ін.

У концепції надпросторової симетрії введенням в симетрійний опис додаткових фізичних параметрів складні кристали можна розглядати як

”масово” збурений стан протокристалу [90, 91]. Формування $(3+d)$ -мірної метрики протокристалу пов'язане з вищою симетрією ПК ґратки та додатковим d -мірним простором, який забезпечує можливість опису кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою.

Ряд кристалів можна розглядати як природні надґратки деяких більш простих структур [92]. Генезис ускладнення структур кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою, виходячи з ПК ґратки можна подати у вигляді ланцюга I.

За стехіометричною класифікацією вищезгадані кристалічні структури можна зібрати в наступні групи: А – елементи (Cu, W); В – сполуки типу АВ (кристали типів NaCl та CsCl); D – сполуки типу A_nB_m (кристали типу $AuCu_3$), а також Е – сполуки, що складаються більше ніж з двох сортів без радикалів чи комплексних іонів (кристали типу $BaTiO_3$) (рис.1.1). Зауважимо, що досить часто сполуки однієї стехіометрії утворюють різні сполуки, а тому кожна з чотирьох груп містить чимало структурних типів, серед яких можливі також і підтипи [93].

Перейдемо до опису кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою. $(3+d)$ -мірні прямий та обернений базиси, відповідно, мають вигляд:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= (a, 0, 0, -b/2, 0, 0); & \mathbf{a}_1^* &= (2\pi/a, 0, 0, 0, 0, 0); \\
 \mathbf{a}_2 &= (0, a, 0, 0, -b/2, 0); & \mathbf{a}_2^* &= (0, 2\pi/a, 0, 0, 0, 0); \\
 \mathbf{a}_3 &= (0, 0, a, 0, 0, -b/2); & \mathbf{a}_3^* &= (0, 0, 2\pi/a, 0, 0, 0); \\
 \mathbf{a}_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0); & \mathbf{a}_4^* &= (\pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0); \\
 \mathbf{a}_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0); & \mathbf{a}_5^* &= (0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0); \\
 \mathbf{a}_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b); & \mathbf{a}_6^* &= (0, 0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b).
 \end{aligned} \tag{1.3.1}$$

Неважко впевнитись, що $(3+3)$ -мірний надпростір задає неспотворену ґраткову функцію носія $III(\mathbf{r}, \boldsymbol{\tau})$:

$$III(\mathbf{r}, \boldsymbol{\tau}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{r} - n\mathbf{a}, \boldsymbol{\tau} + n'\Delta\mathbf{a}), \tag{1.3.2}$$

а визначений через трьохмірні компоненти векторів оберненого базису $\mathbf{a}_4^* - \mathbf{a}_6^*$ (1.3.1) – повний набір векторів модуляції:

дві зірки розмірності три

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{21} &= (\pi/a, 0, 0); & \mathbf{q}_{21} + \mathbf{q}_{22} &= (\pi/a, \pi/a, 0); \\ \mathbf{q}_{22} &= (0, \pi/a, 0); & \mathbf{q}_{21} + \mathbf{q}_{23} &= (\pi/a, 0, \pi/a); \\ \mathbf{q}_{23} &= (0, 0, \pi/a); & \mathbf{q}_{22} + \mathbf{q}_{23} &= (0, \pi/a, \pi/a). \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

і дві зірки розмірності один

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_0 &= (0, 0, 0); \\ \mathbf{q}_{21} + \mathbf{q}_{22} + \mathbf{q}_{23} &= (\pi/a, \pi/a, \pi/a). \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Загальне число лінійних комбінацій модуляційних векторів (1.3.3) – (1.3.4) в межах об'єму комірки для випадку $(2a \times 2a \times 2a)$ – кристалів дорівнює восьми, що вказує на число вузлів, генерованих векторами модуляції в примітивній комірці, які описуються $(3+d)$ -мірним базисом (1.4.1).

Зауважимо, що в будь-якому вузлі $(3+d)$ -мірного кристалу функція розподілу маси задається у вигляді суперпозиції модуляційних функцій. Тоді систему рівнянь для кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою можна записати у виді:

$$m(\mathbf{r}_k, \boldsymbol{\tau}_l) = \sum_{j=1}^8 \rho(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) \exp\{i(\mathbf{q}_j \mathbf{r}_k + \mathbf{b}_j^* \boldsymbol{\tau}_l)\}. \quad (1.3.5)$$

Розв'язками (1.3.5) є:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_6 + m_7 + m_8}{8}; \\ \rho_2 &= \frac{m_1 - m_2 + m_3 + m_4 - m_5 - m_6 + m_7 - m_8}{8}; \\ \rho_3 &= \frac{m_1 + m_2 - m_3 + m_4 - m_5 + m_6 - m_7 - m_8}{8}; \\ \rho_4 &= \frac{m_1 + m_2 + m_3 - m_4 + m_5 - m_6 - m_7 - m_8}{8}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_5 &= \frac{m_1 - m_2 - m_3 + m_4 + m_5 - m_6 - m_7 + m_8}{8}; \\
\rho_6 &= \frac{m_1 - m_2 + m_3 - m_4 - m_5 + m_6 - m_7 + m_8}{8}; \\
\rho_7 &= \frac{m_1 + m_2 - m_3 - m_4 - m_5 - m_6 + m_7 + m_8}{8}; \\
\rho_8 &= \frac{m_1 - m_2 - m_3 - m_4 + m_5 + m_6 + m_7 - m_8}{8};
\end{aligned} \tag{1.3.6}$$

де $\rho_j = \rho(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*)$, $m_k = m(\mathbf{r}_k, \boldsymbol{\tau}_l)$.

Повний набір векторів модуляції (1.3.3) - (1.3.4) дозволяє описати гіпотетичну бездефектну структуру із загальною структурною формулою $AB(CD)_3$ (рис.1.3). Враховуючи, що атоми сорту А займають позицію (0,0,0), В - (a,a,a), С - (a,a,0), (a,0,a), (0,a,a), D - (a,0,0), (0,a,0), (0,0,a), із (1.3.6) випливає, що $\rho_2 = \rho_3 = \rho_4$ і $\rho_5 = \rho_6 = \rho_7$.

Ввівши позначення $\rho_1 = \rho_0$, $\rho_8 = \rho_1$, $(\rho_2 = \rho_3 = \rho_4) = \rho_2$, $(\rho_5 = \rho_6 = \rho_7) = \rho_3$, розв'язки системи рівнянь (1.3.5) для такої структури матимуть вигляд:

$$\begin{aligned}
\rho_0 &= \frac{m_A + m_B + 3m_C + 3m_D}{8}; & \rho_1 &= \frac{m_A - m_B - 3m_C + 3m_D}{8}; \\
\rho_2 &= \frac{m_A + m_B - m_C - m_D}{8}; & \rho_3 &= \frac{m_A - m_B + m_C - m_D}{8}.
\end{aligned} \tag{1.3.7}$$

Наявність центру інверсії для сімейства кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою дозволяє записати функції модуляції (1.3.7) у вигляді косинуса, а саме:

$$\delta\rho_1(\mathbf{r}, \boldsymbol{\tau}) = \frac{m_A + m_B - m_C - m_D}{8} \sum_{j=1}^3 \cos(\mathbf{q}_j \mathbf{r} + \mathbf{b}_j^* \boldsymbol{\tau}), \tag{1.3.8}$$

$$\begin{aligned}
\delta\rho_2(\mathbf{r}, \boldsymbol{\tau}) &= \left[\frac{m_A - m_B + 3m_C - 3m_D}{8} + \frac{m_A - m_B - m_C + m_D}{8} \sum_{j=1}^3 \cos(\mathbf{q}_j \mathbf{r} + \mathbf{b}_j^* \boldsymbol{\tau}) \right] \times \\
&\times \cos(\mathbf{q} \mathbf{r} + \mathbf{b}^* \boldsymbol{\tau}).
\end{aligned} \tag{1.3.9}$$

Співвідношення (1.3.7) - (1.3.9) задають мотив протокристалу ρ_0 і модулюючі добавки, відповідно, з допомогою яких із врахуванням масових співвідношень можна описати будь-який кристал з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою.

Складні кристали типу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою (рис.1.1) є дефектними по відношенню до гіпотетичної 8-сортної конструкції $\text{AB}(\text{CD})_3$ (рис.1.2), що містять, як відомо [22, 28, 31, 94, 95], п'ять атомів в примітивній комірці.

Виходячи з $(3+3)$ -мірних базисів (1.3.1), для кристалу BaTiO_3 та враховуючи масові співвідношення $m_A = m_{Ba}$, $m_B = m_{Ti}$, $m_C = m_O$, $m_D = 0$, із (1.3.7) - (1.3.9) легко записати мотив протокристалу

$$\rho_0(\mathbf{r}, \tau) = \frac{m_{Ba} + m_{Ti} + 3m_O}{8}, \quad (1.3.10)$$

та модуляційні функції

$$\delta\rho_1(\mathbf{r}, \tau) = \frac{m_{Ba} + m_{Ti} - m_O}{8} \sum_{j=1}^3 \cos(\mathbf{q}_j \mathbf{r} + \mathbf{b}_j^* \tau), \quad (1.3.11)$$

$$\delta\rho_2(\mathbf{r}, \tau) = \left[\frac{m_{Ba} - m_{Ti} + 3m_O}{8} + \frac{m_{Ba} - m_{Ti} - m_O}{8} \sum_{j=1}^3 \cos(\mathbf{q}_j \mathbf{r} + \mathbf{b}_j^* \tau) \right] \cos(\mathbf{q} \mathbf{r} + \mathbf{b}^* \tau). \quad (1.3.12)$$

де Фур'є-компоненти мають вигляд

$$A = \frac{m_{Ba} - m_{Ti} + 3m_O}{m_{Ba} + m_{Ti} + 3m_O}; \quad B = \frac{m_{Ba} - m_{Ti} - m_O}{m_{Ba} + m_{Ti} + 3m_O}; \quad C = \frac{m_{Ba} + m_{Ti} - m_O}{m_{Ba} + m_{Ti} + 3m_O}. \quad (1.3.13)$$

Як видно з (1.3.13), для кристалів типу BaTiO_3 справджується співвідношення:

$$1 - A + B - C = 0. \quad (1.3.14)$$

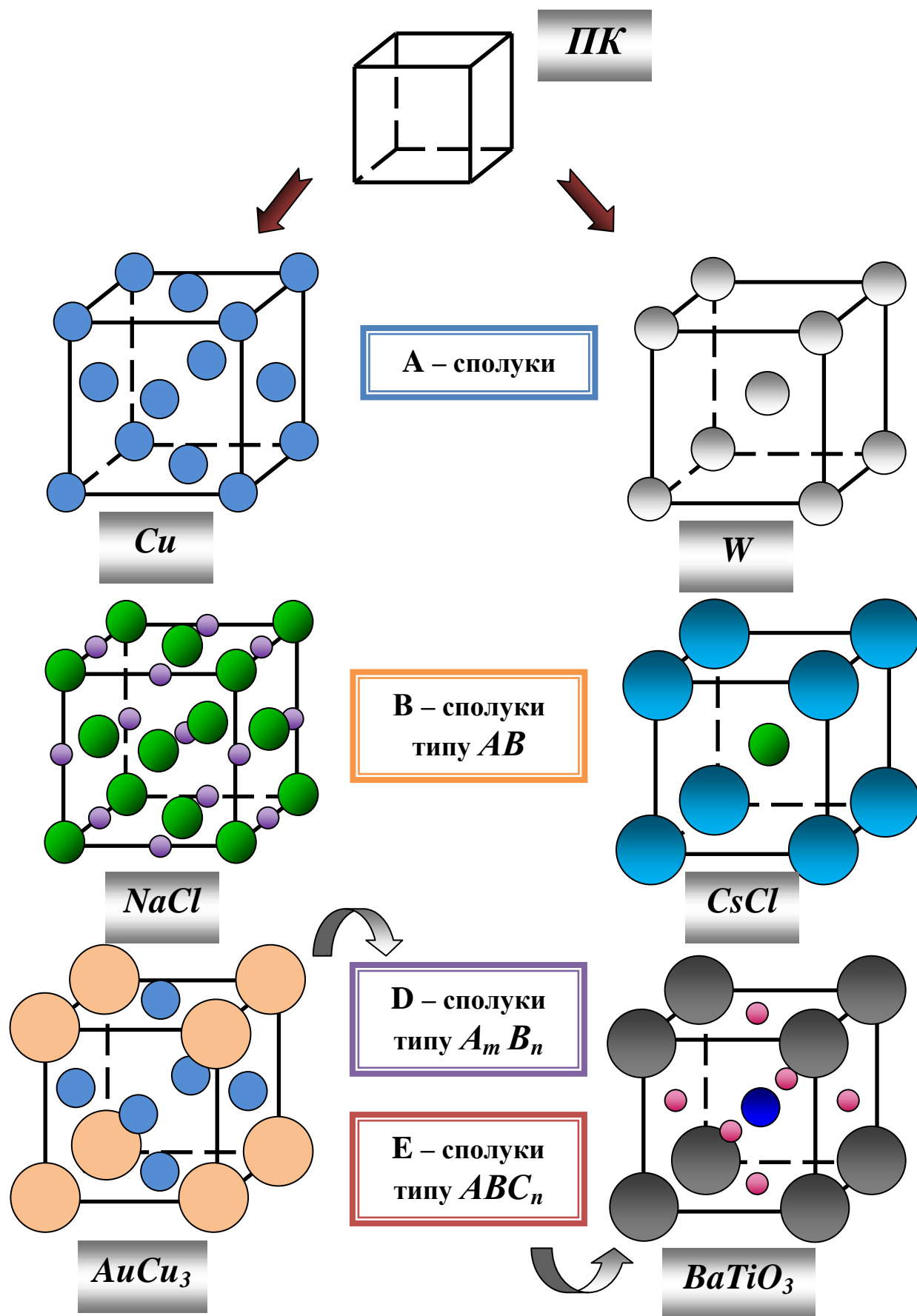


Рис.1.1. Стехіометрія кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою.

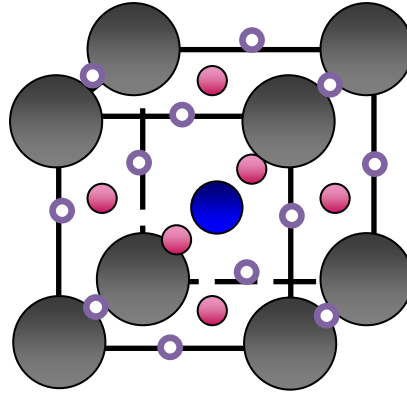


Рис.1.2. Гіпотетична структура $AB(CD)_3$.

Причому, як показує аналіз (1.3.10) - (1.3.13), для різних атомів реалізується своя модуляційна функція, що приводить до наступного заповнення позицій атомами, зокрема, атомами титану та барію – положень, характерних для ОЦК-гратки, а кисню – для ГЦК гратки. Крім того, в цих кристалах має місце повна суперпозиція ПК, ГЦК та ОЦК граток, що відмічає повноту $(3+3)$ -мірного базису для складних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою.

Збільшення дефектності в кристалах даного сімейства пов'язане із зануленням маси m_{Ti} для кристалів типу $AuCu_3$ і збільшує симетрію визначника умовами:

$$A=1; B=C=\frac{m_{Au}-m_{Cu}}{m_{Au}+3m_{Cu}}. \quad (1.3.15)$$

Перехід до структури кристалів типу $CsCl$ максимально спрощує структуру визначника умовою $m_o=0$ у співвідношеннях (1.3.10) - (1.3.13), що приводить до Фур'є-компонент вигляду:

$$C=1; B=A=\frac{m_{Cs}-m_{Cl}}{m_{Cs}+m_{Cl}}. \quad (1.3.16)$$

Для ГЦК гратки та ОЦК гратки справедливі масові співвідношення:

$$m_A=m_C=m_{Cu}, m_B=m_D=0, \quad (1.3.17)$$

$$m_A=m_B=m_w, m_C=m_D=0, \quad (1.3.18)$$

відповідно.

Для кристалів типу NaCl масові співвідношення мають вид:

$$m_A = m_C = m_{Na}, m_B = m_D = m_{Cl}. \quad (1.3.19)$$

Отже, всі кубічні кристали з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою є дефектними по відношенню до гіпотетичної структури $AB(CD)_3$, за винятком кристалів типу NaCl.

Висновки до розділу 1

1. Наведена систематика кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою. Приведені основні положення концепції надпросторової симетрії – одного з еквівалентних узагальнень симетрії, яке дає можливість з єдиної точки зору розглядати складні кристалічні утворення як $(3 + d)$ -мірні структури, за симетрією ізоморфні реальним об'єктам (кристалам), базуючись на понятті протокристалу і збільшенні розмірності за рахунок внутрішнього “фазового” простору. Показано, що узагальнений симетрійний опис модульованих кристалів можливий при введенні $(3 + d)$ -мірного надпростору $V_3 \oplus V_d$ і включає крім опису ґратки протокристалу (основної структури) ще й опис поля фізичного збурення, при якому, в якості додаткових негеометричних змінних, врахована сукупність векторів модуляції \mathbf{q} і модуляційних функцій $\rho_j = \rho(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*)$.
2. Встановлено, що перевагою надпросторового підходу є просте врахування в динаміці ґратки композиційної свободи заповнення позицій атомами безвідносно до втрати локальної симетрії елементарної комірки.

РОЗДІЛ 2

ДИНАМІКА ГРАТКИ І СИМЕТРІЯ СКЛАДНИХ КРИСТАЛІВ З $(2a \times 2a \times 2a)$ – НАДГРАТКОЮ

Значний інтерес до проблем динаміки кристалічної ґратки стимулюється застосуванням як нових експериментальних методів досліджень, так і інтенсивним зростанням потужностей обчислювальних машин. Адже, порівняння даних з теоретичними розрахунками дає можливість уточнити різні модельні уявлення і вводити нові, більш реалістичні моделі.

В розділі приведена загальна процедура розрахунку законів дисперсії фононних спектрів кубічних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою, виходячи з ПК ґратки та оцінки феноменологічних параметрів.

Перші ґрунтовні розрахунки коливних спектрів лужногалоїдних кристалів були виконані Келлерманом [96] та Іона [97]. Їх дослідження продовжив Каро [98, 99]. Однак використана модель для сил взаємодії між атомами була занадто грубою, і спостерігалось значне відхилення теоретично розрахованих дисперсійних кривих від експериментальних за цілим рядом пунктів, що, в свою чергу, служить якісною ілюстрацією положення речей.

За останні чотири-п'ять десятиліть було досягнуто значного прогресу в дослідженні фононних спектрів іонних кристалів. Це стало можливим завдяки як застосуванню методики непружного розсіювання повільних нейтронів для відновлення фононних спектрів [100-104], так і появі реалістичних моделей сил взаємодії у теорії коливань кристалічної ґратки: моделі деформованих іонів Харді і Каро [105], моделі оболонок, моделі деформованих диполів, моделі заряду на зв'язку [106-110].

Найбільш загальна теорія, яка включає, в принципі, вказані модельні варіанти, була розроблена К.Б.Толпиго із співробітниками [111-114]. Вона є узагальненням і квантово-механічним обґрунтуванням ряду феноменологічних моделей. Останні розглядають “жорстке” ядро та

деформовану оболонку [70, 115, 116]. Суттєва відмінність цієї моделі від вищезгаданих моделей оболонок полягає в наявності обмінно-поляризаційної взаємодії іонів, що, в свою чергу, є результатом мікроскопічного підходу.

Щодо кристалів типу CsCl , то є цілий ряд робіт [99, 117], в яких експериментальні дані одержувались при вивченні теплового дифузійного розсіювання рентгенівських променів. Вони виявились недостатньо точними через ненадійність самого методу для вивчення розсіювання рентгенівських променів речовинами, в елементарній комірці яких міститься два атоми. Для цього потрібно було провести більш точні експерименти, які давали б змогу перевірити існуючі теоретичні моделі. Ними виявились експерименти з непружного розсіювання повільних нейтронів [118-121].

У даний час існує багато ефективних експериментальних методів дослідження власних частот коливань кристалічних ґраток [115, 118-120, 122-127]. В той же час, правильне тлумачення дослідних даних та прогнозування різних явищ потребують достатньо досконалої якісної теорії коливань. Зауважимо, що така теорія просунулась далеко вперед, частково випередивши експеримент, але поки що не використовується в повній мірі у суміжних областях фізики твердого тіла.

Для дисертаційної роботи безсумнівно великий інтерес викликають роботи [69, 70], в яких подано докладний аналіз динамічної матриці (ДМ) довільного кристалу, визначення її власних векторів. Запропонований метод справджується і для випадків, коли хвильовий вектор k знаходиться і на границі ЗБ, і у довільній її внутрішній точці. В роботі [83] приведено обговорення особливостей застосування теоретико-групового методу, описаного в [69], до аналізу динаміки ґратки модульованих кристалів із врахуванням їх надпросторової симетрії.

А тепер перейдемо до аналізу рівнянь руху кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою, одержаних в рамках концепції надпросторової симетрії.

2.1. Теоретико-груповий аналіз секулярного рівняння складних кристалів кубічної сингонії

Основи динамічної теорії кристалічної ґратки послідовно викладені в ряді наукових монографій [66, 69, 128-133]. У гармонічному наближенні вона вважається досить обґрунтованою теорією і дає адекватний опис багатьох фізичних властивостей у термінах незалежних нормальних коливань [129]. Теорія динаміки ґратки у гармонічному наближенні базується на припущенні про малість зміщень атомів із положень рівноваги, які визначаються з умови мінімуму її потенціальної енергії Φ . Нехтування у розкладі Φ всіма членами, починаючи з кубічного, за допомогою ортогонального перетворення приходимо до системи незалежних нормальних осциляторів [129, 131-134]. Остання у зображенні вторинного квантування може бути описана як ідеальний газ бозонів квантованих нормальних коливань – фононів [133, 134]. Оскільки динамічні та статистико-механічні властивості такої системи є досить простими, то гармонічне наближення вважається зручним нульовим наближенням, яке широко застосовується у теорії твердого тіла.

Притримуючись позначень [66], викладемо основи динаміки ґратки складних кристалів в класичному та надпросторовому підходах.

У феноменологічних підходах до динаміки кристалічної ґратки силові постійні розглядають як параметри, які повинні бути визначені з експериментальних даних. Для розрахунків законів дисперсії фононних спектрів досить часто використовують моделі з підгонкою параметрів. Для отримання адекватного наближення в моделі кількість параметрів повинна бути зведена до мінімуму. Звичайно, з допомогою багатьох параметрів, які виникають від врахування далеких “сусідів”, можна підігнати будь-яку дисперсійну криву. Але в цьому випадку модель значно ускладнюється і проводити оцінювання отриманих результатів стає досить важко. Виходом з подібної ситуації може слугувати опис дальності з використанням інших фізичних властивостей, наприклад, особливостей електронного екранування,

кулонівської взаємодії або електронної поляризації; з допомогою моделей з невеликим числом параметрів тощо.

Для початку коротко зупинимось на основних положеннях та співвідношеннях щодо ідеального кристалу в гармонічному наближенні з дотриманням позначень [66].

Теорія потенціалу міжатомної взаємодії базується на розрахунках із перших принципів [135-139]. Однак для отримання дисперсійних кривих фононного спектру часто використовують моделі з підгонкою параметрів, кількість яких повинна бути невеликою. При використанні в якості параметрів підгонки силових постійних для ближніх сусідів реалізується модель Борна - Ван Кармана, в рамках якої атом ототожнюється з точковою масою без будь-якої внутрішньої структури, а коливання кристалічної ґратки пов'язані тільки з рухом подібних точкових мас у полі з періодичним ґратковим потенціалом. Ця модель є досить ефективною для опису для будь-якої складної кристалічної ґратки. Існує думка, що використання силових постійних взаємодії далеких сусідніх атомів дозволить підігнати будь-яку дисперсійну криву, однак, при цьому значно ускладнюється інтерпретація отриманих результатів [133]. В такому разі прибігають до різних спроб ускладнення моделі силових постійних, наприклад, шляхом введення поздовжньої і поперечної складової для взаємодії ближніх сусідів, проведення опису взаємодії з допомогою інших параметрів (електронного екранування кулонівської взаємодії, електронної поляризації) тощо.

Приведемо основні співвідношення для ідеального кристалу в гармонічному наближенні, притримуючись позначень [66].

Розглянемо складний кристал, в елементарній комірці якого міститься s атомів з масами m_k ($k = \overline{1, s}$). Положення рівноваги атома сорту k в l -ій елементарній комірці задається радіус-вектором \mathbf{r}_k^l :

$$\mathbf{r}_k^l = \mathbf{r}_0^l + \mathbf{r}_k^0, \quad (2.1.1)$$

де $\mathbf{r}_0^l = \sum_{i=1}^3 l_i \mathbf{a}_i$ – вектор прямої ґратки; l_i – цілі числа, що нумерують l -ву комірку, \mathbf{a}_i – базові трансляційні вектори ґратки; \mathbf{r}_k^0 – радіус-вектор, що визначає положення рівноваги атома сорту k в 0 -ій елементарній комірці.

Потенціальна енергія Φ кристалу є функція від зміщень атомів u_α^{lk} . Розкладаючи Φ у ряд за степенями проекцій малих зміщень, у гармонічному наближенні дістанемо

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l,k,\alpha} \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha^{lk}} \right|_0 u_\alpha^{lk} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,l', \\ k,k', \\ \alpha,\beta}} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha^{lk} \partial u_\beta^{l'k'}} \right|_0 u_\alpha^{lk} u_\beta^{l'k'}, \quad (2.1.2)$$

де Φ_0 є статичною енергією ґратки, т.б., потенціальною енергією кристала у положенні рівноваги. Через u_α^{lk} позначено α -компоненту зміщення атома сорту k в l -ій примітивній комірці відносно положення рівноваги ($\alpha = x, y, z$).

Вважаємо, що потенціальна енергія системи в положенні рівноваги рівна нулеві, тобто, $\Phi_0 = 0$, $\left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha^{lk}} \right|_0 = 0$.

Згідно [66], введемо позначення $\left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha^{lk} \partial u_\beta^{l'k'}} \right|_0 = \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$. Величини

$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ називають силовими постійними. Фізичний зміст коефіцієнта

$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ полягає в наступному: це сила, яка діє у напрямку α на атом, що

знаходиться у точці з координатами \mathbf{r}_k^l , в тому випадку, коли атом, що знаходиться у точці з координатами $\mathbf{r}_{k'}^{l'}$, зміщений вздовж осі β на відрізок одиничної довжини. У гармонічному наближенні ця сила задається співвідношенням:

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}^{lk}} = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}^{lk} \partial u_{\beta}^{l'k'}} \bigg|_0 u_{\beta}^{l'k'} = -\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_{\beta}^{l'k'}, \quad (2.1.3)$$

де індекс 0 означає, що похідна обчислена для рівноважної конфігурації.

Очевидно, коефіцієнти розкладу (2.1.2) задовольняють умові симетрії:

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \Phi_{\beta\alpha} \begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}. \quad (2.1.4)$$

Розклад функції $\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}^{lk}}$ в ряд за зміщеннями атомів має вигляд:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}^{lk}} = \sum_{l'k'\beta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}^{lk} \partial u_{\beta}^{l'k'}} \bigg|_0 u_{\beta}^{l'k'} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l'l'' \\ k'k'', \\ \beta\gamma}} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_{\alpha}^{lk} \partial u_{\beta}^{l'k'} \partial u_{\gamma}^{l''k''}} \bigg|_0 u_{\beta}^{l'k'} u_{\gamma}^{l''k''} + \dots \quad (2.1.5)$$

Нехай всі атоми однаково змістилися на величину u^0 . Це означає, що кристал цілком змістився у просторі, а, отже, зміна всіх функцій, залежних від взаємного розташування атомів, дорівнює нулю, тобто, $\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}^{lk}} = 0$.

Перепишемо (2.1.5) у нових позначеннях:

$$0 = \sum_{\beta} u_{\beta}^0 \sum_{l',k'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} u_{\beta}^0 u_{\gamma}^0 \sum_{\substack{l'l'' \\ k'k'', \\ \beta\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix}. \quad (2.1.6)$$

Оскільки проекції зміщень u_{β}^0 - незалежні величини, то для коефіцієнтів розкладу виконуються умови:

$$\sum_{l',k'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = 0, \quad \sum_{\substack{l'l'' \\ k'k'', \\ \beta\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix} = 0. \quad (2.1.7)$$

При повороті кристалу як цілого, аналогічно його зміщенню як цілого, справедливим є співвідношення:

$$\sum_{l',k'} \Phi_{\gamma\alpha} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} r_{\beta}(l',k') = \sum_{l',k'} \Phi_{\gamma\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} r_{\alpha}(l',k'). \quad (2.1.8)$$

Врахування симетрії кристалічної ґратки приводить також до симетрії співвідношень між коефіцієнтами $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ [129]:

$$\sum_{\alpha'\beta'} \Phi_{\alpha'\beta'} \begin{pmatrix} m & m' \\ n & n' \end{pmatrix} D_{\alpha'\alpha} D_{\beta'\beta} = \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}, \quad (2.1.9)$$

де індекси $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} m \\ n \end{pmatrix}$ та $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} m' \\ n' \end{pmatrix}$ зв'язані операціями симетрії \mathbf{S} , що переводять точки ґратки \mathbf{r}_k^l в еквівалентні їм точки \mathbf{r}_n^m :

$$\mathbf{S}\mathbf{r}_k^l = \hat{D}\mathbf{r}_k^l + \mathbf{t} = \mathbf{r}_n^m, \quad (2.1.10)$$

де \mathbf{t} - трансляція, оператор \hat{D} описує поворот, відображення та інверсію.

Запишемо систему рівнянь руху для N атомів складного кристалу в гармонічному наближенні:

$$m_k \ddot{\mathbf{u}}_{\alpha}^k = - \sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \mathbf{u}_{\beta}^{l'k'}. \quad (2.1.11)$$

Використовуючи (2.1.7) та ввівши позначення силової матриці взаємодії [128-132] між атомами (l,k) та (l',k') через

$\mathbf{K} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = -\Phi \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$, перепишемо рівняння (2.1.11) у вигляді:

$$m_k \ddot{\mathbf{u}}_{\alpha}^k = - \sum_{\substack{l'k'\beta \\ (lk \neq l'k')}} \mathbf{K}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} (\mathbf{u}_{\beta}^{lk} - \mathbf{u}_{\beta}^{l'k'}). \quad (2.1.12)$$

Зміщений атом (l,k) при фіксованих решті атомів знаходиться в потенціальній ямі (вектори сили та зміщення атома протилежнонаправлені).

Тензор силових постійних $\mathbf{K} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ околу атома (l,k) завжди додатній:

$$\mathbf{K} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \sum_{\substack{l',k' \\ (lk \neq l'k')}} -\Phi \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} > 0. \quad (2.1.13)$$

Розв'язок системи $3sN$ диференціальних рівнянь (2.1.12) з $3sN$ невідомими функціями, кожна з яких $u_{\alpha}^{lk}(t)$ зв'язана з іншими функціями $u_{\beta}^{l'k'}(t)$, шукаємо у вигляді біжучих хвиль [66]:

$$u_{\alpha}^{lk}(t) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} A_{\alpha}^k(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0^l - \omega(\mathbf{k})t)], \quad (2.1.14)$$

де $\frac{1}{\sqrt{m_k}} A_{\alpha}^k(\mathbf{k})$ ($\alpha = x, y, z$) – проекція комплексної амплітуди $\frac{1}{\sqrt{m_k}} \mathbf{A}_{\alpha}^k(\mathbf{k})$, різної для атомів різного сорту ($k = \overline{1, s}$); \mathbf{k} – хвильовий вектор; \mathbf{r}_0^l – вектор початку l -ої елементарної комірки; $\omega(\mathbf{k})$ – циклічна частота.

Після підстановки (2.1.14) в (2.1.12) та поділивши обидві частини рівняння на множник $\exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0^l - \omega(\mathbf{k})t)]$, отримаємо:

$$\omega^2(\mathbf{k}) A_{\alpha}^k(\mathbf{k}) = \sum_{k', \beta} \mathbf{D}_{\alpha\beta}(k, k' | \mathbf{k}) A_{\beta}^{k'}(\mathbf{k}), \quad (2.1.15)$$

де елементи ДМ складного кристалу

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(k, k' | \mathbf{k}) = -\frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{l'} K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l)]. \quad (2.1.16)$$

Якщо $k = k'$, то суму в правій частині (2.1.16) можна розписати наступним чином:

$$\sum_{l'} K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k \end{pmatrix} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l)] = \sum_{\substack{l' \\ (l \neq l')}} K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k \end{pmatrix} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l)] + K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l \\ k & k \end{pmatrix}. \quad (2.1.17)$$

Другий доданок у правій частині рівняння (2.1.17) визначає взаємодію атома (l, k) самого з собою. Тоді з умови (2.1.7) його можна виразити:

$$K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l \\ k & k \end{pmatrix} = - \sum_{\substack{l', k' \\ (lk \neq l'k')}} K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = - \left(\sum_{\substack{l' \\ (l \neq l')}} K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k \end{pmatrix} + \sum_{\substack{k' \\ (k \neq k')}} \sum_{l'} K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \right). \quad (2.1.18)$$

Останні дві суми у правій частині (2.1.18) описують взаємодію односортних та різносортних атомів між собою.

Таким чином, у випадку $k = k'$, використовуючи (2.1.17), (2.1.18), рівняння (2.1.16) набуває вигляду:

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(k, k' | \mathbf{k}) = \frac{1}{m_k} \left(\sum_{\substack{k' \\ (k \neq k')}} \sum_{l'} K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} + \sum_{\substack{l' \\ (l \neq l')}} K_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k \end{pmatrix} \right) [1 - \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l))]. \quad (2.1.19)$$

Як видно з (2.1.19), структури діагональних ($k = k'$) і недіагональних ($k \neq k'$) блоків ДМ $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ відрізняються.

Отже, після підстановки (2.1.14) отримуємо лінійну однорідну алгебраїчну систему $3s$ рівнянь відносно $3s$ невідомих комплексних величин $A_{\alpha}^k(\mathbf{k})$ ($\alpha = x, y, z; k = \overline{1, s}$).

Система рівнянь (2.1.15) має відмінні від нуля розв'язки у випадку рівності нулеві визначника системи:

$$\begin{vmatrix} D_{xx}^{11} - \omega^2 & D_{xy}^{11} & D_{xz}^{11} & \dots & D_{xx}^{1s} & D_{xy}^{1s} & D_{xz}^{1s} \\ D_{yx}^{11} & D_{yy}^{11} - \omega^2 & D_{yz}^{11} & \dots & D_{yx}^{1s} & D_{yy}^{1s} & D_{yz}^{1s} \\ D_{zx}^{11} & D_{zy}^{11} & D_{zz}^{11} - \omega^2 & \dots & D_{zx}^{1s} & D_{zy}^{1s} & D_{zz}^{1s} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ D_{xx}^{s1} & D_{xy}^{s1} & D_{xz}^{s1} & \dots & D_{xx}^{ss} - \omega^2 & D_{xy}^{ss} & D_{xz}^{ss} \\ D_{yx}^{s1} & D_{yy}^{s1} & D_{yz}^{s1} & \dots & D_{yx}^{ss} & D_{yy}^{ss} - \omega^2 & D_{yz}^{ss} \\ D_{zx}^{s1} & D_{zy}^{s1} & D_{zz}^{s1} & \dots & D_{zx}^{ss} & D_{zy}^{ss} & D_{zz}^{ss} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.1.20)$$

Рівняння руху (2.1.20) у матричному вигляді запишеться так:

$$|\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k})\mathbf{E}| = 0, \quad (2.1.21)$$

де \mathbf{E} - одинична матриця порядку $3s$, $\omega^2(\mathbf{k})$ - квадрати частот фононів.

Розв'язки задачі на власні значення для ДМ $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ порядку $3s$ визначають фононний спектр складного кристалу.

Перемноживши кожний стовпець і рядок визначника (2.1.20) на $\sqrt{m_k m_{k'}}$, отримаємо:

$$|\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k})\mathbf{M}| = 0. \quad (2.1.22)$$

\mathbf{M} - матриця діагонального виду:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{M}_1 & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{M}_s \end{pmatrix}, \quad (2.1.23)$$

$$\text{де } \mathbf{M}_i = \begin{pmatrix} M_i & 0 & 0 \\ 0 & M_i & 0 \\ 0 & 0 & M_i \end{pmatrix}.$$

Таким чином, суттєвим моментом при розрахунках динаміки кристалічної ґратки є побудова динамічної матриці, елементи якої залежать від коефіцієнтів $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ Фур'є-розкладу ґраткового потенціалу - силових постійних.

Залежно від задачі та початкових даних існують різні моделі для їх визначення.

Так, наприклад, для досліджень динамічних властивостей кристалів часто застосовують підгоночні емпіричні значення силових постійних взаємодії між різними парами атомів, використовуючи дані експерименту. В рамках формалізму Борна–Ван Кармана прикладом подібного підходу може бути модель парних взаємодій з центральним потенціалом [133]. Така модель є зручною для структур, в яких ефективна взаємодія між парами атомів суттєва на короткій віддалі. В решті випадків число силових постійних для відтворення даних експерименту стає великим.

Для розрахунку ґраткового потенціалу, а, отже, і силових постійних найкраще підходить мікроскопічна теорія, оскільки, саме вона застосовна для кристалів будь-якого типу. При цьому реальний об'єкт (кристал) є системою електронів і ядер, а квантово-механічний розрахунок повної енергії такої системи дозволяє з великою точністю прогнозувати важливі фізичні характеристики: постійні ґратки, п'єзоелектричні та деформаційні характеристики, термічні й баричні залежності фазових переходів тощо.

При розрахунках мікроскопічну теорію застосовують із різними спрощеннями. Так, атоми у твердому тілі можна розглядати як такі, які складаються з іонного остова, внутрішні електрони якого рухаються адіабатично відносно ядер, а також з оболонки зовнішніх електронів, рух яких вважається відомим. При цьому, якщо супроводжуючи рух ядер, оболонка внутрішніх електронів не деформується, то така модель називається моделлю жорстких іонів.

У випадку експериментального спостереження ефекту поляризації атомів у процесі коливань, зручною є модель оболонок, яка враховує поляризацію внутрішніх електронів. ДМ в цій моделі має вигляд:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^{\text{я-я}} - \mathbf{D}^{\text{я-о}} (\mathbf{D}^{\text{о-о}})^{-1} \mathbf{D}^{\text{о-я}}, \quad (2.1.24)$$

де $\mathbf{D}^{\text{я-я}}, \mathbf{D}^{\text{я-о}}, \mathbf{D}^{\text{о-о}}, \mathbf{D}^{\text{о-я}}$ - ДМ, які відповідають за взаємодію “ядро-ядро”, “ядро-оболонка”, “оболонка-оболонка”, “оболонка-ядро”, відповідно.

Враховуючи сучасний стан комп'ютерної галузі, розвиток мікроскопічної теорії в рамках теорії функціоналу густини дає можливість розрахунку *Ab initio* фізичних властивостей складних систем [139, 140]. Хоча підходи *Ab initio* дають дуже точні результати, однак існують труднощі щодо розрахунків кристалів із вмістом перехідних елементів періодичної системи, а також деяких інших елементів (кисню, міді та ін.).

Ще одним із підходів для дослідження динаміки ґратки є підхід, який базується на введенні емпіричного міжатомного потенціалу взаємодії. Залежно від типу хімічного зв'язку вибирають відповідний вигляд потенціалу міжатомної взаємодії з певною кількістю параметрів, які узгоджують відповідно до даної структури.

Так, для іонних кристалів застосовують двохчастинковий потенціал міжатомної взаємодії

$$\phi_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + a_{ij} \exp(-b_{ij} r_{ij}) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (2.1.25)$$

де ϕ_{ij} – потенціальна енергія взаємодії i та j атомів, що знаходяться на відстані r_{ij} , z_i – ефективний заряд, a_{ij} , b_{ij} – коефіцієнти моделі Борна-Майєра, c_{ij} – коефіцієнт, що відповідає за Ван-дер-Ваальсівську взаємодію. Параметри z_i , a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} можуть бути отримані з розрахунків *Ab initio* повної енергії [141] або в рамках напівемпіричного підходу [142].

Таким чином, інформація, отримана за допомогою вищезгаданих підходів, стосується природи коливних збуджень у твердих тілах. При цьому ми можемо отримати набори частот фононів як функції хвильового вектора, функцію густини фононних станів, вектори поляризації фононів, термодинамічні властивості, зсув фононних частот внаслідок ангармонізму тощо. Все це дозволяє краще зрозуміти природу фазових переходів, оптичні процеси з участю фононів та багато інших фізичних явищ.

Проаналізуємо структуру узагальненої ДМ (УДМ) кристалів структурного типу перовськіту на випадок нееквідистантного силового поля.

Кристали типу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою є зручними об'єктами дослідження модуляції силових постійних, оскільки в їх структурі в межах однієї координаційної групи наявні атоми різного сорту.

При дослідженні динаміки ґратки складних кристалів модель протокристалу адекватна одноатомній кристалічній ґратці з усередненими “масовими” характеристиками з мотивом ρ_0 . Приведемо основні положення динаміки кристалічної ґратки одноатомного кристалу з ПК ґраткою. На рис. 2.1 зображені ПК ґратка і прямокутна система координат (x, y, z) з початком в атомі 0.

Шість найближчих атомів (перша координаційна група) розміщені на відстані $\sqrt{1}a$ від центрального 0-го атома. Наступні дванадцять атомів – на відстані $\sqrt{2}a$ (друга координаційна група), послідовні вісім атомів – на

відстані $\sqrt{3}a$ (третя координаційна група) і т.д. Відстань між 0-им атомом і даним атомом дорівнює $\sqrt{n^2}a$, де $n^2 = \sum_{i=1}^3 n_i^2$.

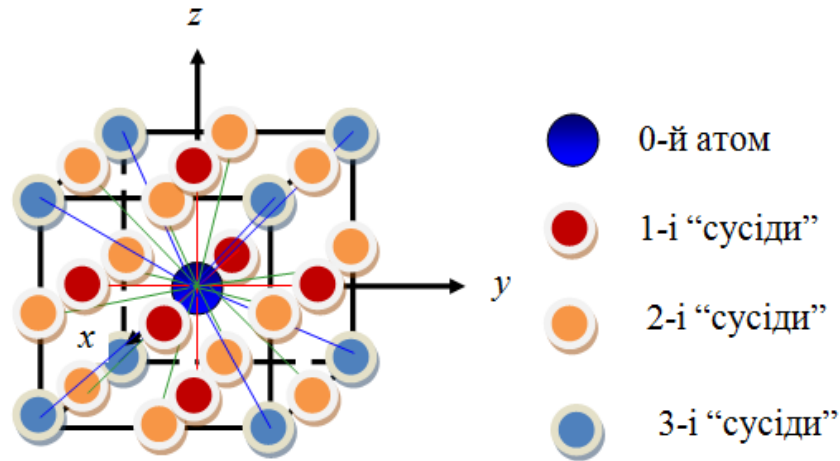


Рис. 2.1. ПК гратка.

Розглянемо структуру складних кубічних кристалів BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою та проведемо опис динаміки гратки у концепції надпросторової симетрії. Такі кристали мають ПК гратку, елементарна комірка якої містить п'ять атомів. Згенеруємо УДМ складних кристалів у тензорному наближенні. Пронумеруємо атоми структури BaTiO_3 в примітивній комірці, як показано на рис. 2.2. В якості “стартового” атома можна вибирати будь-який атом з примітивної комірки.

Дисперсійні криві фононних спектрів складних кристалів типу BaTiO_3 в концепції надпросторової симетрії визначаються як розв'язки матричного рівняння при умові рівності нулю визначника [31-64, 91, 90, 144]:

$$|\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (2.1.26)$$

де $\alpha, \beta = x, y, z$, \mathbf{k} – хвильовий вектор, \mathbf{q}_i – вектори модуляції, $\rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{b}^*)$ – амплітуди масової модуляційної функції, задані для модуляційних векторів $(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$, а $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ – ДМ одноатомного ПК кристалу, визначені у $(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ точці ЗБ ($i = 1, 2, \dots, 8$) згідно [66]:

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum_{(n \neq 0)} \alpha_n \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} (1 - e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{n}}), \quad (2.1.27)$$

де α_n - силова постійна між 0 і n сусідом, n_α, n_β – проекції вектора \mathbf{n} на осі α, β .

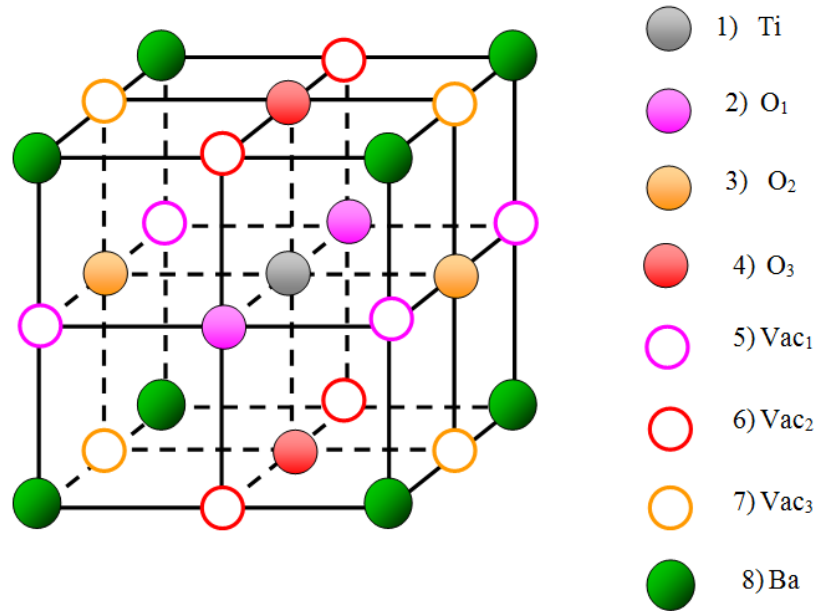


Рис.2.2. Примітивна комірка кристалічної структури BaTiO_3 з
($2a \times 2a \times 2a$) – надграткою

Надпросторовий підхід дає узгодження амплітуд векторів модуляції в межах зірки без накладання додаткових умов. Розрахунок частот фононних мод в концепції надпросторової симетрії можна отримати, прирівнявши до нуля визначник виду

$$\left| \rho_j^{(D)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i, \Delta^* \mathbf{b}_{ij}^*) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0, \quad (2.1.28)$$

де $\rho_j^{(D)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i, \Delta^* \mathbf{b}_{ij}^*) = \rho_j^{(D)}$ - амплітуди модуляційних функцій ДМ складного кристалу. Розв'язуючи систему рівнянь

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{r_k}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum_{j=1}^8 \rho_j^{(D)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i, \Delta^* \mathbf{b}_{ij}^*) e^{i(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}_k)} \quad (2.1.29)$$

відносно амплітуд модуляційних функцій ДМ $\rho_j^{(D)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i, \Delta^* \mathbf{b}_{ij}^*) = \rho_j^{(D)}$ для кристалів типу BaTiO_3 отримаємо розв'язки:

$$\begin{aligned}
\rho_1^{(D)} &= \frac{D_{\alpha\beta}^{000} + D_{\alpha\beta}^{a00} + D_{\alpha\beta}^{0a0} + D_{\alpha\beta}^{00a} + D_{\alpha\beta}^{aa0} + D_{\alpha\beta}^{a0a} + D_{\alpha\beta}^{0aa} + D_{\alpha\beta}^{aaa}}{8}; \\
\rho_2^{(D)} &= \frac{D_{\alpha\beta}^{000} - D_{\alpha\beta}^{a00} + D_{\alpha\beta}^{0a0} + D_{\alpha\beta}^{00a} - D_{\alpha\beta}^{aa0} - D_{\alpha\beta}^{a0a} + D_{\alpha\beta}^{0aa} - D_{\alpha\beta}^{aaa}}{8}; \\
\rho_3^{(D)} &= \frac{D_{\alpha\beta}^{000} + D_{\alpha\beta}^{a00} - D_{\alpha\beta}^{0a0} + D_{\alpha\beta}^{00a} - D_{\alpha\beta}^{aa0} + D_{\alpha\beta}^{a0a} - D_{\alpha\beta}^{0aa} - D_{\alpha\beta}^{aaa}}{8}; \\
\rho_4^{(D)} &= \frac{D_{\alpha\beta}^{000} + D_{\alpha\beta}^{a00} + D_{\alpha\beta}^{0a0} - D_{\alpha\beta}^{00a} + D_{\alpha\beta}^{aa0} - D_{\alpha\beta}^{a0a} - D_{\alpha\beta}^{0aa} - D_{\alpha\beta}^{aaa}}{8}; \\
\rho_5^{(D)} &= \frac{D_{\alpha\beta}^{000} - D_{\alpha\beta}^{a00} - D_{\alpha\beta}^{0a0} + D_{\alpha\beta}^{00a} + D_{\alpha\beta}^{aa0} - D_{\alpha\beta}^{a0a} - D_{\alpha\beta}^{0aa} + D_{\alpha\beta}^{aaa}}{8}; \\
\rho_6^{(D)} &= \frac{D_{\alpha\beta}^{000} - D_{\alpha\beta}^{a00} + D_{\alpha\beta}^{0a0} - D_{\alpha\beta}^{00a} - D_{\alpha\beta}^{aa0} + D_{\alpha\beta}^{a0a} - D_{\alpha\beta}^{0aa} + D_{\alpha\beta}^{aaa}}{8}; \\
\rho_7^{(D)} &= \frac{D_{\alpha\beta}^{000} + D_{\alpha\beta}^{a00} - D_{\alpha\beta}^{0a0} - D_{\alpha\beta}^{00a} - D_{\alpha\beta}^{aa0} - D_{\alpha\beta}^{a0a} + D_{\alpha\beta}^{0aa} + D_{\alpha\beta}^{aaa}}{8}; \\
\rho_8^{(D)} &= \frac{D_{\alpha\beta}^{000} - D_{\alpha\beta}^{a00} - D_{\alpha\beta}^{0a0} - D_{\alpha\beta}^{00a} + D_{\alpha\beta}^{aa0} + D_{\alpha\beta}^{a0a} + D_{\alpha\beta}^{0aa} - D_{\alpha\beta}^{aaa}}{8}. \quad (2.1.30)
\end{aligned}$$

Елементи ДМ $D_{xx}^{\mathbf{r}_k}$ для атомів примітивної комірки гіпотетичної структури з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою для перших чотирьох координаційних груп, знаходимо із співвідношень:

$$\begin{aligned}
D_{\alpha\beta}^{000}(\mathbf{k}) &= 4\alpha_1^{12} \sin^2 \frac{(k_x a)}{2} + 4\alpha_1^{15} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a)) + 4\alpha_1^{16} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_z a)) + \\
&+ 8\alpha_3^{18} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a) \cdot \cos(k_z a)) + 4\alpha_4^{11} \sin^2(k_x a); \quad (2.1.31)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_{\alpha\beta}^{a00}(\mathbf{k}) &= 4\alpha_1^{12} \sin^2 \frac{(k_x a)}{2} + 4\alpha_1^{23} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a)) + 4\alpha_1^{24} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_z a)) + \\
&+ 8\alpha_3^{27} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a) \cdot \cos(k_z a)) + 4\alpha_4^{22} \sin^2(k_x a); \quad (2.1.32)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_{\alpha\beta}^{0a0}(\mathbf{k}) &= 4\alpha_1^{35} \sin^2 \frac{(k_x a)}{2} + 4\alpha_1^{23} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a)) + 4\alpha_1^{38} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_z a)) + \\
&+ 8\alpha_3^{36} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a) \cdot \cos(k_z a)) + 4\alpha_4^{33} \sin^2(k_x a); \quad (2.1.33)
\end{aligned}$$

$$D_{\alpha\beta}^{00a}(\mathbf{k}) = 4\alpha_1^{46} \sin^2 \frac{(k_x a)}{2} + 4\alpha_1^{48} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a)) + 4\alpha_1^{24} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_z a)) + \\ + 8\alpha_3^{45} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a) \cdot \cos(k_z a)) + 4\alpha_4^{44} \sin^2(k_x a); \quad (2.1.34)$$

$$D_{\alpha\beta}^{aa0}(\mathbf{k}) = 4\alpha_1^{35} \sin^2 \frac{(k_x a)}{2} + 4\alpha_1^{15} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a)) + 4\alpha_1^{57} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_z a)) + \\ + 8\alpha_3^{45} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a) \cdot \cos(k_z a)) + 4\alpha_4^{55} \sin^2(k_x a); \quad (2.1.35)$$

$$D_{\alpha\beta}^{a0a}(\mathbf{k}) = 4\alpha_1^{46} \sin^2 \frac{(k_x a)}{2} + 4\alpha_1^{67} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a)) + 4\alpha_1^{16} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_z a)) + \\ + 8\alpha_3^{36} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a) \cdot \cos(k_z a)) + 4\alpha_4^{66} \sin^2(k_x a); \quad (2.1.36)$$

$$D_{\alpha\beta}^{0aa}(\mathbf{k}) = 4\alpha_1^{78} \sin^2 \frac{(k_x a)}{2} + 4\alpha_1^{67} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a)) + 4\alpha_1^{57} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_z a)) + \\ + 8\alpha_3^{27} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a) \cdot \cos(k_z a)) + 4\alpha_4^{77} \sin^2(k_x a); \quad (2.1.37)$$

$$D_{\alpha\beta}^{aaa}(\mathbf{k}) = 4\alpha_1^{78} \sin^2 \frac{(k_x a)}{2} + 4\alpha_1^{48} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a)) + 4\alpha_1^{38} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_z a)) + \\ + 8\alpha_3^{18} (1 - \cos(k_x a) \cdot \cos(k_y a) \cdot \cos(k_z a)) + 4\alpha_4^{88} \sin^2(k_x a), \quad (2.1.38)$$

де α_i^{mn} – силові постійні міжатомної взаємодії атомів m і n , i – координаційна група. Діагональні члени ДМ $D_{yy}^{\Gamma_k}$ і $D_{zz}^{\Gamma_k}$ одержуються із (2.1.31) – (2.1.38) шляхом циклічної перестановки індексів x , y і z .

Недіагональні члени ДМ одержуємо із співвідношення:

$$\mathbf{D}_{xy}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum_{(n \neq 0)} \alpha_n \frac{n_x n_y}{n^2} (1 - e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{n}}). \quad (2.1.39)$$

Атоми першої координаційної групи не вносять вкладу в $\mathbf{D}_{xy}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$, оскільки для них або n_x або n_y дорівнюють нулеві. Із другої координаційної групи вклад вносять атоми кисню і барію, а із третьої – атоми барію і титану, які лежать у площині (xy) :

$$D_{xy}^{000}(\mathbf{k}) = 8\alpha_3^{18} \sin(k_x a) \cdot \sin(k_y a) \cdot \cos(k_z a); \quad (2.1.40)$$

$$D_{xy}^{a00}(\mathbf{k}) = 4\alpha_2^{23} \sin(k_x a) \cdot \sin(k_y a); \quad (2.1.41)$$

$$D_{xy}^{0a0}(\mathbf{k}) = 4\alpha_2^{23} \sin(k_x a) \cdot \sin(k_y a); \quad (2.1.42)$$

$$D_{xy}^{00a}(\mathbf{k}) = 4\alpha_2^{48} \sin(k_x a) \cdot \sin(k_y a); \quad (2.1.43)$$

$$D_{xy}^{aaa}(\mathbf{k}) = 4\alpha_2^{48} \sin(k_x a) \cdot \sin(k_y a) + 8\alpha_3^{18} \sin(k_x a) \cdot \sin(k_y a) \cdot \cos(k_z a); \quad (2.1.44)$$

$$D_{xy}^{aa0}(\mathbf{k}) = D_{xy}^{a0a}(\mathbf{k}) = D_{xy}^{0aa}(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.1.45)$$

Інші недіагональні члени D_{xz} , D_{yz} і т.д. можна одержати циклічною перестановкою індексів.

Знаходження власних значень для фононного спектру зводиться до секулярного рівняння виду:

$$|\mathbf{A} - \mathbf{B}\omega^2| = 0, \quad (2.1.46)$$

де \mathbf{A} - ДМ реальної структури, яка задається у вигляді суперпозиції ДМ протокристалу, \mathbf{B} - матриця масового збурення.

У еквідистантному наближенні для моделі допускаємо, що силова характеристика характеризується тільки відстанню між атомами. А, отже, тоді взаємодія між різними сортами атомів, які знаходяться на однаковій відстані один від одного, буде однаковою. Це дозволяє формувати матрицю \mathbf{A} у квазидіагональному вигляді:

$$\begin{pmatrix} \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_1, \Delta^* \mathbf{b}_{11}^*) & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_2, \Delta^* \mathbf{b}_{22}^*) & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_7, \Delta^* \mathbf{b}_{77}^*) & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_8, \Delta^* \mathbf{b}_{88}^*) \end{pmatrix}, \quad (2.1.47)$$

де ДМ протокристалу $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_1)$, ..., $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_8)$ вибираються у різних точках ЗБ, зв'язаних з векторами модуляції.

У нееквідистантному наближенні [31, 145] враховуємо також різницю між різними атомами. Розрахунок ДМ здійснюємо в точці $(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i)$, а її розклад проводимо по параметру \mathbf{b}_j^* . В результаті для кристалів типу BaTiO_3 УДМ (2.1.47) трансформується до вигляду:

$$\begin{pmatrix} \rho^{(D)}[1] & \rho^{(D)}[2] \\ \rho^{(D)}[3] & \rho^{(D)}[4] \end{pmatrix}, \quad (2.1.48)$$

де

$$\rho^{(D)}[1] = \begin{pmatrix} \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_1, \Delta^* \mathbf{b}_{11}^*) & \rho_2^{(D)}(\mathbf{q}_1, \Delta^* \mathbf{b}_{12}^*) & \rho_3^{(D)}(\mathbf{q}_1, \Delta^* \mathbf{b}_{13}^*) & \rho_4^{(D)}(\mathbf{q}_1, \Delta^* \mathbf{b}_{14}^*) \\ \rho_2^{(D)}(\mathbf{q}_2, \Delta^* \mathbf{b}_{21}^*) & \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_2, \Delta^* \mathbf{b}_{22}^*) & \rho_5^{(D)}(\mathbf{q}_2, \Delta^* \mathbf{b}_{23}^*) & \rho_6^{(D)}(\mathbf{q}_2, \Delta^* \mathbf{b}_{24}^*) \\ \rho_3^{(D)}(\mathbf{q}_3, \Delta^* \mathbf{b}_{31}^*) & \rho_5^{(D)}(\mathbf{q}_3, \Delta^* \mathbf{b}_{32}^*) & \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_3, \Delta^* \mathbf{b}_{33}^*) & \rho_7^{(D)}(\mathbf{q}_3, \Delta^* \mathbf{b}_{34}^*) \\ \rho_4^{(D)}(\mathbf{q}_4, \Delta^* \mathbf{b}_{41}^*) & \rho_6^{(D)}(\mathbf{q}_4, \Delta^* \mathbf{b}_{42}^*) & \rho_7^{(D)}(\mathbf{q}_4, \Delta^* \mathbf{b}_{43}^*) & \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_4, \Delta^* \mathbf{b}_{44}^*) \end{pmatrix}, \quad (2.1.48a)$$

$$\rho^{(D)}[2] = \begin{pmatrix} \rho_5^{(D)}(\mathbf{q}_1, \Delta^* \mathbf{b}_{15}^*) & \rho_6^{(D)}(\mathbf{q}_1, \Delta^* \mathbf{b}_{16}^*) & \rho_7^{(D)}(\mathbf{q}_1, \Delta^* \mathbf{b}_{17}^*) & \rho_8^{(D)}(\mathbf{q}_1, \Delta^* \mathbf{b}_{18}^*) \\ \rho_3^{(D)}(\mathbf{q}_2, \Delta^* \mathbf{b}_{25}^*) & \rho_4^{(D)}(\mathbf{q}_2, \Delta^* \mathbf{b}_{26}^*) & \rho_8^{(D)}(\mathbf{q}_2, \Delta^* \mathbf{b}_{27}^*) & \rho_7^{(D)}(\mathbf{q}_2, \Delta^* \mathbf{b}_{28}^*) \\ \rho_2^{(D)}(\mathbf{q}_3, \Delta^* \mathbf{b}_{35}^*) & \rho_8^{(D)}(\mathbf{q}_3, \Delta^* \mathbf{b}_{36}^*) & \rho_4^{(D)}(\mathbf{q}_3, \Delta^* \mathbf{b}_{37}^*) & \rho_6^{(D)}(\mathbf{q}_3, \Delta^* \mathbf{b}_{38}^*) \\ \rho_8^{(D)}(\mathbf{q}_4, \Delta^* \mathbf{b}_{45}^*) & \rho_2^{(D)}(\mathbf{q}_4, \Delta^* \mathbf{b}_{46}^*) & \rho_3^{(D)}(\mathbf{q}_4, \Delta^* \mathbf{b}_{47}^*) & \rho_5^{(D)}(\mathbf{q}_4, \Delta^* \mathbf{b}_{48}^*) \end{pmatrix}, \quad (2.1.48б)$$

$$\rho^{(D)}[3] = \begin{pmatrix} \rho_5^{(D)}(\mathbf{q}_5, \Delta^* \mathbf{b}_{51}^*) & \rho_3^{(D)}(\mathbf{q}_5, \Delta^* \mathbf{b}_{52}^*) & \rho_2^{(D)}(\mathbf{q}_5, \Delta^* \mathbf{b}_{53}^*) & \rho_8^{(D)}(\mathbf{q}_5, \Delta^* \mathbf{b}_{54}^*) \\ \rho_6^{(D)}(\mathbf{q}_6, \Delta^* \mathbf{b}_{61}^*) & \rho_4^{(D)}(\mathbf{q}_6, \Delta^* \mathbf{b}_{62}^*) & \rho_8^{(D)}(\mathbf{q}_6, \Delta^* \mathbf{b}_{63}^*) & \rho_2^{(D)}(\mathbf{q}_6, \Delta^* \mathbf{b}_{64}^*) \\ \rho_7^{(D)}(\mathbf{q}_7, \Delta^* \mathbf{b}_{71}^*) & \rho_8^{(D)}(\mathbf{q}_7, \Delta^* \mathbf{b}_{72}^*) & \rho_4^{(D)}(\mathbf{q}_7, \Delta^* \mathbf{b}_{73}^*) & \rho_3^{(D)}(\mathbf{q}_7, \Delta^* \mathbf{b}_{74}^*) \\ \rho_8^{(D)}(\mathbf{q}_8, \Delta^* \mathbf{b}_{81}^*) & \rho_7^{(D)}(\mathbf{q}_8, \Delta^* \mathbf{b}_{82}^*) & \rho_6^{(D)}(\mathbf{q}_8, \Delta^* \mathbf{b}_{83}^*) & \rho_5^{(D)}(\mathbf{q}_8, \Delta^* \mathbf{b}_{84}^*) \end{pmatrix}, \quad (2.1.48в)$$

$$\rho^{(D)}[4] = \begin{pmatrix} \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_5, \Delta^* \mathbf{b}_{55}^*) & \rho_7^{(D)}(\mathbf{q}_5, \Delta^* \mathbf{b}_{56}^*) & \rho_6^{(D)}(\mathbf{q}_5, \Delta^* \mathbf{b}_{57}^*) & \rho_4^{(D)}(\mathbf{q}_5, \Delta^* \mathbf{b}_{58}^*) \\ \rho_7^{(D)}(\mathbf{q}_6, \Delta^* \mathbf{b}_{65}^*) & \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_6, \Delta^* \mathbf{b}_{66}^*) & \rho_5^{(D)}(\mathbf{q}_6, \Delta^* \mathbf{b}_{67}^*) & \rho_3^{(D)}(\mathbf{q}_6, \Delta^* \mathbf{b}_{68}^*) \\ \rho_6^{(D)}(\mathbf{q}_7, \Delta^* \mathbf{b}_{75}^*) & \rho_5^{(D)}(\mathbf{q}_7, \Delta^* \mathbf{b}_{76}^*) & \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_7, \Delta^* \mathbf{b}_{77}^*) & \rho_2^{(D)}(\mathbf{q}_7, \Delta^* \mathbf{b}_{78}^*) \\ \rho_4^{(D)}(\mathbf{q}_8, \Delta^* \mathbf{b}_{85}^*) & \rho_3^{(D)}(\mathbf{q}_8, \Delta^* \mathbf{b}_{86}^*) & \rho_2^{(D)}(\mathbf{q}_8, \Delta^* \mathbf{b}_{87}^*) & \rho_1^{(D)}(\mathbf{q}_8, \Delta^* \mathbf{b}_{88}^*) \end{pmatrix}, \quad (2.1.48г)$$

Аналогічно, розв'язуючи рівняння:

$$m(\mathbf{r}_k) = \sum_{j=1}^8 \rho(\mathbf{q}_j) e^{i(\mathbf{q}_j \mathbf{r}_k)} \quad (2.1.49)$$

відносно амплітуд масових модуляційних функцій $\rho(\mathbf{q}_j) = \rho_j \quad (j=1,2,\dots,8)$,

отримаємо розв'язки:

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= \frac{m_{Ti} + m_O + m_O + m_O + m_{Vac} + m_{Vac} + m_{Vac} + m_{Ba}}{8} = \frac{m_{Ti} + 3m_O + m_{Ba}}{8}; \\
\rho_2 &= \frac{m_{Ti} - m_O + m_O + m_O - m_{Vac} - m_{Vac} + m_{Vac} - m_{Ba}}{8} = \frac{m_{Ti} + m_O - m_{Ba}}{8}; \\
\rho_3 &= \frac{m_{Ti} + m_O - m_O + m_O - m_{Vac} + m_{Vac} - m_{Vac} - m_{Ba}}{8} = \frac{m_{Ti} + m_O - m_{Ba}}{8}; \\
\rho_4 &= \frac{m_{Ti} + m_O + m_O - m_O + m_{Vac} - m_{Vac} - m_{Vac} - m_{Ba}}{8} = \frac{m_{Ti} + m_O - m_{Ba}}{8}; \\
\rho_5 &= \frac{m_{Ti} - m_O - m_O + m_O + m_{Vac} - m_{Vac} - m_{Vac} + m_{Ba}}{8} = \frac{m_{Ti} - m_O + m_{Ba}}{8}; \\
\rho_6 &= \frac{m_{Ti} - m_O + m_O - m_O - m_{Vac} + m_{Vac} - m_{Vac} + m_{Ba}}{8} = \frac{m_{Ti} - m_O + m_{Ba}}{8}; \\
\rho_7 &= \frac{m_{Ti} + m_O - m_O - m_O - m_{Vac} - m_{Vac} + m_{Vac} + m_{Ba}}{8} = \frac{m_{Ti} - m_O + m_{Ba}}{8}; \\
\rho_8 &= \frac{m_{Ti} - m_O - m_O - m_O + m_{Vac} + m_{Vac} + m_{Vac} - m_{Ba}}{8} = \frac{m_{Ti} - 3m_O - m_{Ba}}{8},
\end{aligned}
\tag{2.1.50}$$

де ρ_i – усереднена маса для примітивної комірки кристалу BaTiO_3 , $\rho_2 - \rho_8$ – компоненти, які відповідають різним модуляційним векторам.

Таким чином, побудова УДМ $\rho_j^{(D)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i, \Delta^* \mathbf{b}_{ij}^*)$ складного кристалу розмірності $(3s \times 3s)$, де s – кількість атомів в примітивній комірці, лежить в основі розрахунку динаміки ґратки, а її елементи залежать від силових постійних α_n .

2.2. Динаміка ґратки кристалів типу NaCl в надпросторовому підході

Серед сімейства кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою кристали типу NaCl (рис.1.2) – простий і очевидний приклад, який ілюструє наслідки $(3+1)$ –мірного опису єдиних кристалічних утворень АВ з правильною октаедричною координацією обох сортів атомів [19, 25, 22-37, 82]. Великі іони V^- утворюють щільну кубічну упаковку, в якій всі октаедричні пустоти заселені іонами A^+ . При цьому, тетраедричні пустоти є не заповненими. Так, наприклад, у структурі NaCl коефіцієнт упаковки $\eta = 52,3\%$, тобто близько половини об'єму комірки займають пустоти між атомами. Ґратку типу NaCl

з періодом $a = 5,64 \text{ \AA}$ можна розглядати як сукупність двох ГЦК ґраток, зміщених одна відносно іншої на $\frac{1}{2}$ просторової діагоналі кубу, причому кожна з них містить іони тільки одного знаку (рис.2.3).

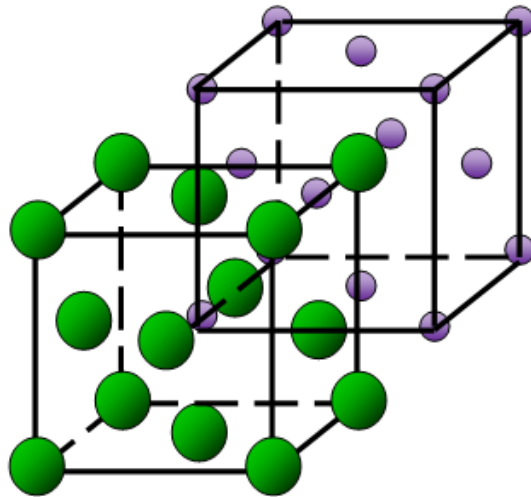


Рис. 2.3. Поєднання ГЦК-ґраток іонів Na^+ і Cl^- у структурі кристалу NaCl (● - іон Na^+ , ● - іон Cl^-).

На основі $(3+1)$ -мірного базису

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, 0, 0, -b/2); & a_1^* &= (2\pi/a, 0, 0, 0); \\ a_2 &= (0, a, 0, -b/2); & a_2^* &= (0, 2\pi/a, 0, 0); \\ a_3 &= (0, 0, a, -b/2); & a_3^* &= (0, 0, 2\pi/a, 0); \\ a_4 &= (0, 0, 0, b); & a_4^* &= (\pi/a, \pi/a, \pi/a, 2\pi/b), \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

і мотиву

$$\rho_1(\mathbf{r}, \tau) = \frac{m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}}}{2} \quad (2.2.2)$$

та модуляційної функції

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \tau) = \frac{m_{\text{Na}} - m_{\text{Cl}}}{2} \cos(\mathbf{q}_j \mathbf{r} + \mathbf{c}^* \tau), \quad (2.2.3)$$

запишемо рівняння руху для кристалів типу NaCl у вигляді:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\rho_0} \mathbf{D}_{\alpha\beta}^{(1)} - \omega^2 \mathbf{E} & -A\omega^2 \mathbf{E} \\ -A\omega^2 \mathbf{E} & \frac{1}{\rho_0} \mathbf{D}_{\alpha\beta}^{(2)} - \omega^2 \mathbf{E} \end{vmatrix} = 0, \quad (2.2.4)$$

де $\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{(1)} = \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{(2)} = \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ - закони дисперсії протокристалу,

$\mathbf{q} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ - вектор модуляції, $A\omega^2 \mathbf{E} = \frac{m_{Na} - m_{Cl}}{m_{Na} + m_{Cl}} \omega^2 \mathbf{E}$ - Фур'є-

компонента оператора дефекту мас, \mathbf{E} - одинична матриця розмірності (3×3) .

З іншого боку, визначник (2.2.4) можна переписати у вигляді добутку, виразивши ДМ $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ і $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ через матриці власних значень $\mathbf{\Omega}_i^2(\mathbf{k})$ і $\mathbf{\Omega}_i^2(\mathbf{k} - \mathbf{q})$, тобто

$$\prod_{i=1}^3 \begin{vmatrix} \frac{1}{\rho_0} \mathbf{\Omega}_i^2(\mathbf{k}) - \omega^2 \mathbf{E} & -A\omega^2 \mathbf{E} \\ -A\omega^2 \mathbf{E} & \frac{1}{\rho_0} \mathbf{\Omega}_i^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \omega^2 \mathbf{E} \end{vmatrix} = 0. \quad (2.2.5)$$

В цьому випадку розв'язки (2.2.5), що визначають власні значення кристалів типу NaCl, виражаються у вигляді комбінації власних значень протокристалу, зв'язаних між собою вектором модуляції \mathbf{q} [66].

Враховуючи ефективний розподіл зарядів, скалярні силові постійні повинні бути розділені на поздовжні та поперечні складові, які відображають виникнення поздовжньої складової електромагнітного поля [105]. Найбільш повно даний підхід розвинутий у роботах [90, 106, 107, 111-116, 122-127].

В іонних кристалах типу NaCl чергування зарядів співпадає із чергуванням мас, а тому може розглядатися на одному носії ґратки $\Psi(\mathbf{r}, \tau)$ (1.3.2).

Для високосиметричних напрямів зони Бриллюєна LO-TO розщеплення можна ввести за допомогою феноменологічного співвідношення Ліддена-Сакса-Теллера, яке приводить до розділення силових постійних на поздовжні (α_L) і поперечні (α_T) [37, 82, 90, 101, 102, 108]:

$$\alpha_{iL} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \alpha_{iT}, \quad (2.2.6)$$

де ε_0 , ε_∞ - статична та високочастотна динамічна діелектричні проникності, що задовольняють умові $\varepsilon_0 > \varepsilon_\infty$, оскільки статична діелектрична проникність ε_0 включає вклади “швидкої” (електронної) і “повільної” (граткової) підсистем, а високочастотна діелектрична проникність ε_∞ включає вклад тільки “швидкої” підсистеми. Тому із співвідношення (2.2.6), яке визначає відмінність між α_L і α_T , при врахуванні номера “сусідів” й характеру ефективного макроскопічного електромагнітного поля, яке діє на рух іонів як зовнішня сила і може поляризувати іони, збільшуючи їх дипольний момент, випливає, що $\alpha_L > \alpha_T$.

При моделюванні іонних кристалічних утворень у рівняння руху протокристалу в якості незалежних динамічних змінних входять зміщення іонів $\mathbf{u}_\alpha(n, m)$ і компоненти електричного макроскопічного поля кристалу $\mathbf{E}_\alpha(n, m)$. Застосуванням рівнянь Максвелла можна отримати кінцеві рівняння руху, які визначають власні коливання і залежатимуть тільки від зміщень $\mathbf{u}_\alpha(n, m)$. Феноменологічна теорія динаміки ґратки іонних кристалів [130] базується на виразі для потенціальної енергії виду:

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{nn', \\ m\beta}} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} nn' \\ m \end{pmatrix} u_\alpha(n, m) u_\beta(n', m) - \sum_{\substack{nn', \\ m\beta}} M_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} nn' \\ m \end{pmatrix} E_\alpha(n, m) u_\beta(n', m) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{nn', \\ m\beta}} P_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} nn' \\ m \end{pmatrix} E_\alpha(n, m) E_\beta(n', m), \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

де $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} nn' \\ m \end{pmatrix}$ - тензор силових постійних, який описує короткодійні сили разом із силами, пов'язаними з локальним полем; $M_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} nn' \\ m \end{pmatrix}$ - поперечний тензор ефективного заряду, що визначає значення α -ї компоненти дипольного моменту на вузлі (n, m) при одиничному зміщенні іона з вузла

(n', m) у напрямку β ; $P_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} n n' \\ m \end{pmatrix}$ - тензор електричної поляризованості, що визначає значення α -ї компоненти дипольного моменту на вузлі (n, m) при появі одиничного електричного поля, яке діє на іон у вузлі (n', m) у напрямку β .

В іонних кристалах коефіцієнтам $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} n n' \\ m \end{pmatrix}$, $M_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} n n' \\ m \end{pmatrix}$ і $P_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} n n' \\ m \end{pmatrix}$ притаманні деякі загальні властивості. Так, згідно [66, 130], коефіцієнти $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} n n' \\ m \end{pmatrix}$ і $P_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} n n' \\ m \end{pmatrix}$ симетричні відносно індексів (n, m) , (n', m) . Тоді із інваріантності сили, що діє на іон, і дипольного моменту відносно зміщення тіла як цілого, одержуємо

$$\begin{aligned} \sum_{n' j'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} n n' \\ j j' \end{pmatrix} &= 0, \\ \sum_{n' j'} M_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} n n' \\ j j' \end{pmatrix} &= 0. \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

Врахування іонної складової взаємодії дозволяє записати рівняння руху для протокристалу у виді:

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) A_{\alpha}^{b*} = \frac{1}{\rho_0} \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) A_{\alpha}^{b*}. \quad (2.2.9)$$

Тут ДМ $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ визначається співвідношенням виду:

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \mathbf{C}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \frac{4\pi}{v_a} \frac{1}{\sqrt{M_j M_{j'}}} \mathbf{Z}_{\alpha\beta}^+(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \mathbf{T}_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \mathbf{Z}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}), \quad (2.2.10)$$

де

$$\mathbf{Z}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \sum_j \mathbf{M}_{\alpha\beta}(j | j | \mathbf{k} - \mathbf{q}) \quad (2.2.11)$$

визначає залежний від $(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ тензор ефективного заряду іона (j) . У правій частині (2.2.10) перший доданок описує вклад короткодіючих сил, а другий – вклад електричного макроскопічного поля у кристалі.

В електростатичному наближенні $\left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{c}}{\omega} \gg 1\right)$ макроскопічне електричне поле кристалу чисто поздовжнє. Враховуючи, що

$$\mathbf{T}_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega) = \frac{\mathbf{1}_L(\hat{k})}{\varepsilon^0(\mathbf{k} - \mathbf{q})} + 0 \left(\left(\frac{\omega}{\mathbf{k}\mathbf{c}} \right)^2 \right), \quad (2.2.12)$$

де $\varepsilon^0(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ - діелектричний тензор; $\mathbf{1}_L(\hat{k})$ - поздовжній одиничний тензор, який визначається рівністю:

$$\mathbf{1}_{L\alpha\beta}(\hat{k}) = \hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta \quad (\hat{k} = k / |k|). \quad (2.2.13)$$

Враховуючи (2.2.12) і (2.2.13), ДМ $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ може бути записана у вигляді:

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \mathbf{C}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \frac{4\pi}{\nu_a \varepsilon^0(\mathbf{k} - \mathbf{q})} \mathbf{Z}_{\alpha\beta}^+(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \mathbf{1}_{L\alpha\beta}(\hat{k}) \mathbf{Z}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}), \quad (2.2.14)$$

Відомо [130], що довільний вектор можна єдиним способом розкласти на поздовжню і поперечну компоненти по відношенню до вектора \mathbf{k} за допомогою тензорів $\mathbf{1}_L(\hat{k})$ і $\mathbf{1}_T(\hat{k})$, причому

$$\mathbf{1}_L(\hat{k}) + \mathbf{1}_T(\hat{k}) = 1. \quad (2.2.15)$$

Розв'язок (2.2.9) із врахуванням (2.2.15) запишемо у вигляді:

$$\rho_0 \omega_{T1,2}^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \rho_0 \omega_T^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \quad (2.2.16)$$

і

$$\rho_0 \omega_L^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \rho_0 \omega_L^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \rho_0 \frac{4\pi(e^*(\mathbf{k} - \mathbf{q}))^2}{\nu \varepsilon_\infty^0(\mathbf{k} - \mathbf{q})}, \quad (2.2.17)$$

де $e^*(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ - характеристичний ефективний заряд.

Частота $\omega_L^2(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ приводить до флуктуацій дипольного моменту, що супроводжує взаємодію кристалу з електромагнітним випромінюванням. Тому L-мода, породжуючи поздовжнє макроскопічне електричне поле, яке, в свою чергу, впливає на це коливання і, тим самим, збільшує силову постійну, що визначає цю моду. Напроти, T-коливання в електростатичному наближенні не створює макроскопічних електричних полів.

Виходячи із (2.2.16) і (2.2.17), для точки $\Gamma(0,0,0)$ значення частот L - мод і T - мод визначаються співвідношеннями виду:

$$\omega_T^2(0) = 0; \quad \omega_L^2(0) = 0; \quad \omega_T^2(\Delta^*b^*) = \omega_T^2(0); \quad \omega_L^2(\Delta^*b^*) = \omega_T^2(0) \left(1 + \frac{4\pi(e_T^*)^2}{\nu_a \varepsilon(0)} \right), \quad (2.2.18)$$

які для кристалів типу NaCl є точними [109].

Співвідношення Ліддена-Сакса-Теллера (2.2.6) задає відмінності між силовими постійними α_{iL} і α_{iT} тільки для тих сусідніх атомів, які вносять вклад у коливання в точках типу $\Gamma(R)$ ПК ґратки, зокрема, $\alpha_1, \alpha_3, \dots, \alpha_{2n+1}$.

Таким чином, дисперсійні криві протокристалу можуть бути сформовані, виходячи із значень силових постійних α_{iT} і феноменологічного параметра $\Delta\varepsilon(k)$:

$$\Delta\varepsilon(k) = \begin{cases} \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}, & \text{у т. } \Gamma; \\ 1, & \text{у т. } X(R), \end{cases} \quad (2.2.19)$$

який описує вплив макроскопічного електричного поля. Для високосиметричних напрямів ЗБ проаналізовані дві модельні залежності:

$$\Delta\varepsilon(k) = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \sin^4(ka/2)} \quad (2.2.20)$$

та

$$\Delta\varepsilon(k) = \frac{\varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cos^2(ka/2)}{\varepsilon_\infty}, \quad (2.2.21)$$

які приводять до задовільного ходу поздовжньої дисперсійної вітки [37].

Врахування LO-TO розщеплення вздовж високосиметричних напрямів ЗБ дозволяє визначити функціональну залежність $\alpha_i^*(k)$. Так для напрямку $\Gamma-X$ така залежність описується співвідношенням виду:

$$\alpha_i^*(k_x) = \alpha_i + (\alpha_i^* - \alpha_i) \cos \frac{k_x a}{2}. \quad (2.2.22)$$

Це пояснюється тим, що повздовжні хвилі в точці X супроводжуються повздовжніми зміщеннями підґраток атомів із сумарним зарядом, рівним нулеві, тоді як для напрямку $\Gamma(R)-R'$ повздовжня хвиля супроводжується відносним антифазним зміщенням протилежно заряджених підґраток. Функціональна залежність (2.2.22) може бути вибрана для всіх силових постійних, які визначають величину ω_{LO}^2 у точці $\Gamma(R)$. На рис. 2.4 приведено фононний спектр кристалів типу NaCl, розрахований в концепції надпросторової симетрії із врахуванням LO-TO розщеплення вздовж високосиметричних напрямків ЗБ Γ -X та Γ -M (рис.2.5б).

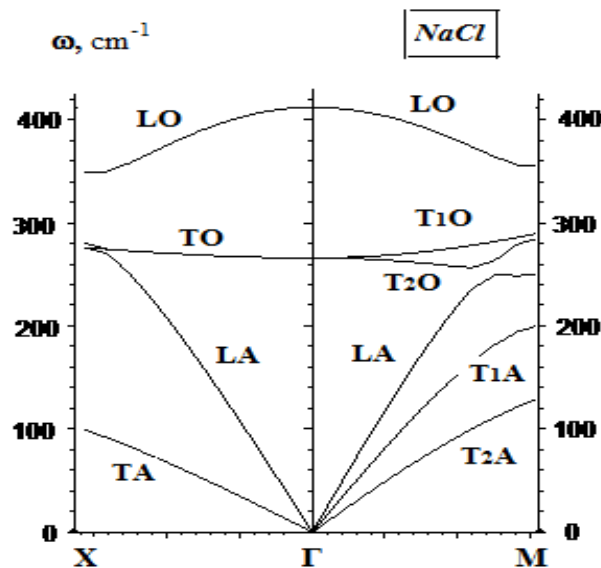


Рис. 2.4. Розраховані дисперсійні криві кристалу NaCl із врахуванням LO-TO розщеплення ($\alpha_1 = 35 \text{ Н/м}$, $\alpha_2 = 8.25 \text{ Н/м}$, $\alpha_3 = 2.25 \text{ Н/м}$, $\alpha_4 = 1.15 \text{ Н/м}$).

Таким чином, значення частот у високосиметричних точках ЗБ, в значній мірі, диференційовано залежать від взаємодії різних сусідів. Так, наприклад, у точці Γ на значення частот вплив виключно мають силові постійні взаємодії між атомами, розділеними відстанню $(2n-1)a$. В той же час, як на значення частот у точці $R/2 = (\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a)$ максимально впливають силові постійні, які описують взаємодію на відстанях $2na$. Цей факт свідчить про те, що у змішаних кристалах типів $(K, Na)Cl$ і $Na(Cl, Br)$ для коливань, локалізованих у точці $\Gamma(0,0,0)$, єдиною можливою є одномодова

поведінка, що визначається усередненим значенням $\rho_{\text{ком}}(\mathbf{r})$. Поведінка коливань, локалізованих в інших точках ЗБ може характеризуватися іншим характером концентраційної зміни.

Наявна періодичність на вектор $\mathbf{q} = \Delta^* \mathbf{b}^*$ приводить до еквівалентності точок \mathbf{M} і \mathbf{X} . ЗБ ПК ґратки дозволяє зменшити у два рази частину ЗБ приведену на рис. 2.5а.

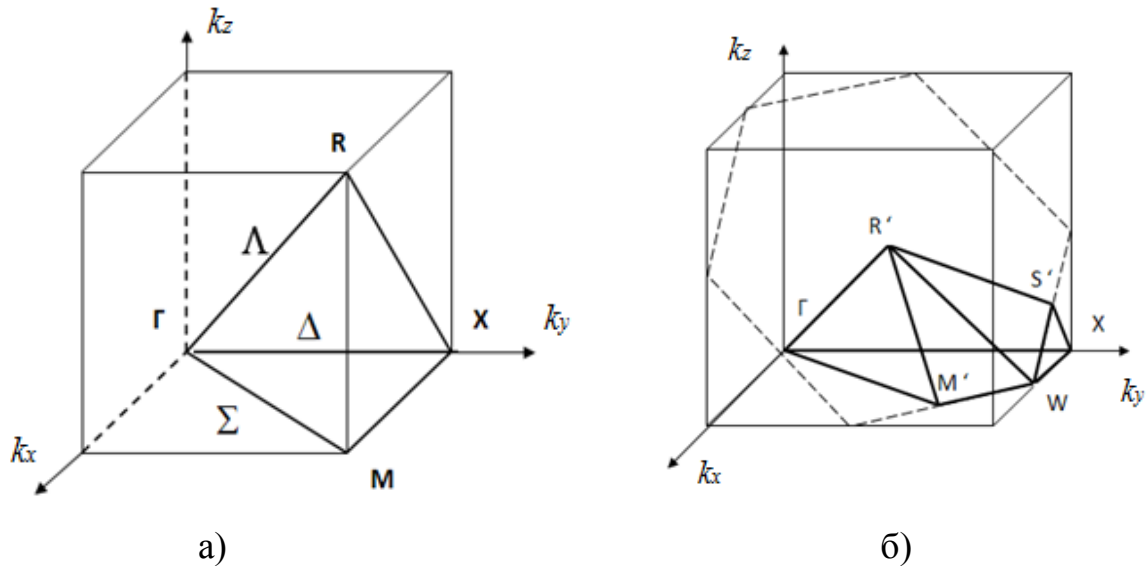


Рис. 2.5. ЗБ для ПК ґратки (а); для кристалів типу NaCl (б).

Граничним випадком розгляду динаміки ґратки кристалів типу NaCl є випадок, коли m_1 або $m_2 \rightarrow 0$, що відповідає ГЦК ґратці – кристалам типу Cu. Неважко впевнитись, що при цьому визначник (2.2.5) набуває дещо іншого вигляду:

$$\prod_{i=1}^3 \begin{vmatrix} \frac{1}{\rho_0} \Omega_i^2(\mathbf{k}) - \omega^2 \mathbf{E} & -\omega^2 \mathbf{E} \\ -\omega^2 \mathbf{E} & \frac{1}{\rho_0} \Omega_i^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \omega^2 \mathbf{E} \end{vmatrix} = 0. \quad (2.2.23)$$

Такий розгляд є продовженням переходу до складних кристалів дефектного типу з впорядкованими вакансіями, а перехід $m_2 \rightarrow 0$ пов'язаний з існуванням оптичної вітки з частотою $\omega_0^2 \rightarrow \infty$. Наявність такої віртуальної оптичної вітки і є умовою реалізації природних кристалів із структурою ГЦК типу, на відміну від ПК типу, де оптична вітка з такою тенденцією відсутня.

При дослідженні дисперсійних залежностей фононного спектру $\omega_j^2(\mathbf{k})$ у точці загального положення умова комутативності

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - s\mathbf{q}) \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - s'\mathbf{q}) = \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - s'\mathbf{q}) \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - s\mathbf{q}), \quad (2.2.24)$$

де $(s, s') = (0, \dots, s_m)$, $s_m \mathbf{q} = \mathbf{B}$, \mathbf{B} -вектор ґратки, не виконується. Тоді для протокристалу рівняння руху перепишемо у вигляді:

$$|\mathbf{D} - \omega^2 \mathbf{I} \times \mathbf{E}| = 0, \quad (2.2.25)$$

де \mathbf{I} і \mathbf{E} - одиничні матриці s -го s -го і 3-го порядку, \mathbf{D} - блочно-діагональна матриця порядку $3s$:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - 2\mathbf{q}) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - s\mathbf{q}) \end{pmatrix}. \quad (2.2.26)$$

Рівняння руху складних кристалів типу NaCl із врахуванням (2.2.25) і (2.2.26) має вид:

$$|\mathbf{D} - \omega^2 (\mathbf{A} \times \mathbf{E})| = 0, \quad (2.2.27)$$

де \mathbf{A} - циркулянт [19, 91, 146] оператора дефекту мас.

Приведення визначника (2.2.25) до задачі на власні значення дозволяє перейти до рівняння виду:

$$|\mathbf{D}' - \omega^2 (\mathbf{I}' \times \mathbf{E})| = 0, \quad (2.2.28)$$

де \mathbf{D}' – блочна матриця порядку $3s$, кожний блок розмірності (3×3) якої є суперпозицією ДМ $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q})$, ..., $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - s\mathbf{q})$; \mathbf{I}' – блочно-одинична матриця виду:

$$\mathbf{I}' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2.29)$$

де s' - число дисперсійних кривих фононного спектру складного кристалу, що співпадає з числом власних значень ДМ $\mathbf{D}'_{\alpha\beta}$.

Рівняння руху (2.2.4) кристалів типу NaCl у матричній формі має вид:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{D}_{\alpha\beta} - \omega^2 & -A\mathbf{D}_{\alpha\beta} \\ -A\mathbf{D}_{\alpha\beta} & [\mathbf{D}'_{\alpha\beta} + A\mathbf{D}_{\alpha\beta}] - (1 - A^2)\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (2.2.30)$$

$$\text{де } \mathbf{D}_{\alpha\beta} = \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), \mathbf{D}'_{\alpha\beta} = \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}), A = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}.$$

Структура визначника (2.2.25) включає в себе всі можливі модифікації для кристалів типу NaCl, включаючи кристали типу Cu з ГЦК ґраткою, шляхом варіювання величини A :

- при $A = 0$ реалізується структура протокристалу;
- при $0 < A < 1$ - структура NaCl;
- при $A = 1$ - ГЦК ґратка.

При граничному переході $\text{NaCl} \Rightarrow \text{ПК}$, що відповідає $A = 1$, $1 - A^2 = 0$. Тоді (2.2.30) набуває виду:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{D}_{\alpha\beta} - \omega^2 \mathbf{E} & -\mathbf{D}_{\alpha\beta} \\ -\mathbf{D}_{\alpha\beta} & \mathbf{D}'_{\alpha\beta} + \mathbf{D}_{\alpha\beta} \end{vmatrix} = 0. \quad (2.2.31)$$

Подібний опис дозволяє з допомогою неперервної зміни потенціалу дефекту мас досліджувати генезис фононного спектру кристалів, включаючи й граничні випадки.

Для чисельних розрахунків дисперсії фононів в кристалах типу NaCl зручно скористатися визначником, записаним у вигляді:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{D}_{\alpha\beta} - \omega^2 \mathbf{E} & -A'\mathbf{D}_{\alpha\beta} \\ -A'\mathbf{D}_{\alpha\beta} & \frac{\mathbf{D}'_{\alpha\beta} + A^2\mathbf{D}_{\alpha\beta}}{1 - A^2} - \omega^2 \mathbf{E} \end{vmatrix} = 0. \quad (2.2.32)$$

$$\text{де } A' = \frac{A^2}{1 - A^2}.$$

Для реперної точки $\Gamma(0,0,0)$ $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} = 0) = 0$ і тоді (2.2.31) набуває вигляду:

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 \mathbf{E} & -\mathbf{A}\mathbf{E} \\ -\mathbf{A}\mathbf{E} & \frac{\mathbf{D}'_{\alpha\beta}}{1-A^2} - \omega^2 \mathbf{E} \end{vmatrix} = 0. \quad (2.2.33)$$

Секулярне рівняння (2.2.33) визначає три акустичні частоти $\omega_{i_{ак}}(0) = 0$ і

оптичні частоти $\omega_{i_{опт}}(0) = \frac{\mathbf{D}'_{\alpha\beta}(0)}{1-A^2}$, причому при $A \Rightarrow 1$ $\omega_{i_{опт}}(0) \Rightarrow \infty$.

2.3. Динаміка ґратки кристалів типу $A_m B_n$ (структурний тип $AuCu_3$)

Структура кристалу $AuCu_3$ - стабільне кристалічне утворення з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою (рис.1.2). Базовою структурою кристалів типу $AuCu_3$ є одноатомна ГЦК ґратка, яку можна подати у вигляді сукупності чотирьох простих ґраток, вставлених одна в одну. У неупорядкованому твердому розчині типу $AuCu_3$ атоми Au рівномірно розподілені між чотирма простими ґратками по 25% атомів в кожній. При ідеальному впорядкуванні одна з простих ґраток повністю складається з атомів Au , а три інші – із атомів Cu .

У надпросторовому підході опис кристалів типу $AuCu_3$ реалізується, виходячи з базисів:

- прямого	- оберненого	
$\mathbf{a}_1 = (0, a, a, 0, -b/2, -b/2);$	$\mathbf{a}_1^* = (-\pi/a, \pi/a, \pi/a, 0, 0, 0);$	
$\mathbf{a}_2 = (a, 0, a, -b/2, 0, -b/2);$	$\mathbf{a}_2^* = (\pi/a, -\pi/a, \pi/a, 0, 0, 0);$	
$\mathbf{a}_3 = (a, a, 0, -b/2, -b/2, 0);$	$\mathbf{a}_3^* = (\pi/a, \pi/a, -\pi/a, 0, 0, 0);$	
$\mathbf{a}_4 = (0, 0, 0, b, 0, 0);$	$\mathbf{a}_4^* = (\pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0);$	
$\mathbf{a}_5 = (0, 0, 0, 0, b, 0);$	$\mathbf{a}_5^* = (0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0);$	
$\mathbf{a}_6 = (0, 0, 0, 0, 0, b);$	$\mathbf{a}_6^* = (0, 0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b);$	(2.3.1)

відповідно.

В межах ЗБ базової структури лінійні комбінації трьохвимірних компонент векторів \mathbf{a}_4^* , \mathbf{a}_5^* та \mathbf{a}_6^* (2.3.1) визначають повний набір векторів модуляції: (1.3.3)-(1.3.4) [119]. В межах однієї зірки надпросторовий підхід

без накладання додаткових умов дає узгодження амплітуд векторів модуляції.

Записавши повну систему рівнянь відносно амплітуд масових модуляційних функцій $\rho(\mathbf{q}_i) = \rho_i$, ($i = \overline{1, 4}$) [132,133], подібно до того, як було описано у попередньому параграфі, для кристалів типу AuCu_3 одержуємо такі розв'язки:

$$\rho_1 = \frac{m_{\text{Au}} + 3m_{\text{Cu}}}{4}; \quad \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4}. \quad (2.3.2)$$

Згідно (2.3.2) амплітуди, які відповідають зірці (1.4.3) є тотожними.

В цьому випадку структура матриці оператора дефекту мас має вид:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \frac{m_{\text{Au}} + 3m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} \\ \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} + 3m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} \\ \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} + 3m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} \\ \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} - m_{\text{Cu}}}{4} & \frac{m_{\text{Au}} + 3m_{\text{Cu}}}{4} \end{pmatrix}. \quad (2.3.3)$$

Розрахунок фононного спектру кристалів типу AuCu_3 у наближенні короткодійних силових постійних із врахуванням взаємодії атомів другої та четвертої координаційних груп приводить до розв'язання задачі на власні значення (2.1.22), де силова частина задається матрицею $\mathbf{D}^{\text{CL}}(\mathbf{k})$ (2.1.16), яка залежить від силових постійних $\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)}$, $\alpha_{\text{CuCu}}^{(2)}$, $\alpha_{\text{CuCu}}^{(4)}$, $\alpha_{\text{AuAu}}^{(4)}$.

У надпросторовому підході [25, 82] розв'язками секулярного рівняння (2.1.22) є квадрати частот фононів. Нагадаємо, матриця $\mathbf{D}_{\text{E}}^{\text{SP}}(\mathbf{k})$ у еквідистантному наближенні має блочно-діагональний вид [58]:

$$\mathbf{D}_{\text{E}}^{\text{SP}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1) & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{D}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_4) \end{pmatrix}, \quad (2.3.4)$$

де блоки $\mathbf{D}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ - ДМ базової структури, визначені у точках з векторами модуляції (1.3.3)-(1.3.4). За допомогою сукупності позиційних векторів \mathbf{r}_j в межах примітивної комірки, а також модуляційних векторів \mathbf{q}_i в межах ЗБ протокристалу кристалічної структури, отримуємо Фур'є-перетворення, яке, як відомо [69, 118], дозволяє діагоналізувати матрицю оператора дефекту мас \mathbf{M} (2.3.3), подібно до того, як було описано у попередньому параграфі.

Подіявши Фур'є-перетворенням \mathbf{F} , отриманим за допомогою позиційних векторів \mathbf{r}_j у межах примітивної комірки, а також модуляційних векторів \mathbf{q}_i в межах ЗБ протокристалу кристалічної структури, на ДМ $\mathbf{D}^{\text{cl}}(\mathbf{k})$, а саме,

$$\mathcal{D}(\mathbf{k}) = (\mathbf{F} \otimes \mathbf{E}) \mathbf{D}^{\text{cl}}(\mathbf{k}) (\mathbf{F}^{-1} \otimes \mathbf{E}), \quad (2.3.5)$$

отримуємо матрицю $\mathcal{D}(\mathbf{k})$, подібну матриці $\mathbf{D}^{\text{cl}}(\mathbf{k})$, \mathbf{E} - одинична матриця розмірності (3×3) .

Кристал AuCu_3 є прикладом бездефектної композиційно модульованої структури з ГЦК-граткою протокристалу. При переході між вузлами протокристалу спостерігаються зміни маси атома і його оточення, тобто зміни скалярної та тензорної величин, відповідно.

Для розуміння тензорної модуляції силових постійних розглянемо силовий окіл кожного з атомів примітивної комірки даної кристалічної структури.

На рис. 2.6 зображено композиційні особливості силового оточення атомів примітивної комірки – атому Au та атомів Cu. Як видно з рисунку, силові околиці нееквівалентних атомів Cu є різними і відрізняються розташуванням площин з атомами Au.

Силові характеристики околів атомів примітивної комірки приведені у таблиці 2.1. При переході від позиції атому Au до позиції атому Cu у четвертій координаційній сфері відбувається повна заміна силових постійних $\alpha_{\text{Au-Au}}^{(4)}$ на $\alpha_{\text{Cu-Cu}}^{(4)}$, а тому їх присутність у елементах ДМ $\mathbf{D}_N^{\text{sp}}(\mathbf{k})$

буде такою ж, як і мас у елементах матриці оператора дефекту маси \mathbf{M} . Силова характеристика околу атомів другої координаційної сфери змінюватиметься дещо складніше.

Як видно з рис. 2.6, атом Au оточений дванадцятьма атомами Cu, очевидно, у силовій характеристиці буде присутня тільки силова постійна $\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)}$, а атоми $\text{Cu}^{(1)}$, $\text{Cu}^{(2)}$, $\text{Cu}^{(3)}$ оточені вісьмома атомами Cu та чотирма атомами Au, які займають позиції у площинах xy , xz , yz , відповідно. Отже, в силових характеристиках $\mathbf{D}(\mathbf{r}_s | \mathbf{k})$ ($s = 2,4$) крім силових постійних $\alpha_{\text{CuCu}}^{(2)}$ будуть присутні ще й силові постійні $\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)}$.

Для аналізу зміни силової характеристики околу атомів необхідний покомпонентний запис співвідношення відносно амплітуд модуляції силових постійних $\alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ для кожної точки ЗБ, визначеної вектором модуляції \mathbf{q}_i ($i = \overline{1,4}$):

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_n | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum_{j=1}^4 \alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i) \exp\{i \mathbf{q}_j \mathbf{r}_n\}, \quad (2.3.6)$$

де $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_n | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ - компонента ДМ околу атома у вузлі $\mathbf{r}_n = \mathbf{r}(0,n)$, визначена у точці $(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ ЗБ.

Таблиця 2.1.

Силові характеристики околів атомів елементарної комірки кристалу AuCu_3 .

Атом	Силовая характеристика
Au	$\begin{pmatrix} 8\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} + 4\alpha_{\text{AuAu}}^{(4)} \sin^2 \frac{k_x a}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 4\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 4\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} \end{pmatrix}$

$\text{Cu}^{(1)}$	$\begin{pmatrix} 8\alpha_{\text{CuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} + 4\alpha_{\text{CuCu}}^{(4)} \sin^2 \frac{k_x a}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 4\alpha_{\text{CuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 4\alpha_{\text{CuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} \end{pmatrix}$
$\text{Cu}^{(2)}$	$\begin{pmatrix} 4(\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} + \alpha_{\text{CuCu}}^{(2)}) \sin^2 \frac{k_x a}{4} + 4\alpha_{\text{CuCu}}^{(4)} \sin^2 \frac{k_x a}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 4\alpha_{\text{CuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 4\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} \end{pmatrix}$
$\text{Cu}^{(3)}$	$\begin{pmatrix} 4(\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} + \alpha_{\text{CuCu}}^{(2)}) \sin^2 \frac{k_x a}{4} + 4\alpha_{\text{CuCu}}^{(4)} \sin^2 \frac{k_x a}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 4\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 4\alpha_{\text{CuCu}}^{(2)} \sin^2 \frac{k_x a}{4} \end{pmatrix}$

Розв'язки системи (2.3.6) – елементи ДМ нееквідистантного наближення $\mathbf{D}_N^{\text{SP}}(\mathbf{k})$:

$$\mathbf{D}_N^{\text{SP}}(\mathbf{k}) = (\mathbf{F} \otimes \mathbf{E}) \mathbf{D}^{\text{CL}}(\mathbf{k}) (\mathbf{F}^{-1} \otimes \mathbf{E}). \quad (2.3.7)$$

Як відмічалось вище, матриці $\mathbf{D}_N^{\text{SP}}(\mathbf{k})$ та $\mathbf{D}^{\text{CL}}(\mathbf{k})$ - подібні, а отже, при однакових силових постійних їх власні значення еквівалентні.

При переході “атом-атом” в межах координаційної сфери геометрія зв'язку залишається незмінною, а тому функціональною залежністю $\alpha_{\alpha\beta} = \alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ можна знехтувати, і тоді

$$\alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_n | \mathbf{q}_i) = \sum_{j=1}^4 \alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j | \mathbf{q}_i) \exp\{i \mathbf{q}_j \mathbf{r}_n\}. \quad (2.3.8)$$

Для прикладу визначимо елементи ДМ, виходячи з силових характеристик $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_n | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ атомів другої координаційної сфери згідно таблиці 2.3. Система рівнянь (2.3.8) відносно компонент амплітуд силових постійних $\alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j | (0,0,0)) = \alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j)$ при цьому має вид:

$$\begin{cases} 8\alpha_{AuCu}^{(2)} = \alpha_{xx}(\mathbf{q}_1) + \alpha_{xx}(\mathbf{q}_2) + \alpha_{xx}(\mathbf{q}_3) + \alpha_{xx}(\mathbf{q}_4); \\ 8\alpha_{CuCu}^{(2)} = \alpha_{xx}(\mathbf{q}_1) + \alpha_{xx}(\mathbf{q}_2) - \alpha_{xx}(\mathbf{q}_3) - \alpha_{xx}(\mathbf{q}_4); \\ 4(\alpha_{AuCu}^{(2)} + \alpha_{CuCu}^{(2)}) = \alpha_{xx}(\mathbf{q}_1) - \alpha_{xx}(\mathbf{q}_2) + \alpha_{xx}(\mathbf{q}_3) - \alpha_{xx}(\mathbf{q}_4); \\ 4(\alpha_{AuCu}^{(2)} - \alpha_{CuCu}^{(2)}) = \alpha_{xx}(\mathbf{q}_1) - \alpha_{xx}(\mathbf{q}_2) - \alpha_{xx}(\mathbf{q}_3) + \alpha_{xx}(\mathbf{q}_4). \end{cases} \quad (2.3.9)$$

Розв'язками (2.3.9) є:

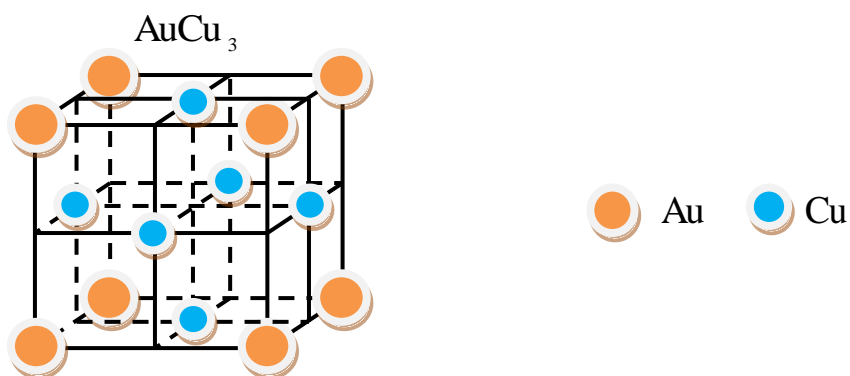
$$\begin{aligned} \alpha_{xx}(\mathbf{q}_1) &= 4(\alpha_{AuCu}^{(2)} + \alpha_{CuCu}^{(2)}); \alpha_{xx}(\mathbf{q}_2) = 0; \alpha_{xx}(\mathbf{q}_3) = 2(\alpha_{AuCu}^{(2)} - \alpha_{CuCu}^{(2)}); \\ \alpha_{xx}(\mathbf{q}_4) &= 2(\alpha_{AuCu}^{(2)} - \alpha_{CuCu}^{(2)}). \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

Прораховуючи подібним чином та сумуючи по кожній координаційній сфері, отримуємо всі елементи ДМ $\mathbf{D}_N^{\text{SP}}(\mathbf{k})$. Тип модуляції силових постійних, який вимагає покомпонентного запису співвідношення подібно до (2.3.6) і (2.3.8), називатимемо тензорним.

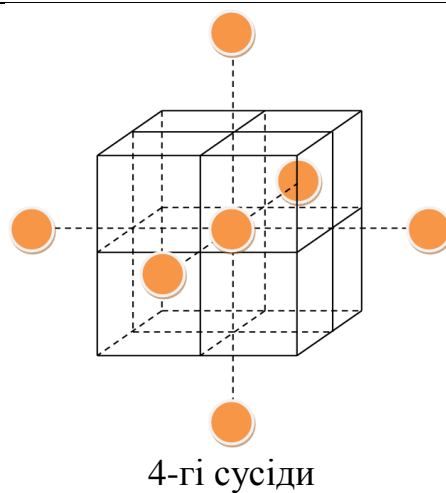
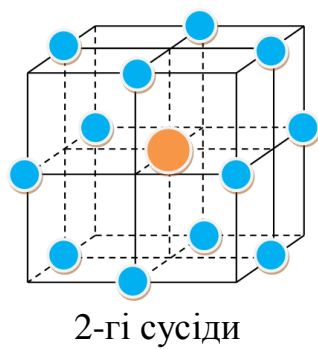
З метою порівняння проводились чисельні розрахунки законів дисперсії фононного спектру кристалів типу AuCu_3 у еквідистантному та нееквідистантному наближеннях. У високосиметричному напрямку ЗБ Г-Р спостерігалось нефізичне п'ятикратне виродження (рис. 2.7), яке при різних силових постійних у межах другої та четвертої координаційних сфер ($\alpha_{AuCu}^{(2)} \neq \alpha_{CuCu}^{(2)}, \alpha_{AuAu}^{(4)} \neq \alpha_{CuCu}^{(4)}$) знімається (рис. 2.8).

Узагальнюючи запис ДМ кристалів типу AuCu_3 у надпросторовому підході, відмітимо, що ДМ у нееквідистантному наближенні містить як діагональні, так і недіагональні елементи, які мають зв'язок із ДМ протокристалу $\mathbf{D}_{\mathbf{q}_i}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_j)$, визначеними у різних точках ЗБ:

$$\mathbf{D}_N^{\text{SP}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1) \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_2) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_2) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_2) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_2) \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_3) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_3) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_3) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_3) \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_4) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_4) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_4) & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_4) \end{pmatrix}. \quad (2.3.11)$$



- Оточення атомів Au



- Оточення атомів Cu

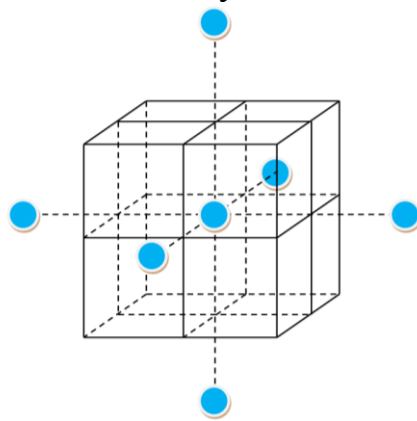
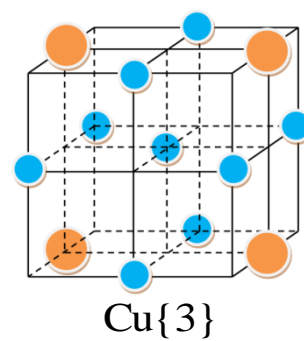
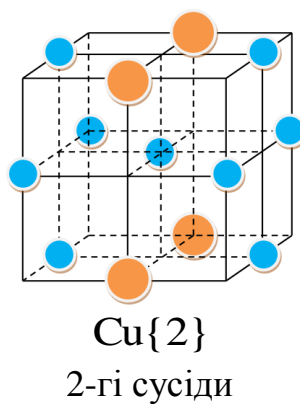
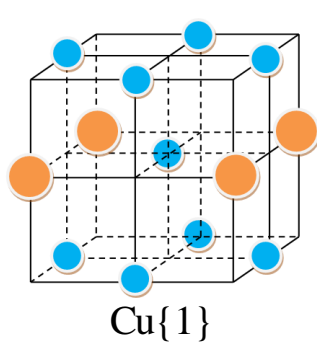


Рис. 2.6. Оточення атомів у кристалічній структурі AuCu_3 двома першими координаційними групами.

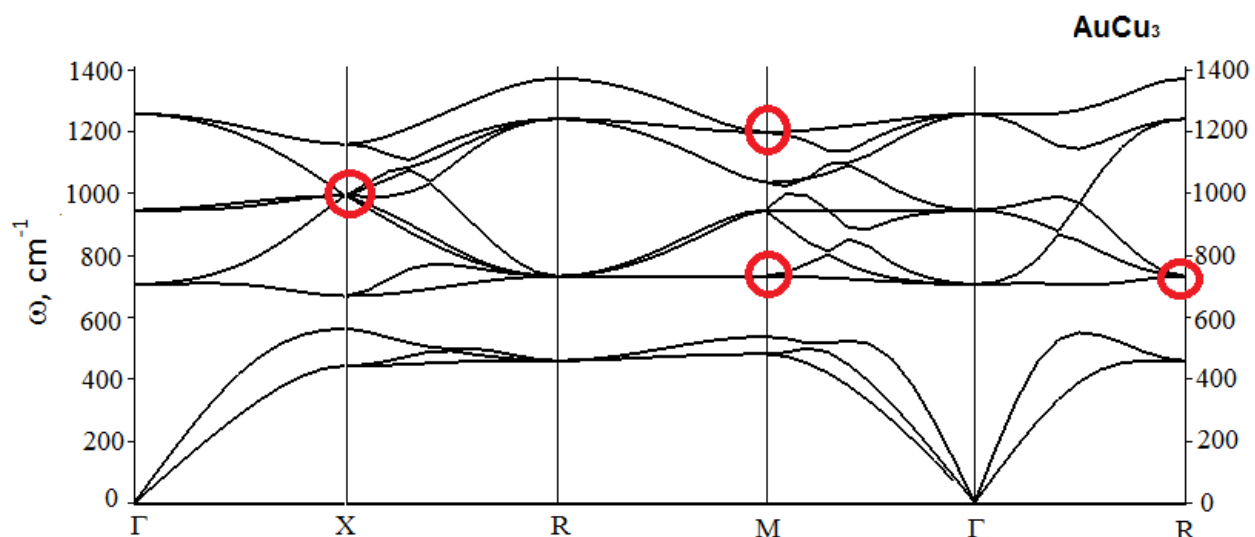


Рис. 2.7. Фононний спектр кристалу AuCu_3 в еквідистантному наближенні ($\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} = \alpha_{\text{CuCu}}^{(2)} = 100 \text{ Н/м}$, $\alpha_{\text{AuCu}}^{(4)} = \alpha_{\text{CuCu}}^{(4)} = 10 \text{ Н/м}$). Помітки на фононному спектрі вказують на наявність виродження фононних частот у високосиметричних точках ЗБ X, M, R.

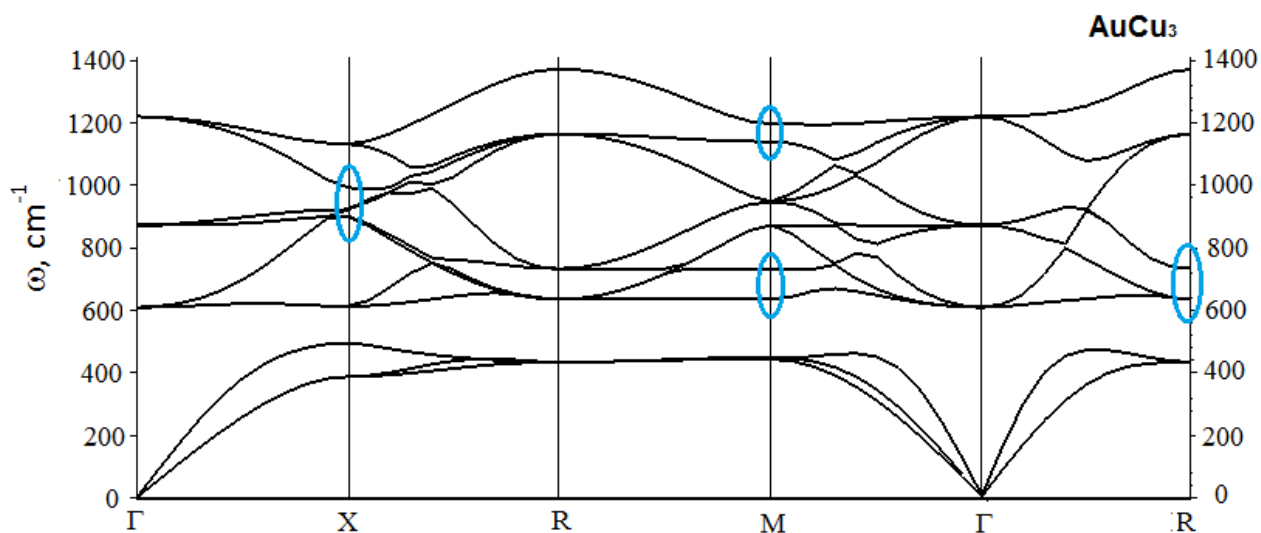


Рис. 2.8. Фононний спектр кристалу AuCu_3 в нееквідистантному наближенні ($\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} = 70 \text{ Н/м}$, $\alpha_{\text{CuCu}}^{(2)} = 100 \text{ Н/м}$, $\alpha_{\text{AuAu}}^{(4)} = 10 \text{ Н/м}$, $\alpha_{\text{CuCu}}^{(4)} = 15 \text{ Н/м}$). Помітки на фононному спектрі вказують на зняття виродження фононних частот у високосиметричних точках ЗБ X, M, R.

При $\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} \approx \alpha_{\text{CuCu}}^{(2)}$ та $\alpha_{\text{AuAu}}^{(4)} \approx \alpha_{\text{CuCu}}^{(4)}$ ДМ $\mathbf{D}_E^{\text{SP}}(\mathbf{k})$ в еквідистантному наближенні виступає граничним випадком ДМ $\mathbf{D}_N^{\text{SP}}(\mathbf{k})$ (2.3.11) в нееквідистантному наближенні. В разі рівності силових постійних взаємодії атомів другої ($\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} = \alpha_{\text{CuCu}}^{(2)}$) та четвертої ($\alpha_{\text{AuAu}}^{(4)} = \alpha_{\text{CuCu}}^{(4)}$) координаційної сфер, відповідно, модуляція силових постійних відсутня. Як випливає із (2.3.10), три розв'язки системи (2.3.9) із чотирьох будуть завжди дорівнювати нулеві, що, тим самим, приводить до занулення недіагональних блоків узагальненої ДМ $\mathbf{D}_N^{\text{SP}}(\mathbf{k})$.

Висновки до розділу 2

1. Сформульовані загальні симетрійні співвідношення, які накладаються узагальненою симетрією на динаміку ґратки модульованих кристалів. Проведено аналіз генезису фононних спектрів складних кубічних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ –надґраткою, який слідує з їх $(3+d)$ –мірного опису.
2. Наведено можливість врахування LO-TO розщеплення фононних віток кристалу NaCl, розглянуто випадок модифікації силових постійних та визначення функціональної залежності $\alpha_i^*(\mathbf{k})$ вздовж високосиметричних напрямів ЗБ.
3. Сформульоване еквідистантне наближення, в рамках якого всі атоми в рівноважних позиціях перебувають в універсальному силовому полі, силові константи якого залежні виключно від віддалі.
4. Запропоновано нееквідистантне наближення, яке в динаміці ґратки складних кристалів враховує модуляцію силових постійних між атомами різного сорту, які знаходяться на однаковій віддалі. Описана структура побудови УДМ складного кристалу як суперпозиції ДМ протокристалу, визначених у різних точках ЗБ базової структури, зв'язаних векторами модуляції.

5. Показано, що ототожненням силових постійних при описі взаємодії різних атомів забезпечує граничний перехід ДМ $\mathbf{D}_N^{SP}(\mathbf{k})$ у нееквідистантному наближенні до блочно-діагональної ДМ $\mathbf{D}_E^{SP}(\mathbf{k})$ в еквідистантному наближенні.
6. За результатами розрахунків динаміки ґратки кристалу AuCu_3 у високосиметричній точці R, показано, що нефізичне п'ятикратне виродження при еквідистантному наближенні у нееквідистантному наближенні, при різних силових постійних в межах другої ($\alpha_{\text{AuCu}}^{(2)} \neq \alpha_{\text{CuCu}}^{(2)}$) та четвертої ($\alpha_{\text{AuAu}}^{(4)} \neq \alpha_{\text{CuCu}}^{(4)}$) координаційних груп знімається (рис.2.7, 2.8).

РОЗДІЛ 3

ДИСПЕРСІЯ ФОНОНІВ У КРИСТАЛАХ ТИПУ BaTiO_3 (НАДПРОСТОРОВИЙ ПІДХІД)

У розділі приведено опис структури кристалів типу BaTiO_3 в концепції надпросторової симетрії та розрахунок динаміки ґратки в еквідистантному і нееквідистантному наближенні, наведена класифікація коливних мод, досліджена симетрія дисперсійних кривих по ЗБ. Приведені чисельні розрахунки дисперсії фононів в модельних структурах $\text{BaTi} \otimes \otimes \text{O}$ та $\text{BaTiOO} \otimes$ (\otimes – вакансія), проаналізовано особливості трансформації фононного спектру при переході з кубічної фази в тетрагональну фазу.

В наступній частині розділу приведено аналіз фононних спектрів для модельних кристалів структурного типу перовськіту з катіонними вакансіями типів $\text{A} \otimes \text{O}_3$ та $\otimes \text{BO}_3$, розрахованих шляхом модуляції масової і/або силової характеристик.

3.1. Перовськіти: деякі перспективи практичного застосування

Складні оксиди сімейства перовськіту (типу ABO_3) - клас сполук, які володіють унікальним набором фізичних і хімічних властивостей. Наявність у структурі катіонів з різною електронною будовою приводить до варіації електричних і магнітних властивостей перовськітів, що є проявом можливого отримання широкого спектру матеріалів від діелектриків (із сегнето-, п'єзо- і піроелектричними властивостями), іонних і електронних провідників (n - і p -типу) до високотемпературних надпровідників, феромагнетиків і сполук з надзвичайно великим магнетоопором. Зміщення катіонів в октаедричних пустотах перовськітної структури супроводжується виникненням сегнетоелектричних, сегнетоеластичних і феромагнітних властивостей. Толерантність структури перовськіту до заміщень в катіонній і аніонній підґратках дозволяє гнучко налаштовувати функціональні властивості матеріалів, важливих у практичному застосуванні.

За останні роки перовскіт зарекомендував себе в якості багатообіцяючого матеріалу для виготовлення сонячних батарей. У сфері сонячної енергетики він користується особливою увагою, оскільки вартість його виготовлення більш низька, але при цьому він більш гнучкий і довговічний в порівнянні з традиційним кремнієм. Спочатку головним недоліком фотоелементів, створених на основі цього матеріалу, був низький ККД переробки сонячних променів в електроенергію. Але вченим вдалося поліпшити ефективність перовскітних фотоелементів до 25% [147] всього за сім років, зробивши багатошарові сонячні елементи більш ефективними.

Зовсім недавно стало відомо, що і з точки зору нанофотоніки [148] перовскіт представляє чималий інтерес. Наноструктури на основі перовскітів є дешевими у виробництві, в них високі значення показника заломлення, що дозволяє локалізувати світло і керувати ним на наномасштабі.

Із сукупності сполук сімейства перовскітів у фотовольтаїці [149] найбільшого застосування знайшли гібридні орґано-неорґанічні перовскітні матеріали, в кристалічній ґратці яких катіон лужного металу заміщений на катіон орґано-амонієвої основи. Ці гібридні матеріали мають формулу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) (рис.3.1).

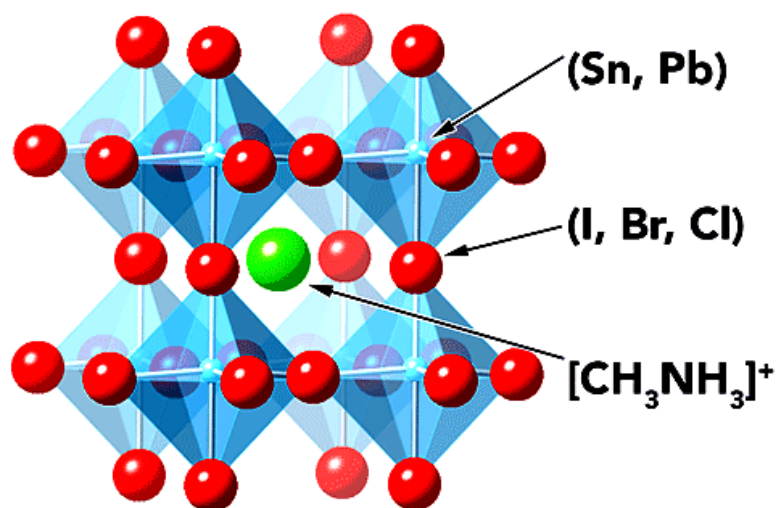


Рис.3.1. Структура $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ [150].

Кубічну структуру перовськіту має тільки високотемпературна фаза цих сполук. При пониженні температури кубічна фаза змінюється тетрагональною фазою (рис.3.2). При цьому проходить збільшення орієнтаційного порядку полярних органічних катіонів. Пониження симетрії ґратки супроводжується поворотом октаедрів та їх спотворенням. Зауважимо, що температура ФП $T_C = 54-55\text{ }^\circ\text{C}$ трийодид метиламоній свинцю $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ із кубічної в тетрагональну структуру знаходиться в робочій області температур перовськітного сонячного елемента [150].

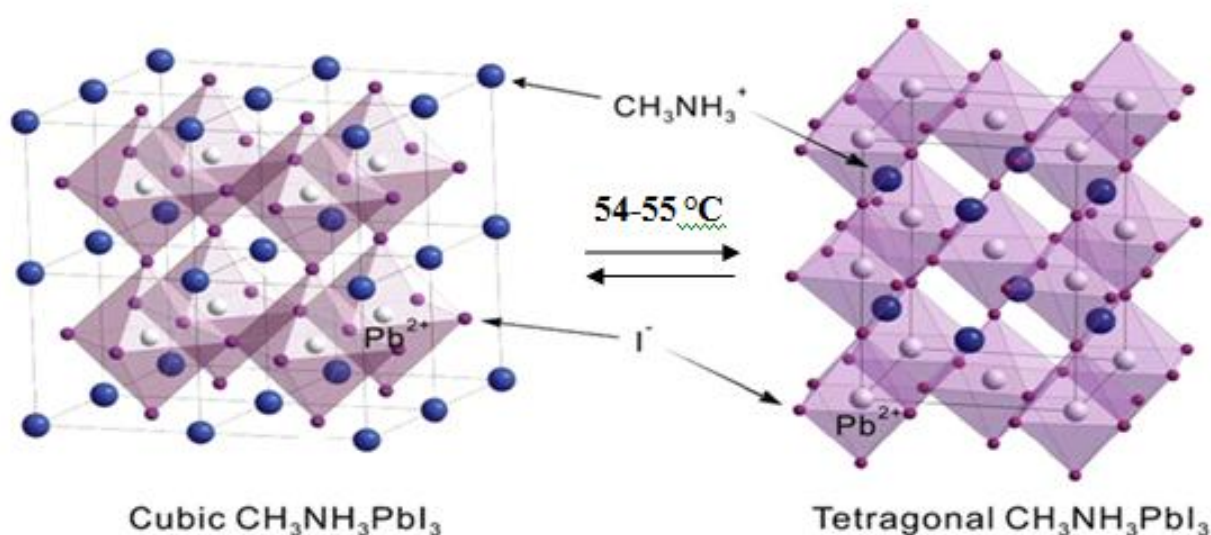


Рис.3.2. Фазовий перехід $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ з кубічної в тетрагональну структуру[151].

Слід зауважити, що на сьогодні існують також змішані перовськіти, наприклад, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ із значно кращими характеристиками в плані перенесення носіїв заряду.

В цих органо-неорганічних гібридних перовськітних сполуках переваги неорганічного каркасу, включаючи його високу ступінь структурного порядку і термічну стабільність, можуть бути об'єднані із характеристиками органічних матеріалів, такими як функціональна універсальність, механічна гнучкість, низька вартість виробництва.

Широке застосування в техніці належить також перовськітним твердим розчинам (ТР). Наприклад, ТР титанату барію-стронцію $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ володіють сегнетоелектричними властивостями при кімнатній температурі, що уможливорює конструювати керовані мікроелектронні пристрої на їх основі. Останні характеризуються низькими діелектричними втратами, низьким струмом витоку, відсутністю проблем старіння матеріалу. Серед ТР титанату барію склад $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ відрізняється найменшим розмиттям фазового переходу (ФП), що робить його найбільш зручним матеріалом для промислового виробництва конденсаторів інтегральних мікросхем та іншої мікро- і наносистемної техніки. Високий коефіцієнт заломлення і можливість ефективного впливу на оптичні і діелектричні властивості тонких плівок $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ шляхом планарного перемикавання дозволяють використовувати цей матеріал для розробки активних хвилеводів, електрооптичних модуляторів, включаючи фотонно-кристалічні. З допомогою зовнішнього електричного поля легко здійснюється керування поляризацією діелектрика, що, в свою чергу, дозволяє керувати діелектричною проникністю [152]. Отже, плівки складу $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ можуть бути використані в сучасних оптичних інтегральних схемах для маршрутизації інформаційних потоків.

3.2. Динаміка ґратки кристалів типу BaTiO_3 в концепції надпросторової симетрії


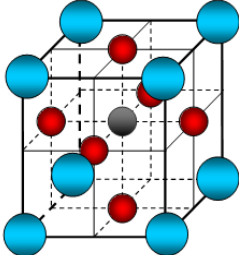



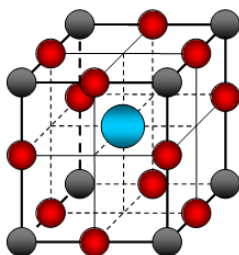


Важливою групою сегнетоелектриків є сімейство перовськіту із загальною формулою ABO_3 , де А - одно- або двохвалентний метал, В – чотирьох- або п'ятивалентний метал (рис.1.3). Ідеальна структура перовськіту є кубічною з атомами А у вершинах кубу, атомом В в центрі кубу і атомами кисню О в центрах граней. З іншого боку, цю структуру можна розглядати як таку, яка складається з октаедрів BO_6 , що утворюють ПК ґратку і з'єднані між собою через атоми кисню, причому пустоти між октаедрами займають атоми А.

Структура кристалу BaTiO_3 відноситься до безпараметричних структур іонних кристалів з двома катіонами, положення іонів в якій повністю задається величиною параметра примітивної кубічної ґратки a_0 . Для координат іонів використовується один із можливих варіантів вибору початку координат (табл. 3.1).

Таблиця 3.1.

Варіанти вибору початку координат для структури кубічного кристалу

BaTiO_3

Варіант	Іон	Тип положення та координати іона	Структура
I	Ba 	1(b) (a, a, a)	
	Ti 	1(a) $(0, 0, 0)$	
	O 	3(c) $(a, 0, 0)$	
II	Ba 	1(b) (a, a, a)	
	Ti 	1(a) $(0, 0, 0)$	
	O 	3(c) $(a, 0, 0)$	

Сегнетоелектрики-напівпровідники типу BaTiO_3 характеризуються відсутністю центру симетрії примітивної ґратки і мають підґратку, катіони якої можуть зміщуватися відносно аніонного оточення. Нерівнозначність зв'язків $\text{Me}-\text{O}$ ($\text{Ba}-\text{O}$ та $\text{Ti}-\text{O}$) пов'язана з особливостями електронної будови барію і титану та поляризаційними характеристиками іонів [153,154]. Так, іон барію характеризується більшим іонним радіусом, ніж іон титану ($R_{\text{Ba}^{2+}} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), більшою поляризованістю ($2,008 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$), а також слабким силовим полем ($Z_e/r^2 = 0,97$). Все це не спричиняє сильної поляризаційної дії на зв'язок $\text{Ti}-\text{O}$ (рис.3.3).

На відміну, сильне силове поле титану ($Z_e/r^2 = 3,45$) спричиняє значну силову поляризаційну дію на зв'язок Ba – O, підсилюючи, тим самим, його іонний характер, і, навпроти, зменшуючи іонний характер зв'язку Ti – O. При температурі вищій 120 °C іони титану розміщені в центрі кисневих октаедрів, утворюючи кубічну кристалічну ґратку BaTiO₃ (просторова група O_h¹ – Pm3m), в якій зв'язки Ti – O рівномірно розподілені між шістьма іонами кисню, які оточують іон титану (рис.3.4 а).

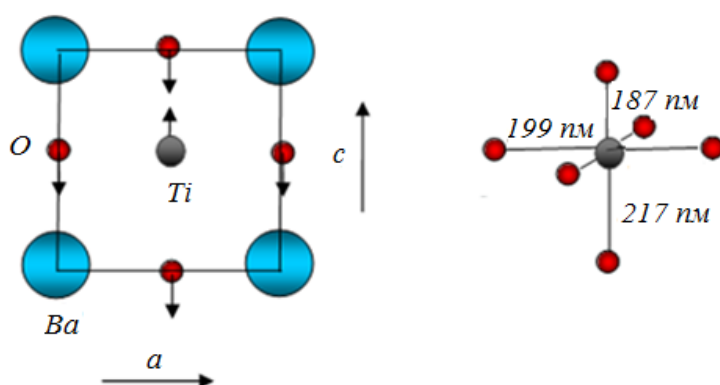
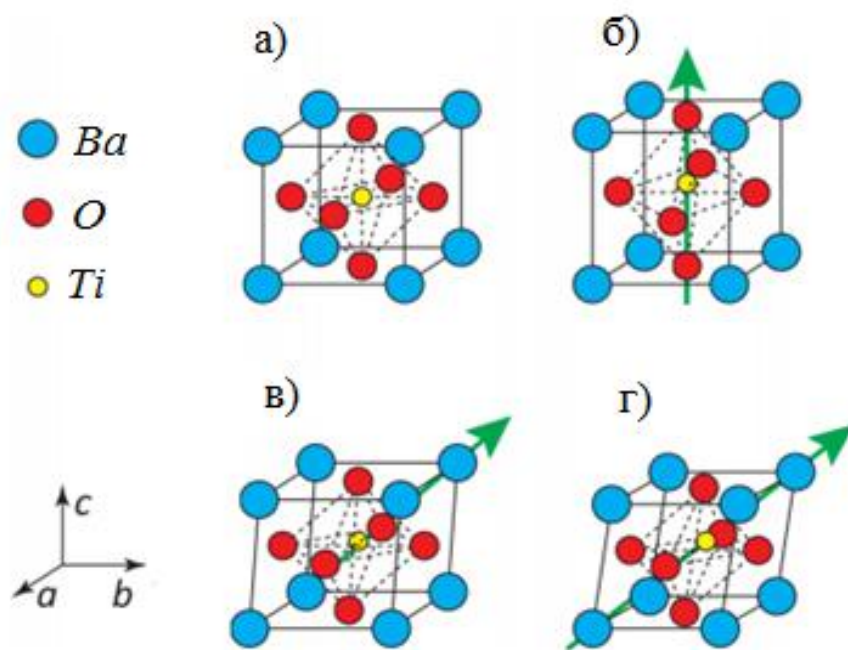


Рис. 3.3. Стереограма оточення іону Ti⁴⁺ іонами оксигену O²⁻.



3.4. Структура кристалу BaTiO₃: елементарна комірка в кубічній фазі (а), тетрагональній фазі (б), орторомбічній фазі (в) і тригональній фазі (г).

У процесі охолодження в результаті фазового переходу проходить нерівноцінний взаємно некомпенсований перерозподіл зв'язків $\text{Ti}-\text{O}$, з яких чотири зв'язки у площині (xy) мають довжину 199 nm , а два зв'язки вздовж полярної осі 187 nm і 217 nm , відповідно, що обумовлює тетрагональну деформацію кубічного кристалу BaTiO_3 (рис.3.4 б).

В інтервалі температур $-90^\circ\text{C} \div -5^\circ\text{C}$ іон титану зміщується у напрямі (110) вихідної кубічної комірки з утворенням орторомбічної фази (рис.3.4 в). В результаті цього у октаедрі TiO_6 виникають два видовжені (218,2 nm), два укорочені (181,5 nm) і два не змінні (200,9 nm) зв'язки $\text{Ti}-\text{O}$.

При температурах нижчих -90°C кристал BaTiO_3 переходить у тригональну фазу [94, 155]. Примітивна комірка утворена розтягом кубу вздовж просторової діагоналі (111) (рис.3.4 г).

З міркувань симетрії зміщення іонів можливі вздовж осей 4-го, 2-го і 3-го порядків, що, тим самим, приводить до спотворень симетричності октаедрів VO_6 . Серед зв'язків типу $\text{Ti}-\text{O}$, як відмічалось вище, виокремлюються зв'язки різної довжини ($\text{Ti}-\text{O}_I$) і ($\text{Ti}-\text{O}_{II}$), а це приводить до появи дипольного моменту (рис.3.3) і є принциповими структурними ознаками сегнетоелектрика. Зауважимо, що кристалічні утворення з ідеальною структурою BaTiO_3 сегнетоелектричними властивостями не володіють. У всіх низькосиметричних сегнетоелектричних фазах дипольний момент напрямлений до одного, двох або трьох іонів кисню у тетрагональній, орторомбічній або тригональній комірках, відповідно.

Більшість кристалів типу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою мають переважно іонний характер зв'язку і закономірності їх будови визначаються загальними принципами будови іонних кристалів [155]. Це зумовлено, в першу чергу, дією в іонній ґратці між катіонами та аніонами сильних електростатичних сил, під дією яких іони різного знаку намагаються максимально наблизитися один до одного. Гранична межа наближення іонів

визначається близькодійними силами відштовхування, взаємодією електронних оболонок. Зазвичай вважається, що в іонних кристалах основні взаємодії у ґратці носять центральний характер.

Згідно загальних емпіричних правил, сформульованих Полінгом [155], структура іонних кристалів визначається числом його структурних одиниць (іонами, групою атомів, комплексним іоном) та відношенням їх розмірів і поляризаційними властивостями. У стійкій іонній структурі кожний іон оточений іонами протилежного знаку, причому електростатичний заряд іона повинен бути урівноваженим зарядами ближніх сусідніх іонів. Оскільки сила зв'язку катіона з аніоном (F_{Ba-O} , F_{Ti-O}) визначається відношенням валентності катіона (ν_{Ba} , ν_{Ti}) до його координаційного числа (Z_{Ba} , Z_{Ti}), то для кристалу $BaTiO_3$ характерно, що $F_{Ti-O}/F_{Ba-O} = 4$.

Характерною особливістю сегнетоелектричних кристалів типу $BaTiO_3$ є наявність спонтанної поляризації і електричного поля всередині кристалічної ґратки. Виникнення спонтанної поляризації в складних оксидах металів, як відомо [156], можливе в декількох випадках, зокрема, якщо:

- кубічна примітивна ґратка у високосиметричній фазі характеризується наявністю катіонів малого радіусу у великих пустотах;
- іони катіонних підґраток А і В є високополяризованими і високозарядними, а їх радіуси є меншими від розмірів пустот, які вони займають;
- в склад оксидів металів входять ян-телеровські катіони (в октаедричних позиціях два зв'язки відрізняються за довжиною від решти чотирьох [155]).

Розрахунок закону дисперсії фонованого спектру кристалу $BaTiO_3$ в наближенні короткодійних силових постійних зводиться до задачі на власні значення УДМ $D^{cl}(\mathbf{k})$ (2.1.16) розмірності (15×15) , що залежить від силових постійних: $\alpha_1(\alpha_1^{Ti-O1}, \alpha_1^{Ti-O2}, \alpha_1^{Ti-O3})$, $\alpha_2(\alpha_2^{Ba-O1}, \alpha_2^{Ba-O2}, \alpha_2^{Ba-O3}, \alpha_2^{O1-O2}, \alpha_2^{O1-O3}, \alpha_2^{O2-O3})$, $\alpha_3(\alpha_3^{Ti-Ba})$.

Як зазначалося вище, у надпросторовому підході [25, 82] квадрати частот фононів є розв'язками рівняння руху (2.1.22), а матриця оператора дефекту маси \mathbf{M} для має вид:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & C & C & C & A & B & B & B \\ C & 1 & C & C & B & A & B & B \\ C & C & 1 & C & B & B & A & B \\ C & C & C & 1 & B & B & B & A \\ A & B & B & B & 1 & C & C & C \\ B & A & B & B & C & 1 & C & C \\ B & B & A & B & C & C & 1 & C \\ B & B & B & A & C & C & C & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.2.1)$$

де $\begin{pmatrix} 1 & C & C & C \\ C & 1 & C & C \\ C & C & 1 & C \\ C & C & C & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} A & B & B & B \\ B & A & B & B \\ B & B & A & B \\ B & B & B & A \end{pmatrix}$ - циркулянти потенціалу дефекту мас

[19, 91], A, B, C - Фур'є-компоненти, визначені виразами (1.3.13), відповідно.

Поділявши Фур'є-перетворенням на ДМ $\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{\text{CL}}(\mathbf{k})$, одержимо матрицю подібності $\mathcal{D}_{\alpha\phi}^{\text{pod}}(\mathbf{k})$ (2.3.5), блоки якої, матриці розмірності (3×3) , для кристалу BaTiO_3 наведені у додатку А.

Матриці силового оточення атомів для високосиметричних напрямів ЗБ наведені додатку Б. Враховуючи модуляцію силових постійних, при переходах від одного атому до іншого відбувається заміна силових постійних у другій координаційній групі. Їх присутність у відповідному місці ДМ така ж, як і масових характеристик у елементах матриці оператора дефекту мас (3.2.1).

Зміна силової характеристики околу є дещо складніше. На рис. 3.5 зображено оточення атомів найближчими сусідніми атомами перших трьох координаційних груп. Так, атом Ti оточений шістьма атомами кисню (вздовж напрямку Ox - з двома атомами $O1$, вздовж напрямку Oy - з двома атомами $O2$ і вздовж напрямку Oz - з двома атомами $O3$) і вісьмома

атомами барію у третій координаційній сфері. Тому у матриці околу титану присутні тільки силові постійні α_1 і α_3 (для еквідистантного наближення) або $\alpha_1^{Ti-O1}, \alpha_1^{Ti-O2}, \alpha_1^{Ti-O3}$ і α_3 (для нееквідистантного наближення). Найближчими сусідніми атомами для атому Ва є дванадцять атомів кисню у другій координаційній групі і вісім атомів титану у третій координаційній групі. У площині (xy) атом Ва оточений чотирма атомами кисню O3, у площині (xz)- чотирма атомами кисню O2 і у площині (yz) - чотирма атомами кисню O1. В силові характеристики $\mathbf{D}(\mathbf{r}_5 | \mathbf{k})$ будуть входити силові постійні $\alpha_{21} = \alpha_2^{Ba-O}$ або $\alpha_{22} = \alpha_2^{O-O}$ і α_3 , в залежності від розміщення атомів кисню.

Таким чином, зміна силової характеристики оточення атомів вимагає запису для кожної компоненти, визначеної у точці $(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ ЗБ, ДМ околу атома $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_l | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ у вузлі $\mathbf{r}_l = \mathbf{r}(o, l)$ співвідношення виду:

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_l | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum_{j=1}^8 \Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i) \exp\{i \mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}_l\} \quad (3.2.2)$$

відносно амплітуд модуляції силових постійних $\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ для кожної точки ЗБ, визначеної модуляційним вектором \mathbf{q}_j ($j = \overline{1,8}$). Функціональну залежність від \mathbf{k} в (3.2.2), як було вказано вище, можна опустити.

Для кристалів типу BaTiO_3 УДМ $\mathbf{D}^{\text{SP}}(\mathbf{k})$, одержана надпросторовому підході, в нееквідистантному наближенні має вигляд:

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{\text{SP}}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_5}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_6}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_7}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_8}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)} \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_2)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_2)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_6}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_2)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_7}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_2)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_8}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_2)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_2)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_2)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_5}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_2)} \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_3)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_6}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_3)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_3)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_8}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_3)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_7}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_3)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_3)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_5}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_3)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_3)} \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_4)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_7}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_4)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_8}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_4)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_4)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_6}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_4)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_5}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_4)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_4)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_4)} \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_5}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_5)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_8}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_5)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_7}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_5)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_6}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_5)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_5)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_5)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_5)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_5)} \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_6}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_6)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_6)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_6)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_5}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_6)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_6)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_6)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_8}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_6)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_7}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_6)} \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_7}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_7)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_7)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_5}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_7)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_7)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_7)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_8}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_7)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_7)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_6}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_7)} \\ \mathbf{D}_{\mathbf{q}_8}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_8)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_5}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_8)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_4}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_8)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_3}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_8)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_2}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_8)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_7}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_8)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_6}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_8)} & \mathbf{D}_{\mathbf{q}_1}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_8)} \end{pmatrix}, \quad (3.2.3)$$

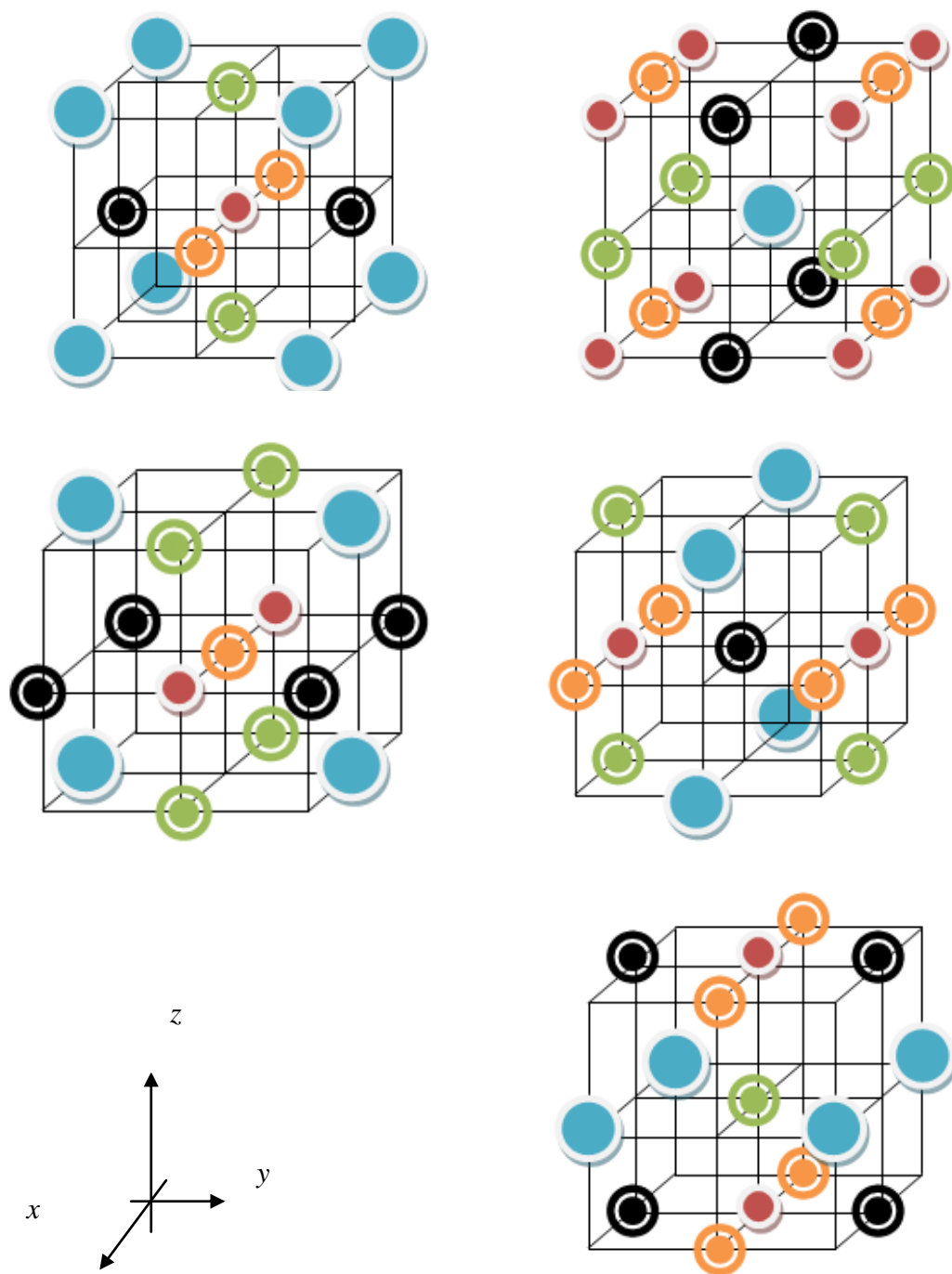


Рис. 3.5. Оточення атомів у кристалі BaTiO_3 трьома першими координаційними групами



де блоки $\mathbf{D}_{\mathbf{q}_i}^{(\mathbf{k}+\mathbf{q}_j)}$ утворені Фур'є-перетворенням з елементів ДМ околів атомів (рис.3.5) елементарної комірки у точках \mathbf{q}_i ($j = \overline{1,8}$) ЗБ, відповідно.

Наочно чисельну структуру УДМ для високосиметричних напрямів ЗБ кристалів типу BaTiO_3 зручно зображати за допомогою матричного браузера математичної системи *Maple* (рис.3.6). Квадратику співставляється елемент УДМ: чорній гаммі відповідає числове значення матричних елементів, білій – нульовий елемент.

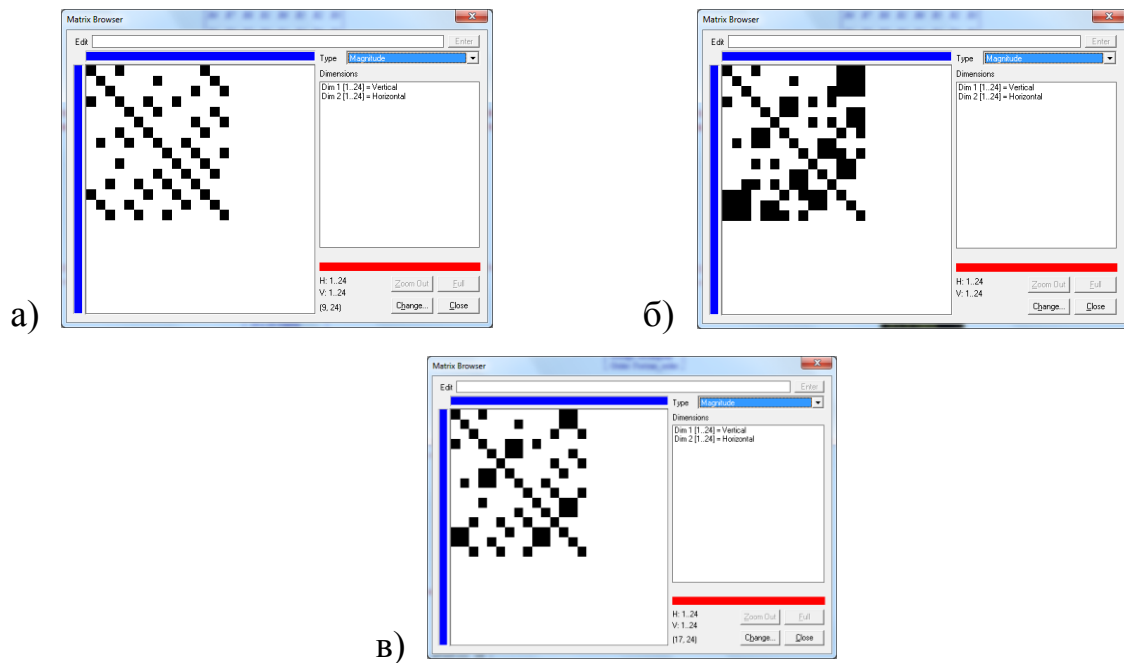


Рис. 3.6. Структура УДМ кристалу BaTiO_3 ($\alpha_1 = 125$ Н/м, $\alpha_{21} = 40$ Н/м, $\alpha_{22} = 60$ Н/м, $\alpha_3 = 5$ Н/м): а) в одиницях $\mathbf{k}(1,0,0)$ в одиницях π/a ; б) в одиницях $\mathbf{k}(1,1,1)$ в одиницях π/a ; в) в одиницях $\mathbf{k}(1,1,0)$ в одиницях π/a .

Згідно розробленої процедури розраховані модельні фононні спектри складних кубічних кристалів типу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ –надграткою у нееквідистантному наближенні (рис.3.7-3.10). На рис.3.7 приведено аналіз симетрії віток фононного спектру для високосиметричного напрямку ЗБ Γ -Х, де в дужках вказана кратність виродження фононних частот.

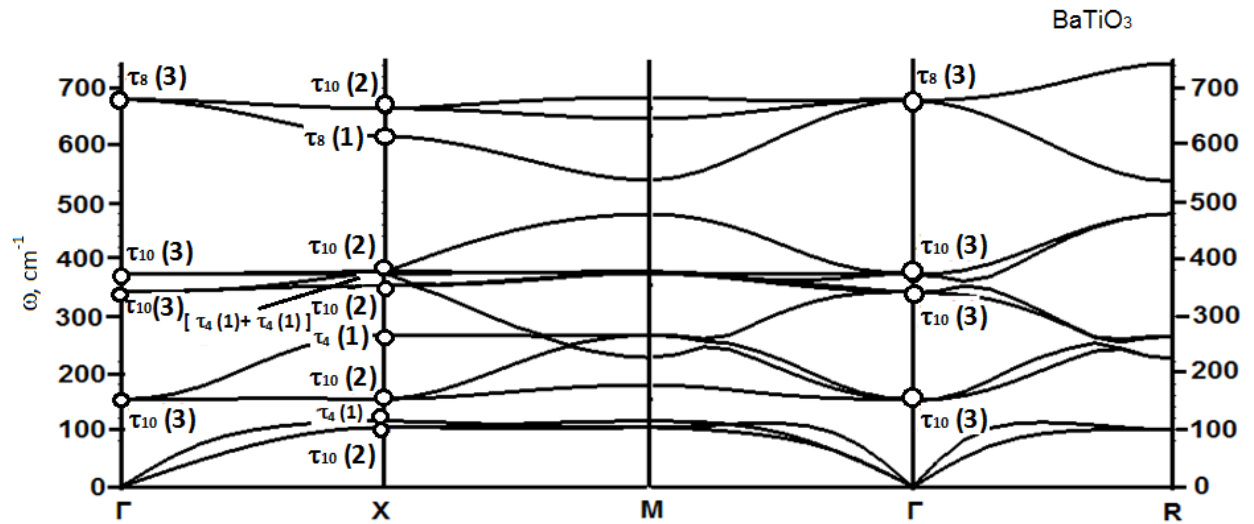


Рис. 3.7. Фононий спектр кристалу BaTiO_3

$$(\alpha_1 = 125 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 32 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 55 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 5 \text{ Н/м}).$$

В таблиці 3.2 приведені експериментальні дані частот оптичних фононів у точці $\Gamma(0,0,0)$ в кубічній фазі сполук ATiO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$).

Таблиця 3.2

Експериментальні дані частот фононів у т. Γ кристалів типу ATiO_3 (в cm^{-1})

Кристал	Джерело	TO1	TO2	TO3	LO1	LO2	LO3
SrTiO_3	[157]	-	175	544	172	475	796
BaTiO_3	[158]	-	181	487	180	468	717

В таблиці 3.3 наведені значення розрахованих частот фононного спектру кристалів типу BaTiO_3 у точці $\Gamma(0,0,0)$ і співставлено їх з експериментом [157, 158] та розрахунками інших авторів [159].

Таблиця 3.3

Співставлення розрахунків у надпросторовому підході частот дисперсійних мод в т. $\Gamma(0,0,0)$ для деяких кубічних кристалів типу BaTiO_3 з експериментом

і розрахунками інших авторів (частоти розраховані в одиницях cm^{-1})

Кристал	Джерело	TO1	TO2	TO3	LO1	LO2	LO3
BaTiO_3	[158]	-	181	487	180	468	717
	[159]	151i	175	471	172	439	683

	Розрахунок	-	182,96	482,46	-	440,73	710,18
SrTiO ₃	[157]	-	175	544	172	475	796
	[159]	68 <i>i</i>	162	549	152	428	792
	Розрахунок	-	172,90	544,25	-	475,84	796,73
PbTiO ₃	[159]	150 <i>i</i>	116	499	96	394	693
	Розрахунок	-	104,16	497,04	-	462,28	673,16
CdTiO ₃	[159]	187 <i>i</i>	97	616	34	353	820
	Розрахунок	-	174,61	439,11	-	415,94	820,67

Як видно з табл. 3.3, похибка відхилень розрахованих значень частот фононного спектру від експериментальних даних становить менше 10%, що свідчить про еквівалентність побудованої ДМ $\mathbf{D}^{\text{SP}}(\mathbf{k})$ класичній ДМ $\mathbf{D}^{\text{CL}}(\mathbf{k})$. Значення силових постійних, використаних при розрахунках, наведені у таблиці 3.4.

Зауважимо, що за зовнішнім виглядом фононні спектри кристалів типу BaTiO₃ особливо не різняться, однак при перетвореннях структури з кубічної фази в одну із тетрагональних фаз спостерігається складна перебудова вирождень віток коливного спектру. Із збільшенням віддалі між атомами зменшується відносна різниця між силовими постійними, що зв'язують різносортні атоми певної координаційної сфери.

Проведені модельні розрахунки фононного спектру кристалу BaTiO₃ в еквідистантному та нееквідистантному наближеннях. Як показує аналіз, при відході від еквідистантності з'являється значний енергетичний діапазон в межах якого з'являється можливість покращення модельних розрахунків законів дисперсії для високосиметричних точок і напрямків ЗБ.

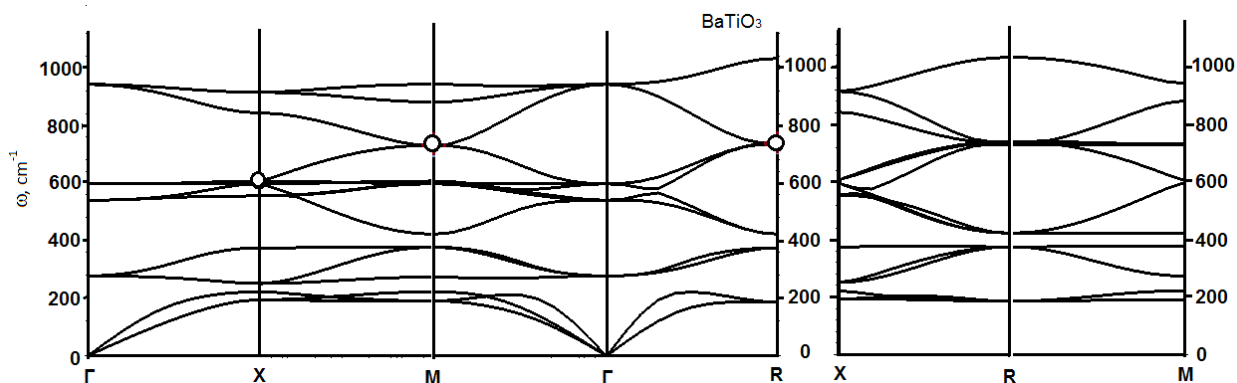
Таблиця 3.4

Силові постійні кубічних кристалів типу BaTiO_3 , визначені при розрахунках фононних спектрів у нееквідистантному наближенні

Кристал	Зв'язок	Силові постійні, Н/м
1	2	3
BaTiO_3	Ti - O Ba - O, O - O Ba - Ti Ti - Ti, O - O Ba - Ba	$\alpha_1 = 212.8 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{21} = 109.6 \text{ Н/м, } \alpha_{22} = 19.43 \text{ Н/м,}$ $\alpha_3 = 18.8 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{41} = 4.1 \text{ Н/м, } \alpha_{42} = 2.05 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{43} = 2.05 \text{ Н/м}$
CdTiO_3	Ti - O, Cd - O O - O, Cd - Ti	$\alpha_1 = 165 \text{ Н/м, } \alpha_{21} = 100 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{22} = 120 \text{ Н/м, } \alpha_3 = 3,5 \text{ Н/м}$
PbTiO_3	Ti - O Pb - O, O - O Pb - Ti Ti - Ti, O - O Pb - Pb	$\alpha_1 = 124 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{21} = 78,5 \text{ Н/м, } \alpha_{22} = 0,0013 \text{ Н/м,}$ $\alpha_3 = 9,5 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{41} = 15 \text{ Н/м, } \alpha_{42} = 8 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{43} = 7 \text{ Н/м}$
SrTiO_3	Ti - O Sr - O, O - O Sr - Ti Ti - Ti, O - O Sr - Sr	$\alpha_1 = 449 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{21} = 205,8 \text{ Н/м, } \alpha_{22} = 21 \text{ Н/м,}$ $\alpha_3 = 28,5 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{41} = 9 \text{ Н/м, } \alpha_{42} = 5 \text{ Н/м,}$ $\alpha_{43} = 17 \text{ Н/м}$

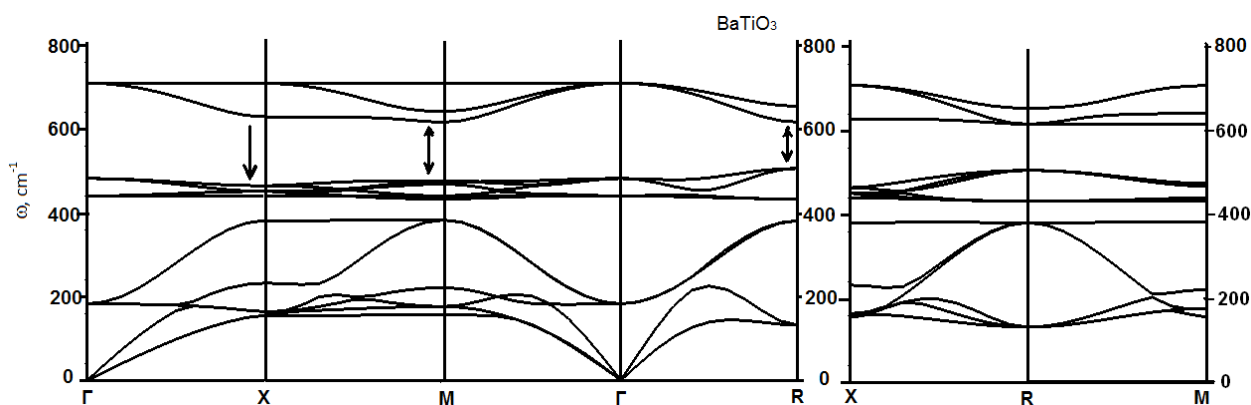
При врахуванні модуляції силових постійних спостерігається усунення нефізичних вироджень у високосиметричних точках ЗБ у наближенні еквідистантного силового поля та зміна нахилу дисперсійних кривих (рис.3.8). Крім того, можна досягти непоганого співпадіння частот у точці

$\Gamma(0,0,0)$, яким відповідає експеримент. При цьому всі характеристики виконуються автоматично, ніяких мод від'ємних не виникає, кількість мод є такою, яка має бути згідно теорії.



а) у еквідистантному наближенні:

$$(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_2 = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м}, \alpha_4 = 5 \text{ Н/м}).$$



б) у нееквідистантному наближенні:

$$(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 10 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м}, \alpha_{41} = 5 \text{ Н/м}, \\ \alpha_{42} = 3 \text{ Н/м}, \alpha_{43} = 13 \text{ Н/м}).$$

Рис.3.8. Фононний спектр кристалу BaTiO_3 (позначки на фононному спектрі вказують на його особливості при різних наближеннях).

На рис. 3.9 – 3.12 наведені фононні спектри кристалів типу BaTiO_3 , розраховані в нееквідистантному наближенні. Шляхом підгонки розрахованих значень частот фононних мод у точці $\Gamma(0,0,0)$ з експериментальними значеннями та розрахунками інших авторів (табл. 3.3) визначені значення силових постійних міжатомної взаємодії (табл. 3.4).

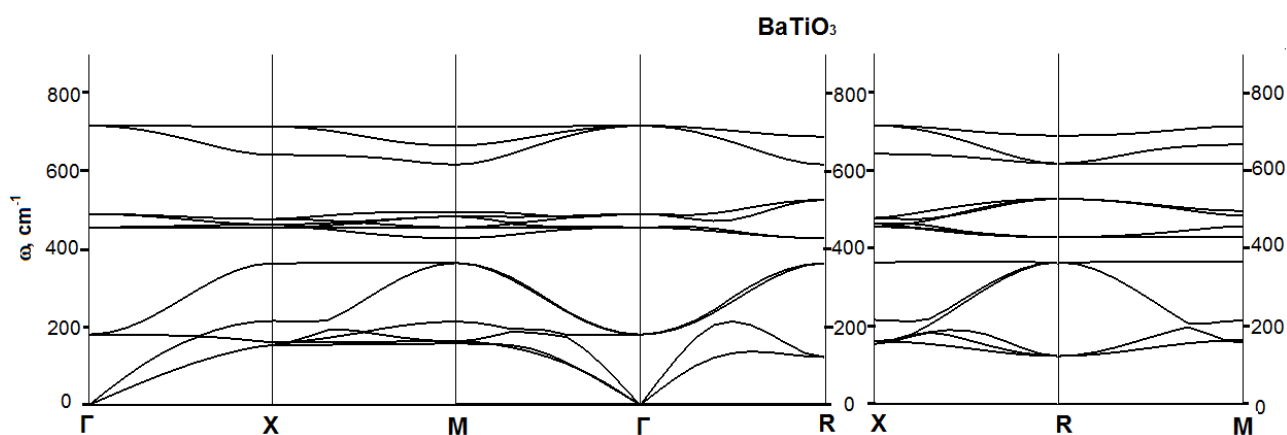


Рис.3.9. Фононний спектр кристалу BaTiO_3 у нееквідистантному наближенні

$$(\alpha_1 = 212.8 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 109.6 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 19.43 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 18.8 \text{ Н/м},$$

$$\alpha_{41} = 4.1 \text{ Н/м}, \alpha_{42} = \alpha_{43} = 2.05 \text{ Н/м}).$$

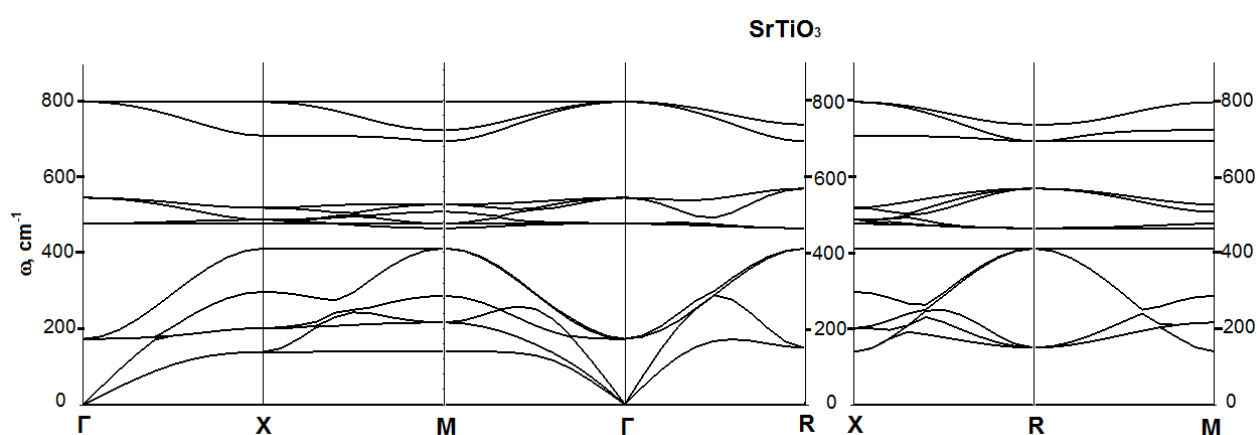


Рис.3.10. Фононний спектр кристалу SrTiO_3 у нееквідистантному наближенні

$$(\alpha_1 = 449 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 205.8 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 21 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 28.5 \text{ Н/м}, \alpha_{41} = 9 \text{ Н/м},$$

$$\alpha_{42} = 5 \text{ Н/м}, \alpha_{43} = 17 \text{ Н/м}).$$

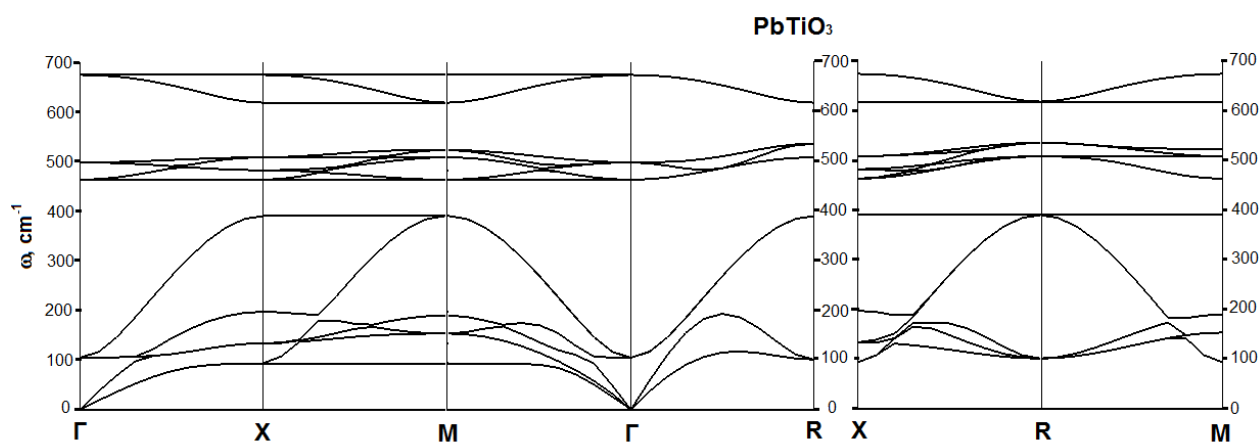


Рис.3.11. Фононний спектр кристалу PbTiO_3 у нееквідистантному наближенні

$$(\alpha_1 = 124 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 78.5 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 0.0013 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 9.5 \text{ Н/м}, \alpha_{41} = 15 \text{ Н/м},$$

$$\alpha_{42} = 8 \text{ Н/м}, \alpha_{43} = 7 \text{ Н/м}).$$

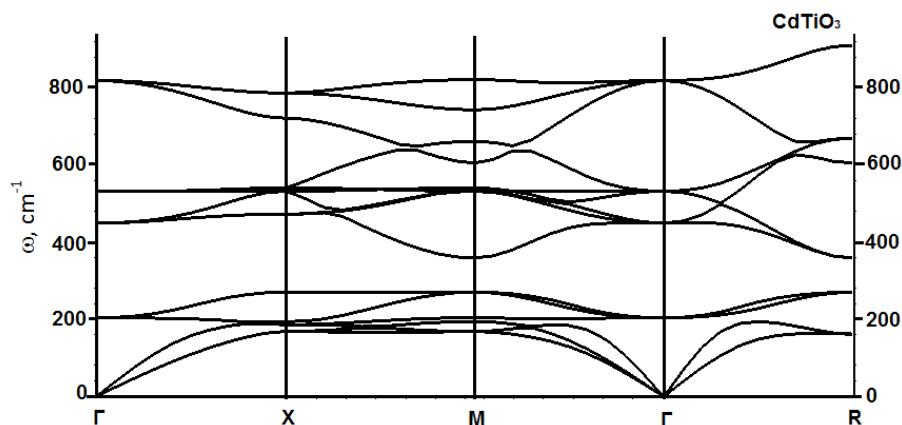


Рис. 3.12. Фононний спектр кристалу CdTiO_3 у нееквідистантному наближенні ($\alpha_1 = 165$ Н/м, $\alpha_{21} = 100$ Н/м, $\alpha_{22} = 120$ Н/м, $\alpha_3 = 3,5$ Н/м).

Ускладнення характеру міжатомної взаємодії корегує результати розрахунків і забезпечує всі вимоги теоретико-групового аналізу. Таким чином, підгонка розрахункових значень частот фононних мод у точці $\Gamma(0,0,0)$ з експериментальними значеннями та розрахунками інших авторів дозволяє визначити силові постійні міжатомної взаємодії, в зв'язку з чим, питання узгодження розрахунку з експериментом забезпечується априорі.

3.3. Аналіз структурних перетворень кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою при трансформації “кубічна фаза – тетрагональна фаза” та їх фононних спектрів

Теоретико-груповий аналіз фазових переходів у кристалах типу BaTiO_3 проводився у ряді робіт [155,160, 161]. Однак, опис фаз у термінах теорії федорівських просторових груп, не можна вважати вичерпним. В зв'язку з цим проведено розділення коливань за типами симетрії, використовуючи метод класифікації коливних мод у надпросторовому підході. Суть методу полягає у знаходженні повного коливного зображення, яке для кристалу BaTiO_3 має розмірність 15 з послідуочим його розкладом за незвідними зображеннями фактор-групи кристалу.

Як відмічалось вище, фазова інтерпретація груп узагальненої (кольорової) симетрії [92,144,143] приводить до $(3+d)$ -мірних груп надпросторової симетрії [83], де d -розмірність внутрішнього (фазового) підпростору. У концепції надпросторової групи розклад повного коливного зображення за незвідними зображеннями одержуємо, знаючи відповідні характери, які визначаються співвідношенням виду:

$$\chi(g_3, g_d) = \chi(R_3) \sum_{\substack{j, j' \\ R_d \mathbf{b} = \mathbf{b}^*}} \exp(i(\mathbf{k} - \Delta^* \mathbf{b}^*) \mathbf{u}(j)), \quad (3.3.1)$$

де (g_3, g_d) – просторові елементи, (R_3, R_d) – точкові елементи, $\Delta^* \mathbf{b}^* = \mathbf{q}$, \mathbf{b}^* – обернений базовий вектор фазового простору, $\mathbf{u}(j)$ служить для узгодження трансляційних та точкових операцій симетрії при їхній дії на модуляційні функції. Для кристалів типу BaTiO_3 у додатку Б наведені зміщення кожного атому $\mathbf{u}(j)$ під дією елементів просторової групи симетрії O_h^1 , а також характери.

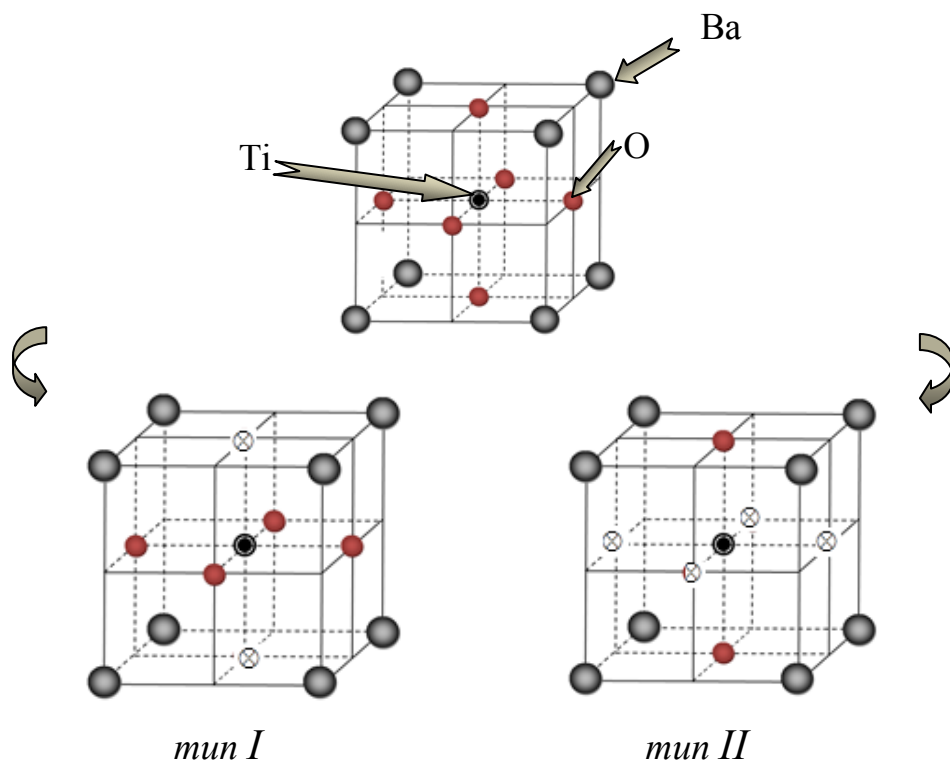


Рис. 3.13. Структури кристалів типу BaTiO_3 з вакансіями у позиціях атомів кисню: тип I ($\text{BaTiOO} \otimes$) і тип II ($\text{BaTi} \otimes \otimes \text{O}$) (\otimes – вакансія).

Коливне зображення $\Gamma_{\text{vibr}}(\text{O}_h^1)$ для точки Γ має вигляд:

$$\Gamma_{\text{vibr}}(\text{O}_h^1) = \tau_{10}(\text{Ba}) + \tau_{10}(\text{Ti}) + \tau_8(\text{O}) + 2\tau_{10}(\text{O}) = \tau_8 + 4\tau_{10}. \quad (3.3.2)$$

При переході «кубічна фаза – тетрагональна фаза» у точці $\Gamma(0,0,0)$ (рис. 3.13) і на границі ЗБ спостерігається зняття трьохкратного виродження для незвідного зображення (НЗ) τ_{10} (табл. 3.5) з розщепленням його на однократне τ_4 та двохкратне τ_{10} і незвідного зображення τ_8 з розщепленням його на однократні τ_4 і τ_8 . Аналіз умов сумісності між НЗ груп хвильових векторів для кристалу BaTiO_3 приведено у роботах [34, 24] та в додатку Е.

Таблиця 3.5

Класифікація коливних мод у точці Γ ЗБ кристалів типу BaTiO_3

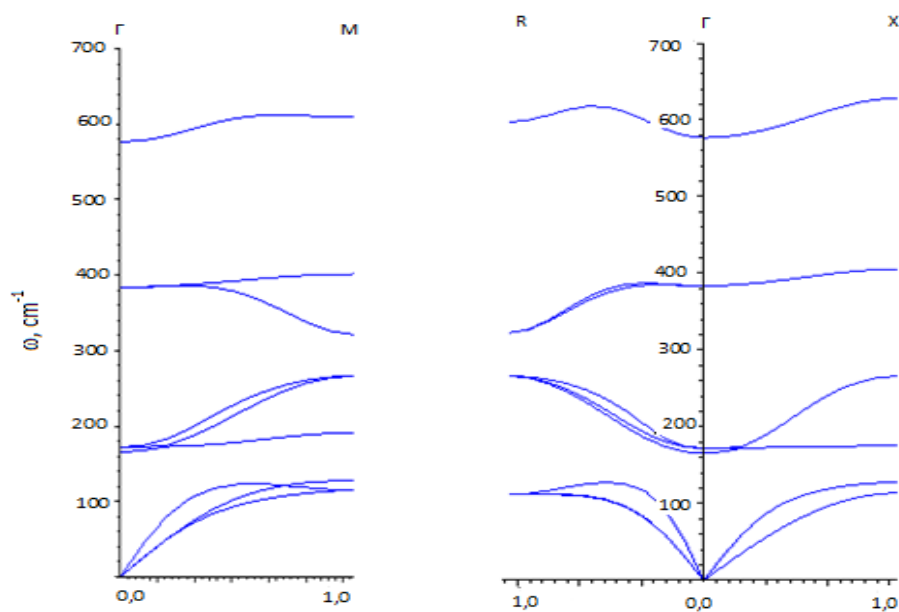
Атом (позиція)	Кубічна фаза (O_h^1)		Тетрагональна фаза (D_{4h}^1)	
Ba(0,0,0)	τ_{10}		$\tau_4 + \tau_{10}$	
Ti(a, a, a)	τ_{10}		$\tau_4 + \tau_{10}$	
$\text{O}_1(a, a, 0)$	$\frac{1}{3}\tau_8 + \frac{2}{3}\tau_{10}$	По орбіті $\tau_8 + 2\tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	По орбіті $2\tau_4 + \tau_8 + 3\tau_{10}$
$\text{O}_2(a, 0, a)$	$\frac{1}{3}\tau_8 + \frac{2}{3}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_8 + \tau_{10}$	
$\text{O}_3(0, a, a)$	$\frac{1}{3}\tau_8 + \frac{2}{3}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_8 + \tau_{10}$	

При цьому коливне зображення для точки Γ (3.3.2) трансформується до виду:

$$\Gamma_{\text{vibr}}(\text{D}_{4h}^1) = \tau_4(\text{Ba}) + \tau_{10}(\text{Ba}) + \tau_4(\text{Ti}) + \tau_{10}(\text{Ti}) + 2\tau_4(\text{O}) + \tau_8(\text{O}) + 3\tau_{10}(\text{O}). \quad (3.3.3)$$

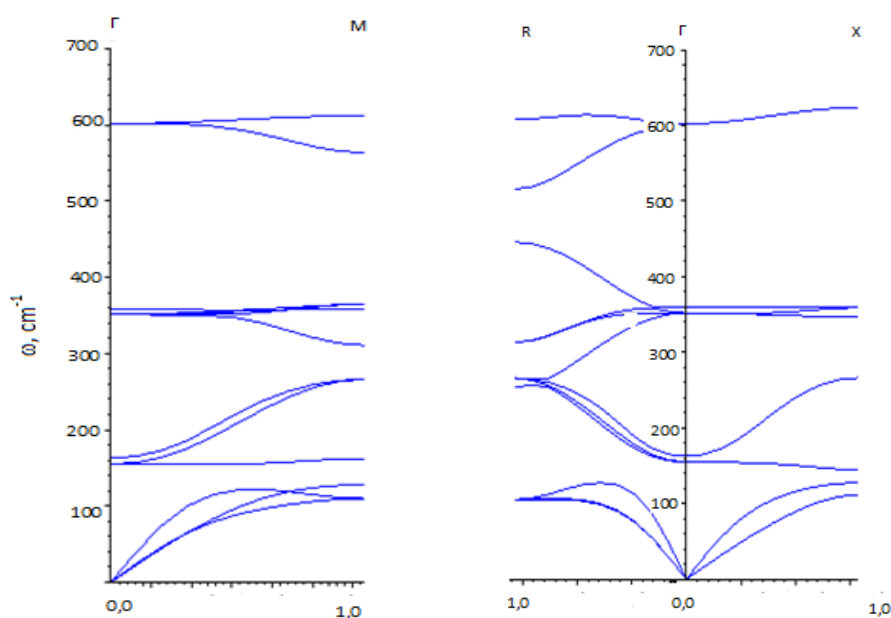
У додатку Д наведені розклади за НЗ для ліній високої симетрії та деяких точок ЗБ для кубічної фази кристалу BaTiO_3 , а також ПКЗ для всіх можливих векторів \mathbf{k}_i ЗБ.

Співвідношення (3.3.1) справджується для симорфних груп і для випадків, коли хвильовий вектор \mathbf{k} розміщений у центрі ЗБ або на її границі (рис.2.5а).



а) тип $\text{BaTi} \otimes \otimes \text{O}$ (де \otimes – вакансія)

$(\alpha_1 = \alpha(\text{Ti} - \text{O}_3) = 125 \text{ Н/м}, \alpha_2 = \alpha(\text{Ba} - \text{O}_3) = 40 \text{ Н/м}, \alpha_3 = \alpha(\text{Ba} - \text{Ti}) = 5 \text{ Н/м});$



б) тип $\text{BaTiOO} \otimes$ (де \otimes – вакансія)

$(\alpha_1 = \alpha(\text{Ti} - \text{O}_1) = \alpha(\text{Ti} - \text{O}_2) = 125 \text{ Н/м}, \alpha_2 = \alpha(\text{Ba} - \text{O}_1) = \alpha(\text{Ba} - \text{O}_2) = \alpha(\text{O}_1 - \text{O}_2) = 40 \text{ Н/м}, \alpha_3 = \alpha(\text{Ba} - \text{Ti}) = 5 \text{ Н/м}).$

Рис. 3.14. Фононний спектр кристалів типу BaTiO_3 з аніонними вакансіями, розрахований у наближенні короткодійючих силових постійних. Хвильовий вектор визначений в одиницях π/a .

Як відомо [135], фононні спектри кристалів типу ATiO_3 характеризуються наявністю нестійких мод, серед яких завжди присутня сегнетоелектрична мода. Якщо енергія конкуруючих мод виявиться меншою, тоді спостерігатиметься пониження симетрії ґратки за рахунок спотворень кисневих октаедрів. Схильність до подібних структурних ФП пов'язана із зменшенням розміру атому А.

В результаті досліджень дисперсійних залежностей коливного спектру виявляється, що при зменшенні маси атома А, спостерігається перебудова фононних віток. При цьому, роль атомів А в динаміці руху кристалу починає зростати і перевищувати вклад атомів Ti, що, тим самим, супроводжує послаблення в основний вклад атомів O_I в позиції $(0,0,a)$, і, навпаки, посилення вкладу в коливання кристалу атомів O_{II} в позиціях $(a,0,0)$, $(0,a,0)$.

Симетрія кристалу і співвідношення між основними параметрами його кристалічної ґратки є вирішальними при формуванні основного стану кристалу. Це дає можливість аналізувати не лише структуру і симетрію фононних спектрів кристалів, але й виявляти особливості хімічного зв'язку в них. Симетрія дисперсійних кривих фононного спектру кристалу BaTiO_3 у високосиметричних точках ЗБ визначалась із умов сумісності незвідних зображень груп хвильових векторів [24], одержаних в концепції надпросторової симетрії й поданих додатку Г. Як видно з таблиць, при переході до певного напрямку ЗБ або до точки ЗБ чітко відслідковується зміна симетрії дисперсійних кривих фононного спектру. Вздовж напрямку від центру ЗБ (точка $\Gamma(0,0,0)$) до границі ЗБ, спостерігається зняття трьохкратного виродження частот фононних мод.

Таким чином, дана методика побудови коливних зображень дозволяє визначити симетрію дисперсійних віток фононного спектру складного кристалу й оцінити вклад в коливання кристалу окремого атома, а також втрачену симетрію для дефектних кристалічних утворень певного сімейства в

заданій позиції, й, тим самим, вивчати похідні їм нестійкі структури і виникнення в них сегнетоелектрики.

Можливості апарату теорії груп далеко не вичерпуються тільки перерахуванням допустимих фазових переходів в кристалі. Якщо з досліду для деякого зображення сімейства відома просторова група низькосиметричної фази G_1 , то виявляється можливим однозначно вказати зображення, що відповідає за перехід, а отже, лінію симетрії, точку ЗБ та симетрію “м’якої” моди коливань у високосиметричній фазі G_0 , а також визначити частоти спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання фази G_1 , які по мірі наближення до точки переходу знизу ($T \rightarrow T_c^-$) будуть прагнути до нуля. Послідовне застосування методів теорії груп, зокрема методу класифікації коливних мод, дозволяє розділити за типами симетрії коливання, знайти координати симетрії, лінійна комбінація яких характеризує зміщення атомів у нормальній моді коливань, спростити вигляд УДМ кристалу для визначення законів дисперсії фононного спектру при зовнішніх впливах тощо, що виявляється суттєвим при дослідженні фізичних властивостей складних кристалів, як $(3+d)$ -мірних структур з $(sa \times s'b \times s''c)$ -надґраткою.

3.4. Нестабільність структур з вакансіями сімейства перовскіту та її прояв на фононних спектрах

Спотворення кристалічної структури, як індикатори нестабільності атомної ґратки, можуть відображати процеси, що виникають у фононній підсистемі, тобто у власній підсистемі атомної ґратки як сукупності потенціально взаємодіючих атомів. Вивчення природи нестабільності і структурних ФП в кристалічних утвореннях сімейства перовскіту є досить тривалим і в теоретичному, і в експериментальному плані. Розрахунки зонних та фононних спектрів кристалів типу ABC_3 , статичної механіки сегнетоелектричних та антисегнетоелектричних ФП дають задовільний

результат [162,163]. Однак, дефектним кристалам, в яких структурні ФП пов'язані з нестабільністю кристалічної ґратки щодо антиферодисторсійних спотворень приділено менше уваги. Такими з катіонними вакансіями є сполуки типів $A \otimes C_3$ і $\otimes BC_3$ (\otimes - вакансія) (рис. 3.15).

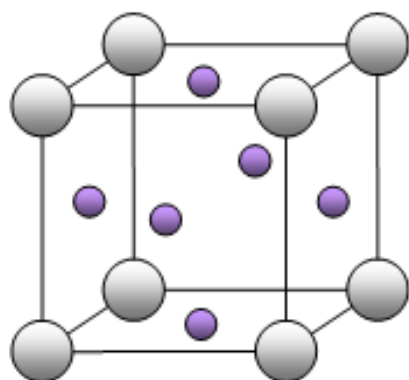
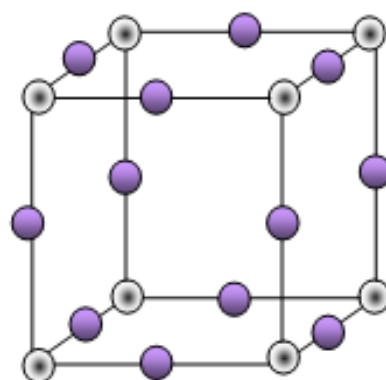



тип $A \otimes C_3$ тип $\otimes BC_3$

Рис.3.15. Примітивні комірки з мотивом кристалів типу ABC_3 із катіонними

вакансіями ( - атом А,  - атом В,  - атом С, \otimes - вакансія).

При розгляді вищевказаних структур вважаємо, що вакансія містить атом з “нульовою” масою і оточена нульовим силовим околom незалежно від того, які атоми знаходяться у першій, другій або третій координаційній сферах. При попаданні будь-якого атома в позицію з вакансією, він не приносить змін у ДМ, оскільки є “ізольованим” від ближніх сусідів нульовим силовим околom.

Дослідження впливу вакансій на трансформацію фононного спектру проводилось трьома шляхами: із врахуванням модуляції “масової” характеристики, із врахуванням модуляції силових постійних, а також одночасної модуляції “масової” і силової характеристик. У наближенні силових постійних із врахуванням взаємодії перших трьох координаційних груп розраховано фононні спектри кристалів типів $A \otimes C_3$ і $\otimes BC_3$.

Дефектні кристали типу $A \otimes C_3$ відносяться до структурного типу $AuCu_3$, базовою структурою якого є одноатомна ГЦК-гратка, яку можна подати у виді сукупності чотирьох ПК граток, вставлених одна в одну.

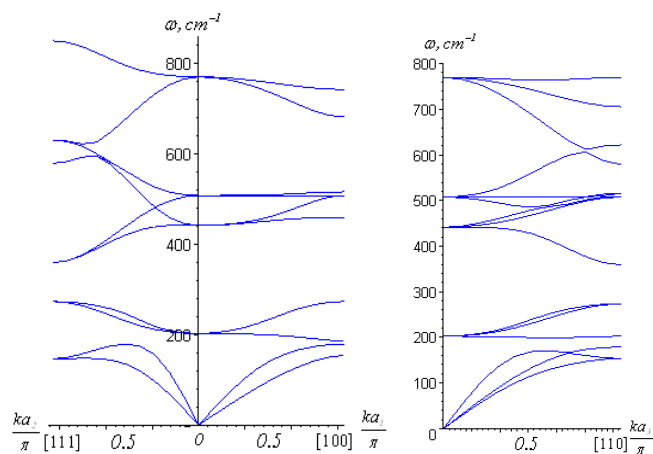
На рис. 3.16 приведено трансформацію фононного спектру кристалів типу ABC_3 при переході до кристалів з катіонними вакансіями, враховуючи механізм модуляції “масової” характеристики. При зменшенні маси катіону частота коливань зростає, а при “нульовій” масі прямує до нескінченності. Для кристалів типу $A \otimes C_3$ фононний спектр набуває виду, характерного для кристалів структурного типу $AuCu_3$.

У наближенні силових постійних із врахуванням взаємодії атомів перших трьох координаційних сфер, розрахунок закону дисперсії фононного спектру кристалів типу $A \otimes C_3$ приводить до задачі на власні значення УДМ, що залежить від двох силових постійних $\alpha_{A-C}^{(2)}, \alpha_{C-C}^{(2)}$ (друга координаційна сфера). Для структур типу $\otimes BC_3$ УДМ залежить від силових постійних $\alpha_{B-C}^{(1)}$ (перша координаційна сфера) і $\alpha_{C-C}^{(2)}$ (друга координаційна сфера).

У структурах типу $\otimes BC_3$ при граничних концентраціях вакансій через відсутність важких катіонів A , як стабілізуючого фактора, деформація мотиву з октаедрів BC_6 , на відміну від структури кристалів типу $A \otimes C_3$, приводить до нестабільності кристалічної ґратки (занулення частоти в точках R і M) (рис.3.17). Її усунення можливе за рахунок збільшення періоду мультиплікації примітивної комірки.

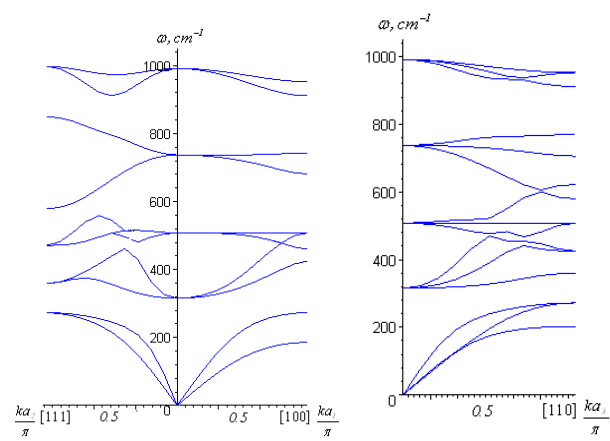
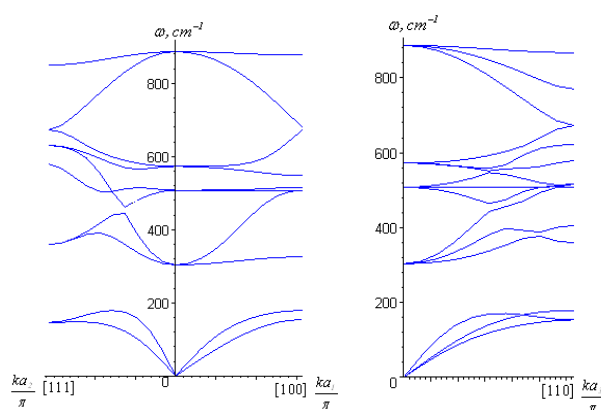
При проведенні одночасної модуляції “масової” та силової характеристик також має місце трансформація фононного спектру кристалів типу ABC_3 . При цьому для дефектних перовськітних кристалів розраховані фононні спектри (рис.3.18), в результаті, мають вигляд подібний до таких, що розраховані при врахуванні лише модуляції силових постійних (рис.3.17).

mun ABC_3



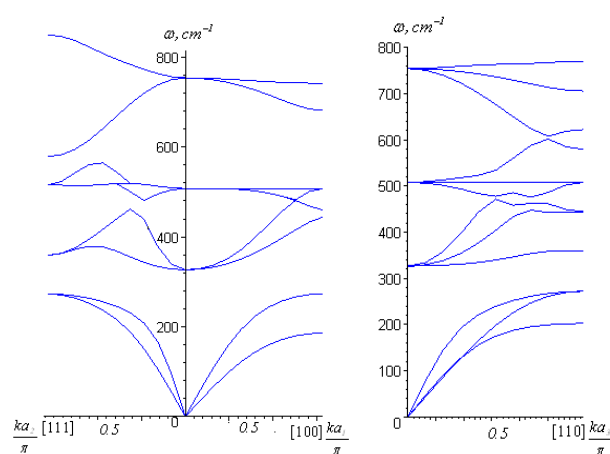
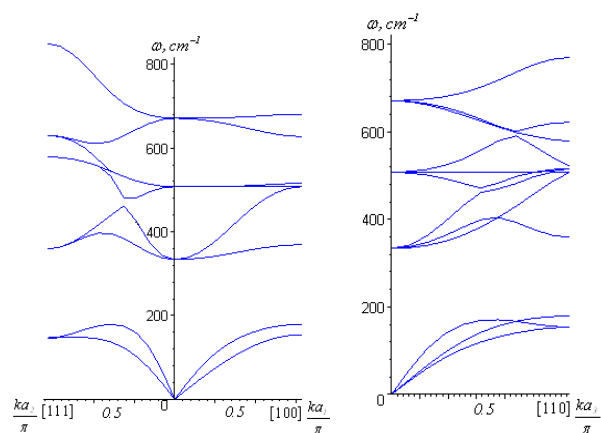
$m_B \rightarrow 0$

$m_A \rightarrow 0$



...

...



mun $A \otimes C_3$

mun $B \otimes C_3$

Рис. 3.16. Трансформація фоновного спектру кристалів типу ABC_3 при переході до кристалів з катіонними вакансіями шляхом зменшення масової характеристики катіону до граничного значення

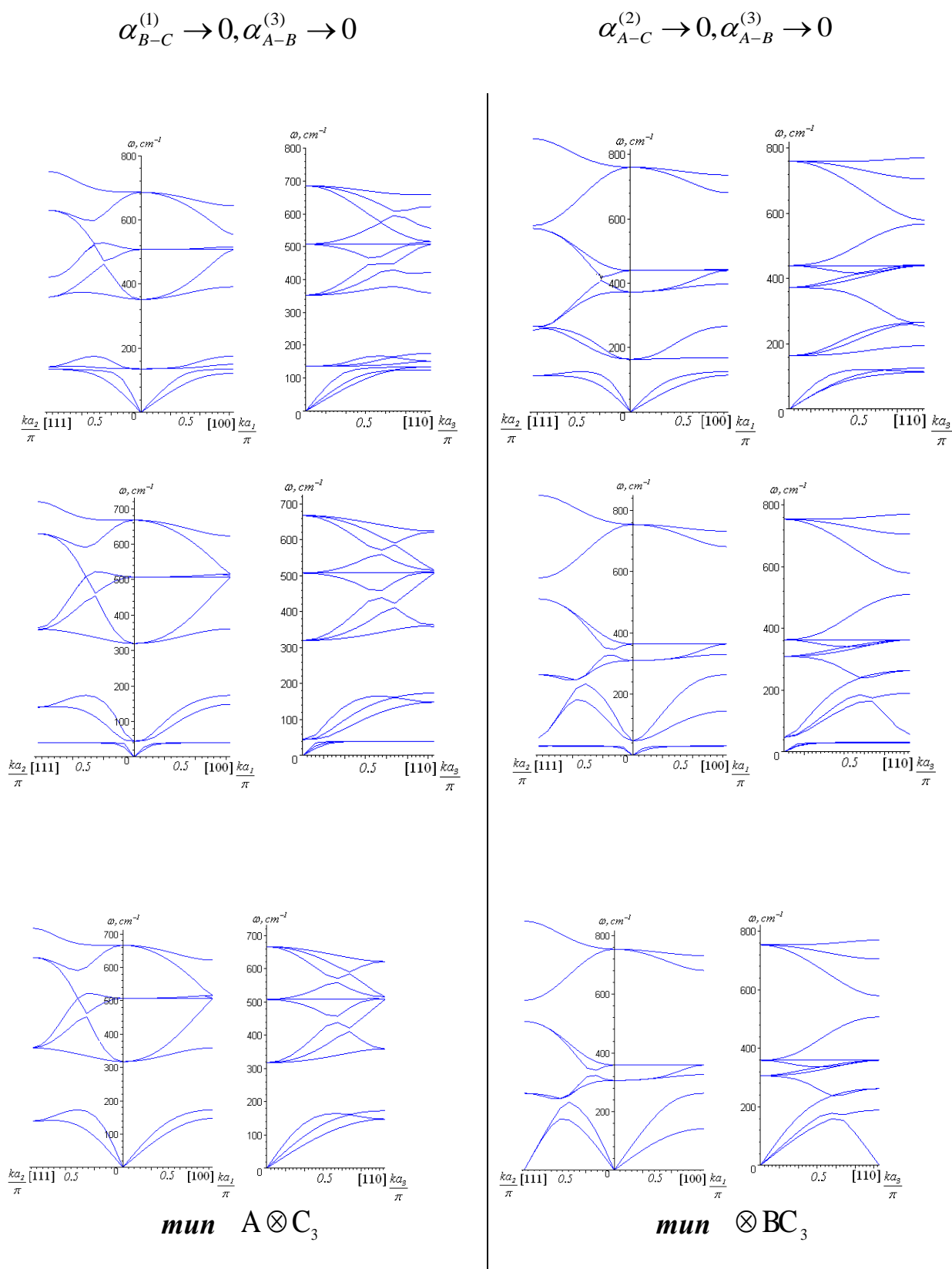


Рис. 3.17. Трансформація фононного спектру кристалів типу ABC_3 при переході до кристалів з катіонними вакансіями шляхом зменшення силової характеристики катіону до нуля.

$$m_B \rightarrow 0; \\ \alpha_{B-C}^{(1)} \rightarrow 0, \alpha_{A-B}^{(3)} \rightarrow 0$$

$$m_A \rightarrow 0; \\ \alpha_{A-C}^{(2)} \rightarrow 0, \alpha_{A-B}^{(3)} \rightarrow 0$$

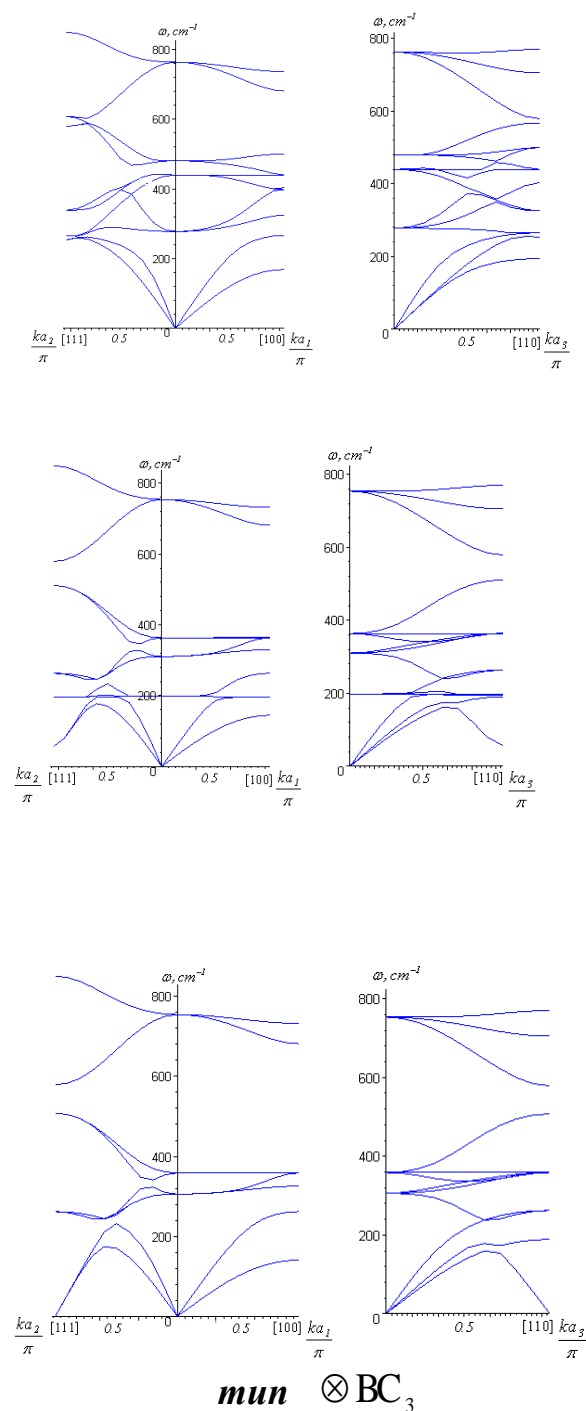
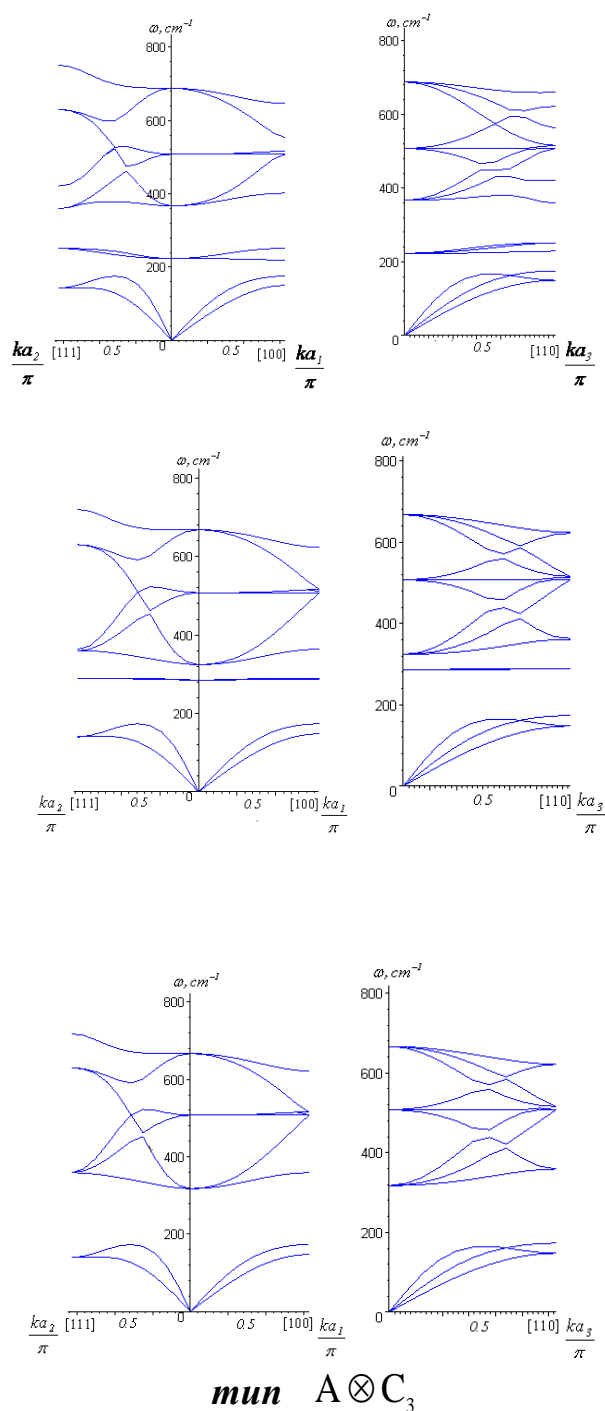


Рис. 3.18. Трансформація фононного спектру кристалів типу ABC_3 при переході до кристалів з катіонними вакансіями шляхом одночасного зменшення масової та силової характеристик катіону до нуля.

Таким чином, для кристалів структурного типу перовськіту в концепції надпросторової симетрії сформована цілісна картина впливу вакансій на трансформацію фононного спектру, що дозволяє, керуючи легуванням атомів при синтезі нових матеріалів, прогнозувати їх фізичні властивості.

Висновки до розділу 3

1. За результатами розрахунків динаміки ґратки кристалів типу BaTiO_3 в еквідистантному та нееквідистантному наближеннях проведено детальний аналіз коливних властивостей кристалів сімейства перовськіту: розраховано дисперсію фононів вздовж високосиметричних напрямків ЗБ та представлено теоретико-груповий аналіз фундаментальних коливань в концепції надпросторової симетрії.
2. Шляхом підгонки розрахункових значень частот фононних мод у точці Γ з експериментальними значеннями та розрахунками інших авторів визначені силові постійні міжатомної взаємодії, в зв'язку з чим, питання узгодження розрахунку з експериментом забезпечується апріорі.
3. Для кристалу BaTiO_3 визначені значення силових постійних міжатомної взаємодії ($\alpha_1 = 212.8 \text{ Н/м}$, $\alpha_{21} = 109.6 \text{ Н/м}$, $\alpha_{22} = 19.43 \text{ Н/м}$, $\alpha_3 = 18.8 \text{ Н/м}$, $\alpha_{41} = 4.1 \text{ Н/м}$, $\alpha_{42} = \alpha_{43} = 2.05 \text{ Н/м}$), при яких досягнуто найкращого узгодження розрахованих частот фононів з експериментом. Співставлення отриманих фононних спектрів дозволяє стверджувати, що в нееквідистантному наближенні для значень силових постійних для другої координаційної групи забезпечується виконання умови $\alpha_{21[\text{Ba-O}]} > \alpha_{22[\text{O-O}]}$.
4. При врахуванні модуляції силової характеристики у похідних структурах сімейства перовськіту з катіонними вакансіями типу $\otimes \text{BC}_3$ (\otimes – вакансія) через відсутність важких катіонів А наявне занулення частот у високосиметричних точках ЗБ R і M, що є проявом

нестабільності даної структури. Збільшення періоду мультиплікації примітивної комірки приводить до усунення вказаної нестабільності. Для кристалів типу $A \otimes C_3$ такого занулення не спостерігається, а розрахований фононний спектр відповідає такому, що й для кристалів структурного типу $AuCu_3$.

РОЗДІЛ 4

ДИСПЕРСІЯ ФОНОНІВ В ПРИРОДНИХ $(2a \times 2a \times 4c)$ - НАДГРАТКАХ ІЗ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ

У розділі приводиться узагальнений опис природних перовськітних $(2a \times 2a \times 4c)$ -надґраток в концепції надпросторової симетрії, наведено класифікацію коливних мод та розрахунок фононного спектру кристалів типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$, досліджено характер модуляції силових постійних в моделі з центральним потенціалом міжатомної парної взаємодії для ланцюга генезису структурних ускладнень: пакет D \rightarrow пакет B(C) \rightarrow пакет A \rightarrow $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$.

4.1. $(3+d)$ -мірний опис природних $(2a \times 2a \times 4c)$ -надґраток

Як було показано у розділі 2, для однопараметричних примітивних комірок кристалів кубічної сингонії характерний скалярний тип збурення структури протокристалу у процесі генезису структурних ускладнень. Перехід до тетрагональної сингонії трансформація евклідового простору формально може бути реалізований, якщо виразити координати (x') деформованого кристалу через координати (x) недеформованого (кубічного) кристалу у вигляді перетворення виду:

$$x' = 1 - \varepsilon x. \quad (4.1.1)$$

При цьому наявні як кількісні зміни, пов'язані із зміною розмірів примітивної комірки, так і якісні зміни, що супроводжуються пониженням симетрії кристалічної ґратки [164].

Задача полягає у визначенні розщеплення термів, викликаного переходом між сингоніями, для чого необхідним є проведення розкладу НЗ просторової групи G за НЗ її підгрупи G' . Трансформація кубічної сингонії у тетрагональну викликається деформацією кубічної ґратки (просторова група $G(O_h^1)$) вздовж осі 4-го порядку і супроводжується переходом до підгрупи $G'(D_{4h}^1)$, в результаті чого ПК ґратка переходить у просту тетрагональну (ПТ)

гратку, а ГЦК гратка або ОЦК гратка – в об’ємоцентровану тетрагональну (ОЦТ) гратку. Всі можливості трансформації різних сингоній описані в [164].

Із врахуванням просторової групи O_h^1 вектори модуляції $\mathbf{q} = (\pi/na, \pi/na, \pi/na)$, $\mathbf{q} = (\pi/na, 0, 0)$ або $\mathbf{q} = (\pi/na, \pi/na, 0)$ утворюють набір векторів модуляції. Ці вектори або їх сума напрямлені вздовж об’ємної діагоналі кубу, тобто

$$k_x = k_y = k_z, \quad (4.1.2)$$

що відповідає збереженню симетрії просторової групи O_h^1 .

При переході до кристалів тетрагональної сингонії завдяки пониженню симетрії, викликаній деформацією однорідного евклідового простору, умова (4.1.2) порушується, тобто,

$$k_x = k_y \neq k_z, \quad (4.1.3)$$

що пов’язано із зміною орієнтації векторів модуляції або суми векторів модуляції зірки векторів модуляції відносно об’ємної діагоналі ЗБ ПК гратки (рис. 4.1).

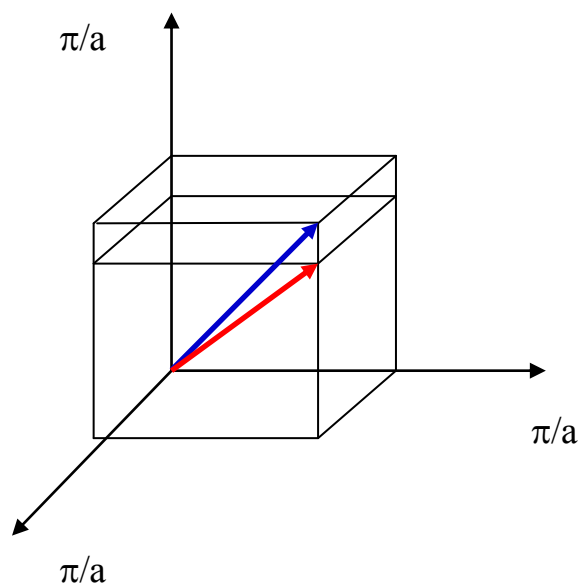


Рис. 4.1. Орієнтаційна зміна вектора модуляції (суми векторів модуляції зірки векторів модуляції) при тетрагональному спотворенні.

Перовськітні природні $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґратки є шаруватими кристалічними утвореннями з базовою структурою ABC_3 . В структурах таких кристалічних сполук каркаси, шари або квадратні сітки зв'язані вершинами октаедрів BC_6 , пірамід BC_5 , квадратів BC_4 , що характерно для структурного типу перовськіту. Виділення в будові структурних елементів пакетів і блоків лежить в основі їх систематики [165]. Зауважимо, пакетом є елемент структури, успадкований від прототипу, що містить максимальне число шарів аніонних октаедрів (BC_6), пірамід (BC_5), квадратів (BC_4) або гантелей (BC_2) як наслідків виродження октаедрів. Блок – це проміжний елемент структури, розташований між двома пакетами.

Згідно [165], перовськітні пакети – це такі побудови з октаедрів або їх залишків в аніон-дефіцитних структурах, які можна добудувати до пакетів з n шарів, утворених з октаедрів, шляхом введення у позиції вакансій катіонів або аніонів, відповідно. Будову шаруватого кристалу можна ідеалізувати, звівши до деякої уявної високосиметричної фази, з якої за рахунок зміщень атомів з вузлів кристалічної ґратки можна отримати структуру реального кристалу. Побудувавши її, можна отримати візуальне представлення про структуру, визначити просторову групу симетрії, вивести загальні хімічні і координаційні формули сполук визначити відносні розміри примітивної комірки, а інколи навіть і наближені координати атомів. Така фаза може вважатися базовою структурою сімейства кристалів.

За рахунок дефіциту чи надлишку катіонів або аніонів в залежності від складу, термодинамічних умов тощо, в реальних кристалах можливі спотворення правильної структури. Так, $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґратки з базовою структурою ABC_3 можуть бути представлені системами проростання кількох типів пакетів, наприклад, А, В, С або D (рис. 4.2), побудованих у вигляді двомірних шарів ($n=1, 2, \dots$), зв'язаних вершинами октаедрів BC_6 або їх залишків (пірамід BC_5 , квадратів BC_4 або гантелей BC_2).

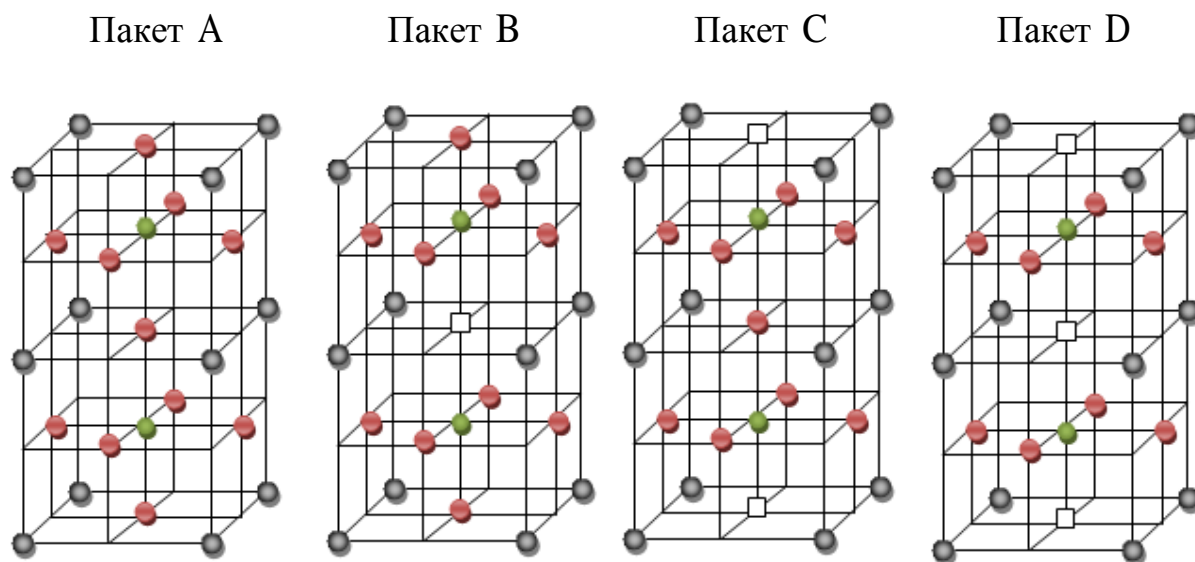


Рис. 4.2. Пакети природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток

(\bullet - A, \bullet - B, \bullet - C, \square - вакансія).

Пакети типів В, С та D є дефектними по відношенню до пакету типу А. В них позиції, які займають атоми кисню, є вакантними, а саме, в пакетах типу В - позиції $(a,a,2c)$, в пакетах типу С - $(a,a,0)$ і в пакетах типу D - одночасно і позиції $(a,a,2c)$, і позиції $(a,a,0)$ [23]. Відомо [165], чотири класи тетрагональних фаз шаруватих перовськітних кристалів:

1. Фази, які не містять вакансій на зовнішніх поверхнях пакетів типів А і В (рис. 4.2). Серед них найбільш широко представлені фази Ауривілліуса $(A'_{n-1}B_nC_{3n+1})$ [165, 166] та фази Руддлсдена-Поппера $(A_{n-1}B_nC_{3n+1})$ [166].

2. Фази, побудовані шляхом проростання пакетів і блоків, які мають аніонні вакансії на зовнішніх поверхнях. До цього класу належать сполуки, побудовані з пакетів С та D (рис. 4.2), серед яких ряди сполук типів $A_nB_nC_{3n-1}$ і $A_{n+1}B_nC_{3n+1}$ ($2 < n < 5$).

3. Фази з наявними катіонними вакансіями на зовнішніх поверхнях пакетів і блоків. Сполуки цього класу утворюються у тих випадках, коли в пакетах А і В відсутні катіони А на зовнішніх поверхнях.

4. Фази з одним типом пакету і двома типами блоків. В цей клас входять дві групи сполук. Одну групу утворюють сполуки з двома типами блоків,

поява яких є найбільш ймовірною в разі наявності в пакеті різних поверхонь. Інший пакет – це пакет з аніонною вакансією на одній із зовнішніх поверхонь.

При описі структури складних природних надграток тетрагональної сингонії важливим залишається вибір структури протокристалу. Причому укрупнення структури останнього пов'язане із зміною довжин векторів оберненої ґратки, що приводить до зменшення розмірності сукупності векторів модуляції за рахунок рівності векторів оберненої ґратки протокристалу або появою серед них деяких еквівалентних векторів відносно нових обернених векторів протокристалу.

В концепції надпросторової симетрії опис природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток проводимо, вибравши в якості протокристалу ПК ґратку, виходячи із $(3+3)$ – мірних прямого і оберненого базисів:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= (a, 0, 0, -b/2, 0, 0); & \mathbf{a}_1^* &= (2\pi/a, 0, 0, 0, 0, 0); \\
 \mathbf{a}_2 &= (0, a, 0, 0, -b/2, 0); & \mathbf{a}_2^* &= (0, 2\pi/a, 0, 0, 0, 0); \\
 \mathbf{a}_3 &= (0, 0, a, 0, 0, -b'/4); & \mathbf{a}_3^* &= (0, 0, 2\pi/a, 0, 0, 0); \\
 \mathbf{a}_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0); & \mathbf{a}_4^* &= (\pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0); \\
 \mathbf{a}_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0); & \mathbf{a}_5^* &= (0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0); \\
 \mathbf{a}_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b'); & \mathbf{a}_6^* &= (0, 0, \pi/2a, 0, 0, 2\pi/b'),
 \end{aligned} \tag{4.1.4}$$

відповідно.

Розгляд при цьому пов'язаний з дослідженням комбінацій базових векторів модуляції типу

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q}_1 &= (\pi/a, 0, 0), \\
 \mathbf{q}_2 &= (0, \pi/a, 0), \\
 \mathbf{q}_3 &= (0, 0, \pi/2a),
 \end{aligned} \tag{4.1.5}$$

які дозволяють визначити повну сукупність векторів модуляції.

При зміні групи симетрії сукупність векторів модуляції і розмірність зірок векторів модуляції змінюється. Так, наприклад, опис кристалів з $(2a \times 2a \times 2c)$ – надґраткою, за рахунок відсутності перестановок індексів $(i, j)k$, зводиться до сукупності з восьми векторів модуляції, розкладеної на шість

зірок векторів модуляції, замість чотирьох при описі кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою, тобто:

Зірки векторів модуляції

$(2a \times 2a \times 2a)$ – надгратки

(розмірність)

$$(0, 0, 0) \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} (\pi/a, \pi/a, 0) \\ (\pi/a, 0, \pi/a) \\ (0, \pi/a, \pi/a) \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$(\pi/a, \pi/a, \pi/a) \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} (\pi/a, 0, 0) \\ (0, \pi/a, 0) \\ (0, 0, \pi/a) \end{pmatrix} \quad (3)$$

Зірки векторів модуляції

$(2a \times 2a \times 2c)$ – надгратки

(розмірність)

$$(0, 0, 0) \quad (1)$$

$$(\pi/a, \pi/a, 0) \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} (\pi/a, 0, \pi/c) \\ (0, \pi/a, \pi/c) \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$(\pi/a, \pi/a, \pi/c) \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} (\pi/a, 0, 0) \\ (0, \pi/a, 0) \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$(0, 0, \pi/c) \quad (1)$$

Для природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток комбінації векторів модуляції (4.1.6) із повної сукупності загальною розмірністю 16 в межах об'єму ЗБ утворюють дев'ять зірок векторів модуляції (в дужках вказана їх розмірність):

1. $(0, 0, 0) \quad (1);$ 5. $(\pi/a, \pi/a, 0) \quad (1);$
2. $\begin{pmatrix} (0, 0, \pi/2c) \\ (0, 0, \bar{\pi}/2c) \end{pmatrix} \quad (2);$ 6. $\begin{pmatrix} (\pi/a, 0, \pi/c) \\ (0, \pi/a, \pi/c) \end{pmatrix} \quad (2);$ 9. $\begin{pmatrix} (\pi/a, 0, \pi/2c) \\ (\pi/a, 0, \bar{\pi}/2c) \\ (0, \pi/a, \pi/2c) \\ (0, \pi/a, \bar{\pi}/2c) \end{pmatrix} \quad (4),$
3. $(0, 0, \pi/c) \quad (1);$ 7. $(\pi/a, \pi/a, \pi/c) \quad (1);$
4. $\begin{pmatrix} (\pi/a, 0, 0) \\ (0, \pi/a, 0) \end{pmatrix} \quad (2);$ 8. $\begin{pmatrix} (\pi/a, \pi/a, \pi/2c) \\ (\pi/a, \pi/a, \bar{\pi}/2c) \end{pmatrix} \quad (2);$

що дозволяє для 9-ти сортної примітивної комірки записати загальну структурну формулу у вигляді $ABCD(EFGH)_2 I_4$.

4.2. Класифікація коливних мод та фононний спектр перовськітних природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраток

Для дослідження симетрії коливних зображень й особливостей дисперсійних кривих природних перовськітних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраток застосований метод класифікації коливних мод, описаний у попередньому розділі, який полягає в знаходженні ПКЗ з послідовним його розкладом за НЗ фактор-групи кристалу. Для модельної структури $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ (рис.4.4) з $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраткою (просторова група D_{4h}^I) одержано розклади для хвильових векторів \mathbf{k}_i високосиметричних напрямків ЗБ Γ -Z, Γ -M і Γ -X (рис. 4.3). Так, ПКЗ у точці $\Gamma(0,0,0)$ для різних типів пакетів перовськітоподібних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраток мають вигляд:

- для пакету типу А:

$$2\tau_1 + 6\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 3\tau_9 + 7\tau_{10}, \quad (4.2.1)$$

- для пакету типу В(С) :

$$2\tau_1 + 5\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 3\tau_9 + 6\tau_{10}, \quad (4.2.2)$$

- для пакету типу D:

$$2\tau_1 + 4\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 3\tau_9 + 5\tau_{10}, \quad (4.2.3)$$

відповідно.

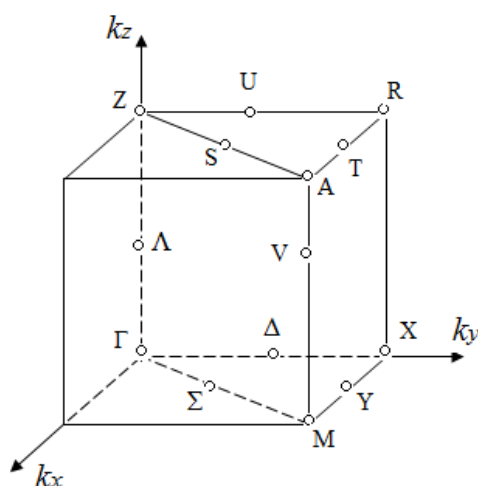


Рис. 4.3. ЗБ кристалів тетрагональної сингонії з $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраткою.

Для тетрагональних кристалів з $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґраткою в ПКЗ (4.2.1) – (4.2.3) входять тільки одномірні й двохмірні НЗ. Для природних $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґраток з пакетом типу А число дисперсійних кривих в коливному спектрі, в порівнянні з кристалами типу BaTiO_3 , вдвічі більше і дорівнює 30. Як показав аналіз [23], для напрямків ЗБ Γ -М і Γ -Х (рис.4.3) для атомів $\text{Ba}(0,0,0)$, $\text{Sr}(0,0,2c)$, $\text{O}_1(a,a,0)$ і $\text{O}_4(a,a,2c)$ характерне розщеплення двохмірного НЗ τ_{10} на два одномірні НЗ τ_1 і τ_3 . Аналіз коливного зображення і класифікації коливних мод природних $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґраток типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ приведено у додатку Ж.

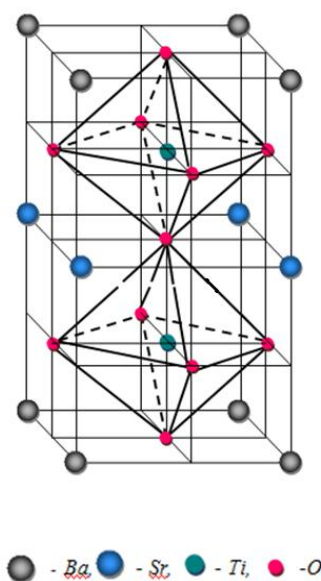


Рис. 4.4. Природна $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґратка типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$.

Класифікація коливних мод кристалів типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ приведена в додатку Ж.

Отже, зображення групи симетрії хвильового вектора у трьохмірному просторі може бути доповнено в $(3+d)$ –мірному просторі, що дозволяє послідовно описувати фізичні властивості складних кристалічних систем, в тому числі, які терплять фазові перетворення. Розгляд симетрії центру і границі ЗБ ПК ґратки, включаючи параметри внутрішнього простору, досить

повно відображає поведінку коливних мод складного кристалу, що підтверджується експериментальними даними.

Для дослідження фононої підсистеми природних $(2a \times 2a \times 4c)$ –надграток застосовується проста модель короткодіючих силових постійних з константами радіальної взаємодії в межах перших трьох координаційних груп. Використовуючи дану модель міжатомної силової взаємодії при розгляді динаміки ґратки зручно користуватися надпросторовим підходом.

Опишемо механізм побудови УДМ для кристалічних утворень з $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґраткою. На рис.4.5 зображено структуру природної $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґратки типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$, в якій еквівалентні позиції зайняті атомами одного сорту.

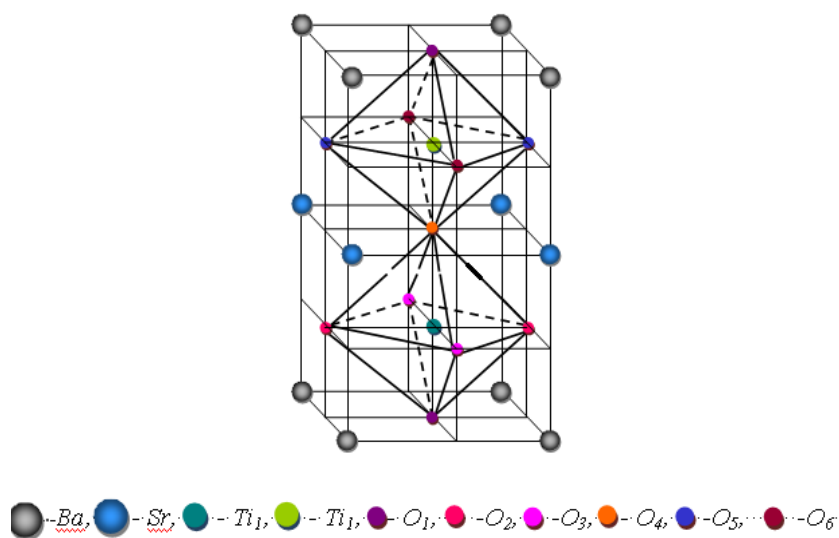


Рис.4.5. $(2a \times 2a \times 4c)$ –надґратка типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ з односортними атомами в еквівалентних позиціях.

Шістнадцять вузлів $(0,0,0)$, $(a,0,0)$, $(0,a,0)$, $(a,a,0)$, $(0,0,c)$, $(a,0,c)$, $(0,a,c)$, (a,a,c) , $(0,0,2c)$, $(a,0,2c)$, $(0,a,2c)$, $(a,a,2c)$, $(0,0,3c)$, $(a,0,3c)$, $(0,a,3c)$, $(a,a,3c)$ розподіляються по дев'ятьох орбітах. В оберненому просторі формально це призводить до розщеплення зірок векторів модуляції.

Схема побудови УДМ для кристалічної структури $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ аналогічна до такої, що використовувалась у попередніх розділах для складних кристалів кубічної сингонії. Вибір базової структури забезпечував

наявність у її вузлах певних атомів кристалу. Кількість модуляційних векторів співпадала з кількістю атомів в елементарній комірці s , а розмірність побудованої матриці співпадала з розмірністю класичної ДМ, тобто $(3s \times 3s)$.

Рисунок 4.5 ілюструє атомні оточення всіх 10 зайнятих позицій із врахуванням трьох композиційних груп. Силкові постійні зв'язків $\text{Ti}-\text{O}$, $\text{Ba}-\text{O}$, $\text{Sr}-\text{O}$, $\text{O}-\text{O}$, $\text{Ba}-\text{Ti}$, $\text{Sr}-\text{Ti}$, $\text{Ba}-\text{Ba}$, $\text{Sr}-\text{Sr}$, $\text{Ba}-\text{Sr}$, $\text{O}-\text{O}$, $\text{Ti}-\text{Ti}$ будемо позначати $\alpha_1^{\text{Ti}-\text{O}}$, $\alpha_2^{\text{Ba}-\text{O}}$, $\alpha_2^{\text{Sr}-\text{O}}$, $\alpha_2^{\text{O}-\text{O}}$, $\alpha_3^{\text{Ba}-\text{Ti}}$, $\alpha_3^{\text{Sr}-\text{Ti}}$, $\alpha_4^{\text{Ba}-\text{Ba}}$, $\alpha_4^{\text{Sr}-\text{Sr}}$, $\alpha_4^{\text{Ba}-\text{Sr}}$, $\alpha_4^{\text{O}-\text{O}}$, $\alpha_4^{\text{Ti}-\text{Ti}}$, відповідно, де нижній індекс вказує на координаційну групу. Що стосується позицій з вакансіями, вважатимемо, що їх займають атоми з нуль-масою і оточені нульовим силовим оточенням незалежно від того, які з атомів знаходяться у першій, другій або третій координаційній групі. При попаданні будь-якого атома у позицію з вакансією він не привносить змін в УДМ, будучи ізольованим від решти атомів за рахунок нульового силового оточу.

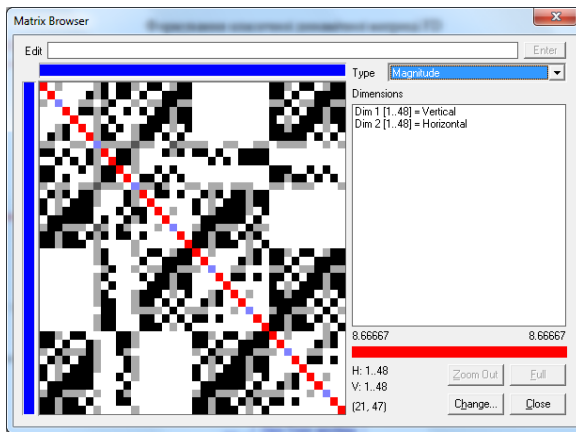
У надпросторовому підході [19], традиційно, квадрати фононних частот є розв'язками секулярного рівняння розмірності (48×48) (2.1.22). Наочно чисельна структура УДМ у матричному браузері математичної системи *Maple* для високосиметричних напрямів ЗБ кристалів типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ приведена на рис. 4.6.

При виборі базису ПК ґратки в елементарній комірці для пакетів природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраток необхідно розглядати 16 позицій атомів. В таблиці 4.1 вказано зайняті та вакантні позиції атомів, які слід враховувати при побудові УДМ природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраток для різних типів пакетів.

Розрахунок фононного спектру кристалів типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ з $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраткою в концепції надпросторової симетрії проведений згідно методики, описаної у попередніх розділах. На рис. 4.7 - 4.10 приведено розраховані модельні фононні спектри для структури $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$

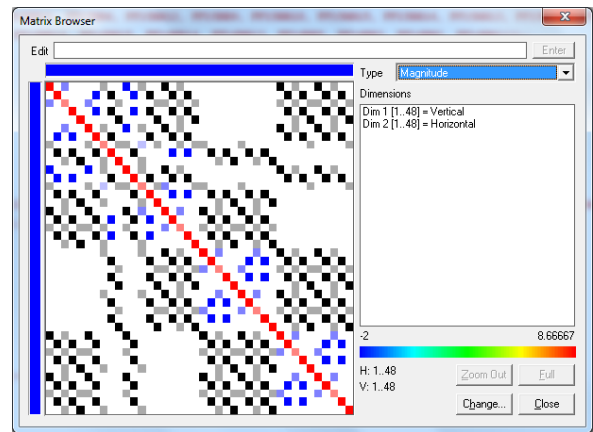
та природних надґраток типів типу $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ (пакет типу А), типу $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (пакет типу В(С)), і типу $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ (пакет типу D) у наближеннях еквідистантного та нееквідистантного силового поля для значень силових постійних, використаних для розрахунку фононного спектру кристалу BaTiO_3 .

Напрямок Γ -R



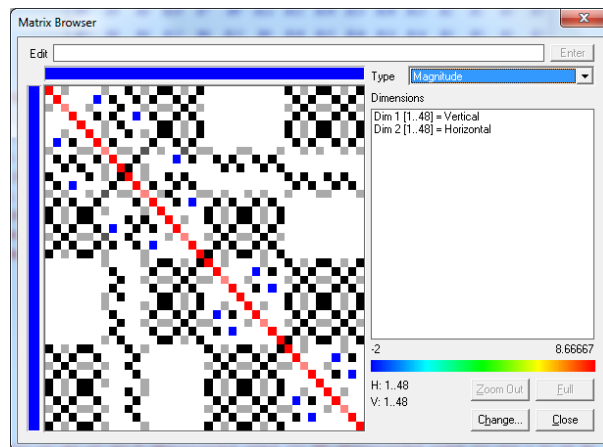
а)

Напрямок Γ -Z



б)

Напрямок Γ -M



в)

Рис. 4.6. Структура УДМ кристалу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ для деяких напрямків ЗБ ($\alpha_1^{\text{Ti-O}} = 85 \text{ Н/м}$, $\alpha_2^{\text{Ba-O}} = 52 \text{ Н/м}$, $\alpha_2^{\text{Sr-O}} = 72 \text{ Н/м}$, $\alpha_2^{\text{O-O}} = 78 \text{ Н/м}$, $\alpha_3^{\text{Ba-Ti}} = 22 \text{ Н/м}$, $\alpha_3^{\text{Sr-Ti}} = 12 \text{ Н/м}$, $\alpha_4^{\text{Ba-Ba}} = 8 \text{ Н/м}$, $\alpha_4^{\text{Sr-Sr}} = 5.75 \text{ Н/м}$, $\alpha_4^{\text{Ba-Sr}} = 6 \text{ Н/м}$, $\alpha_4^{\text{O-O}} = 5 \text{ Н/м}$, $\alpha_4^{\text{Ti-Ti}} = 7 \text{ Н/м}$, хвильовий вектор $k(1,1, \frac{1}{2})$ (а), $k(0,0, \frac{1}{2})$ (б), $k(1,0, \frac{1}{2})$ (в) в одиницях π/a).

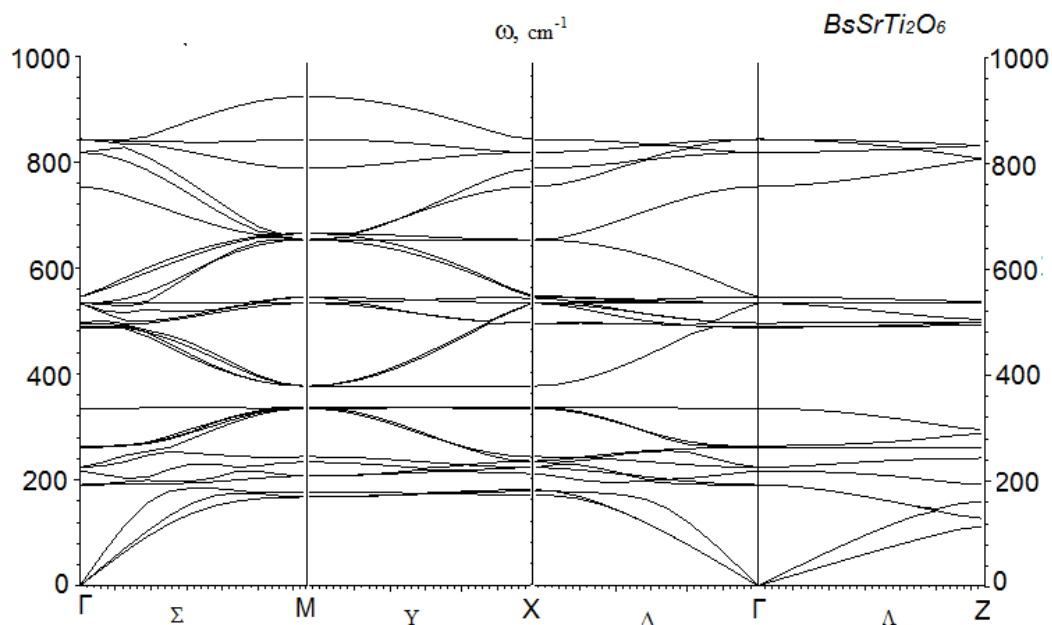
Таблиця 4.1.

Пакети природних ($2a \times 2a \times 4c$) – надграток							
А		В		С		D	
Позиція	Атом	Позиція	Атом	Позиція	Атом	Позиція	Атом
(0,0,0)	Ba	(0,0,0)	Ba	(0,0,0)	Ba	(0,0,0)	Ba
(a,0,0)	×	(a,0,0)	×	(a,0,0)	×	(a,0,0)	×
(0,a,0)	×	(0,a,0)	×	(0,a,0)	×	(0,a,0)	×
(a,a,0)	O	(a,a,0)	O	(a,a,0)	×	(a,a,0)	×
(0,0,c)	×	(0,0,c)	×	(0,0,c)	×	(0,0,c)	×
(a,0,c)	O	(a,0,c)	O	(a,0,c)	O	(a,0,c)	O
(0,a,c)	O	(0,a,c)	O	(0,a,c)	O	(0,a,c)	O
(a,a,c)	Ti	(a,a,c)	Ti	(a,a,c)	Ti	(a,a,c)	Ti
(0,0,2c)	Ba	(0,0,2c)	Ba	(0,0,2c)	Ba	(0,0,2c)	Ba
(a,0,2c)	×	(a,0,2c)	×	(a,0,2c)	×	(a,0,2c)	×
(0,a,2c)	×	(0,a,2c)	×	(0,a,2c)	×	(0,a,2c)	×
(a,a,2c)	O	(a,a,2c)	×	(a,a,2c)	O	(a,a,2c)	×
(0,0,3c)	×	(0,0,3c)	×	(0,0,3c)	×	(0,0,3c)	×
(a,0,3c)	O	(a,0,3c)	O	(a,0,3c)	O	(a,0,3c)	O
(0,a,3c)	O	(0,a,3c)	O	(0,a,3c)	O	(0,a,3c)	O
(a,a,3c)	Ti	(a,a,3c)	Ti	(a,a,3c)	Ti	(a,a,3c)	Ti
тип $Ba_2Ti_2O_6$		тип $Ba_2Ti_2O_5$		тип $Ba_2Ti_2O_5$		тип $Ba_2Ti_2O_4$	

Теоретичний аналіз динаміки гратки кристалів типу $BaSrTi_2O_6$ з ($2a \times 2a \times 4c$) – надграткою пов'язаний з труднощами, обумовленими не тільки великим обсягом обчислень, але й відсутністю експериментальної інформації. В зв'язку з цим, виходячи із загальних структурних принципів, було проведено класифікацію коливних мод при хвильовому векторі $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, т.б. фундаментальних коливань, при яких всі конгруентні атоми переміщуються в фазі (дод. Ж). Аналіз в центрі ЗБ власних векторів, що відповідають розрахованим нормальним коливанням, підтверджує їх розділення за типами симетрії. Більшість коливань являє собою змішаний характер рухів. При віддаленні від центру ЗБ характер власних векторів змінюється.

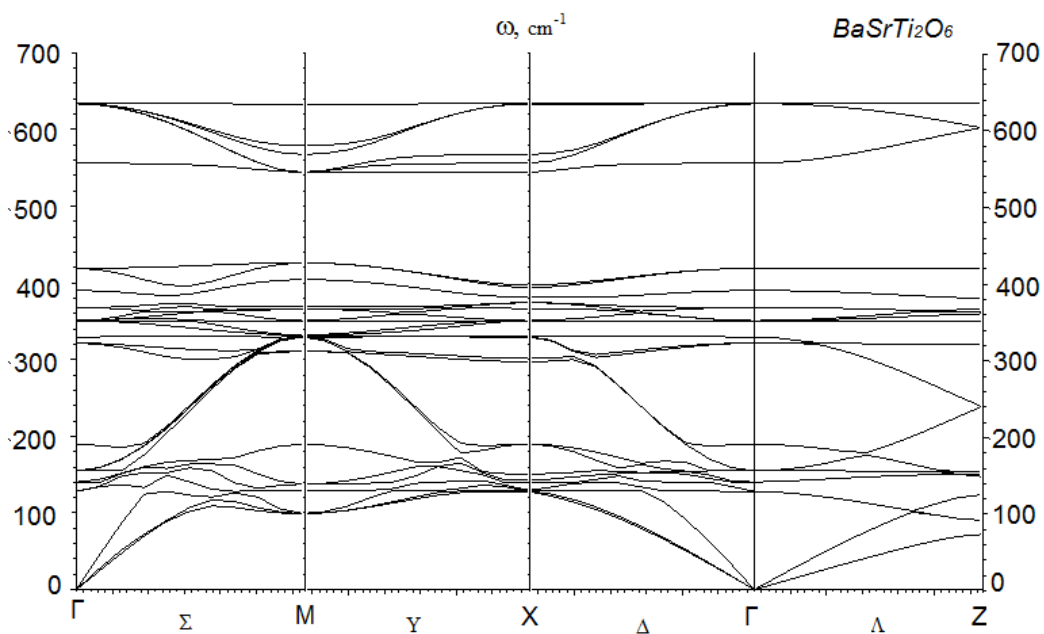
Одержана при розрахунку частота верхньої оптичної моди в наближеннях еквідистантного і нееквідистантного силового поля змінюється

а) випадок еквідистантного наближення



$$\alpha_1 = 160.5 \text{ Н/м}, \alpha_2 = 90 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 60 \text{ Н/м}$$

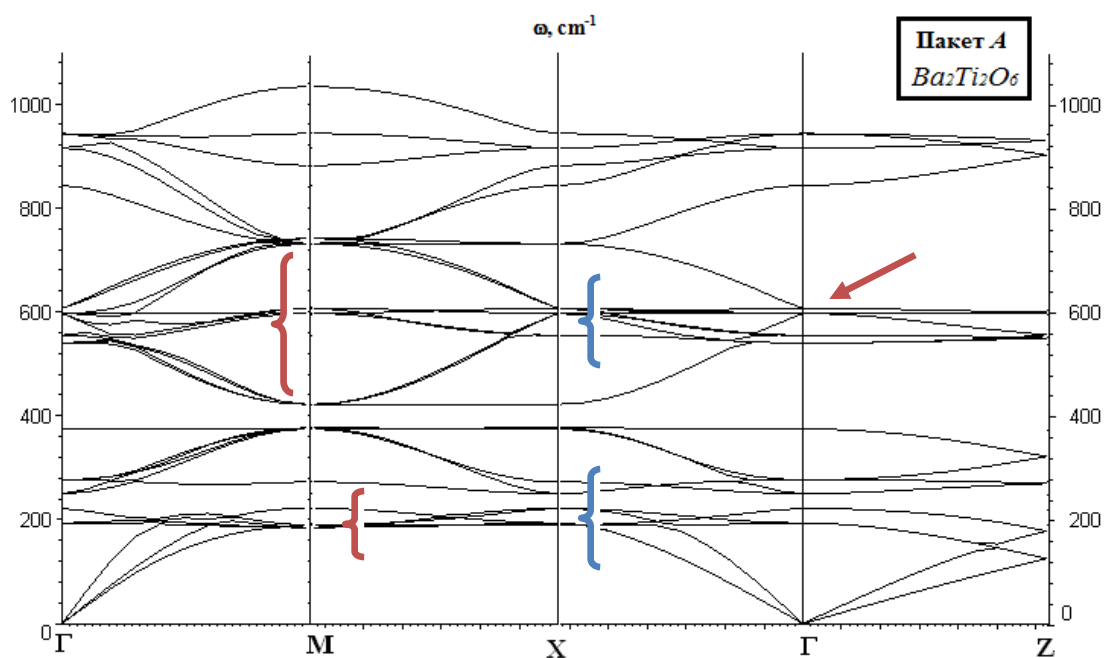
б) випадок нееквідистантного наближення



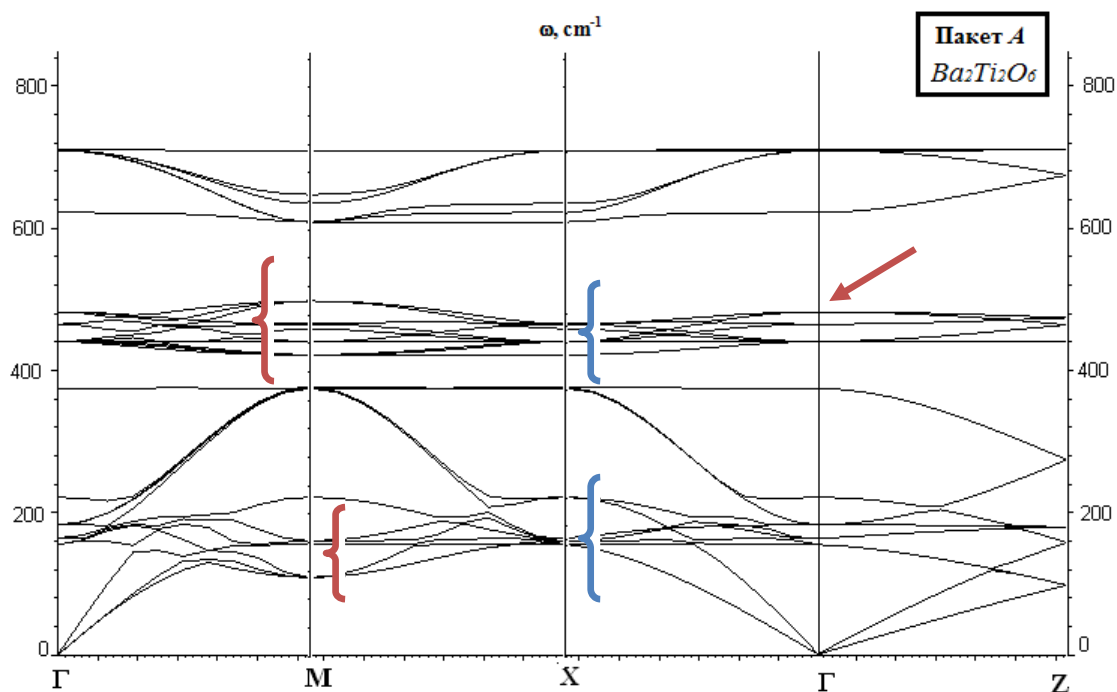
$$\alpha_{11} = 150.5 \text{ Н/м}, \alpha_{12} = 160.5 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 75 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 100 \text{ Н/м},$$

$$\alpha_{23} = 90 \text{ Н/м}, \alpha_{31} = 55 \text{ Н/м}, \alpha_{32} = 62 \text{ Н/м}$$

Рис. 4. 7. Фононный спектр кристалів типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$



а)



б)

Рис. 4.8. Фононний спектр кристалів типу $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ (пакет A)

а) в наближенні еквідистантного силового поля

 $(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_2 = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м});$

б) в наближенні нееквідистантного силового поля

 $(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 10 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м}).$

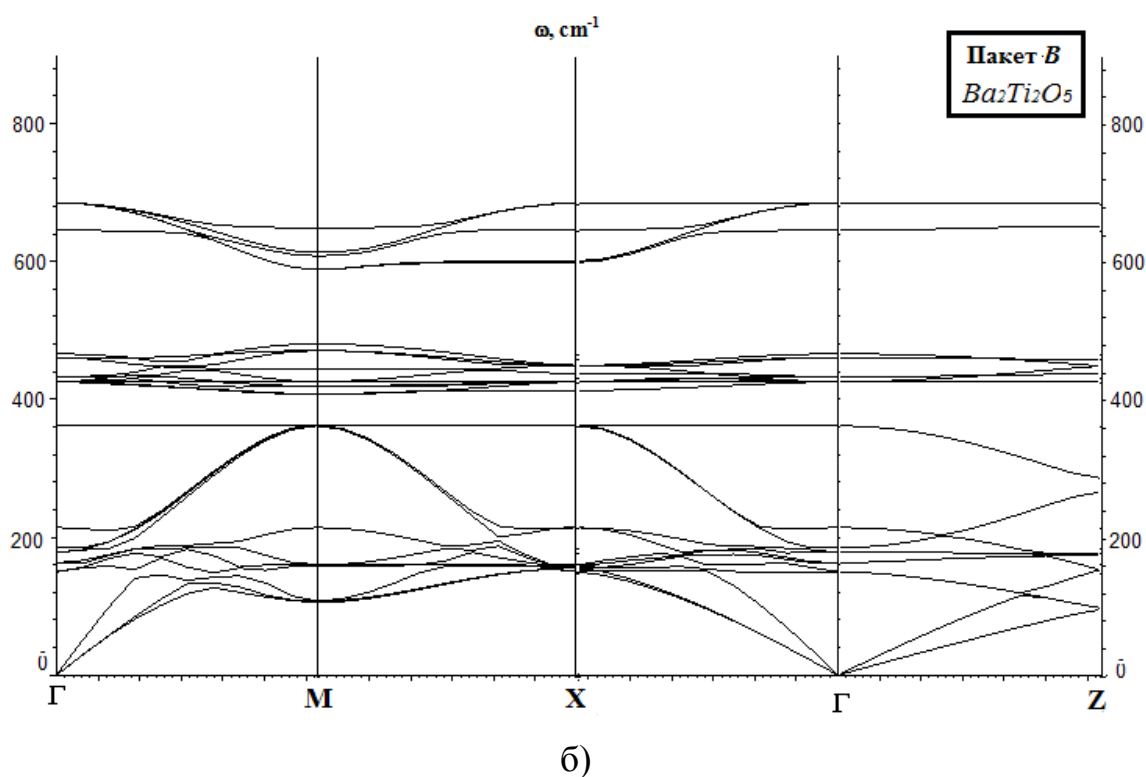
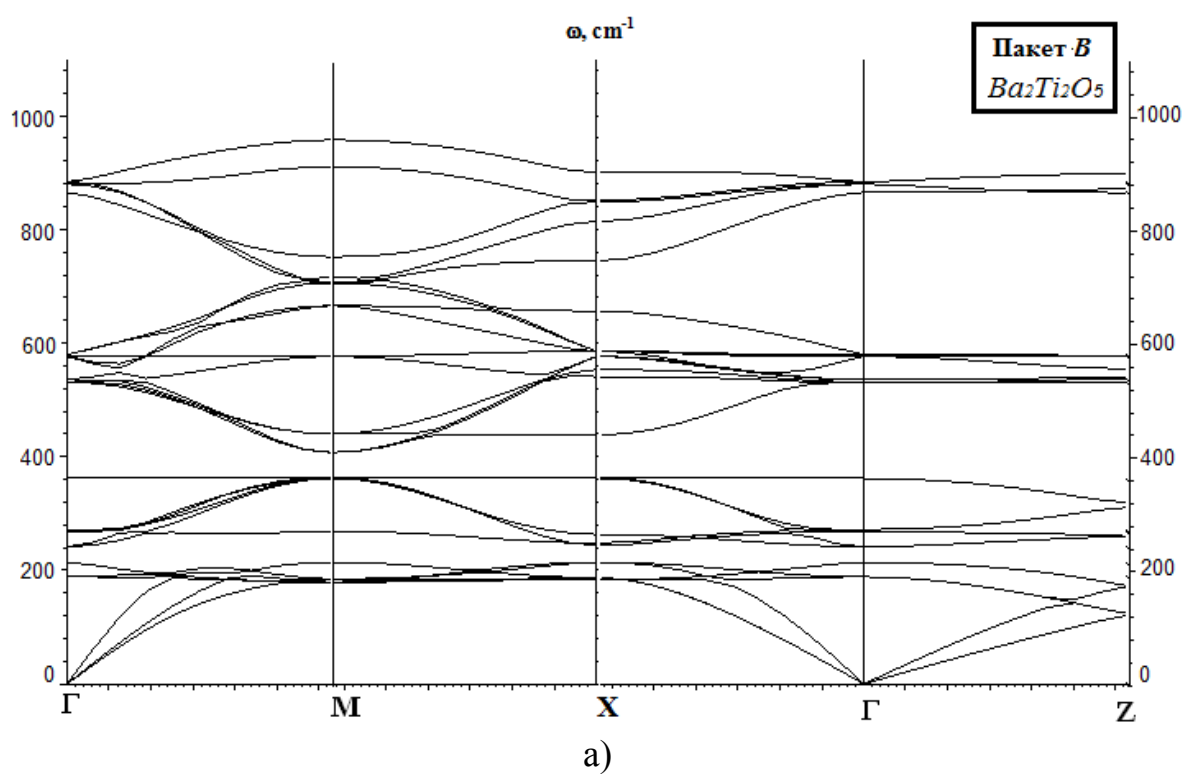


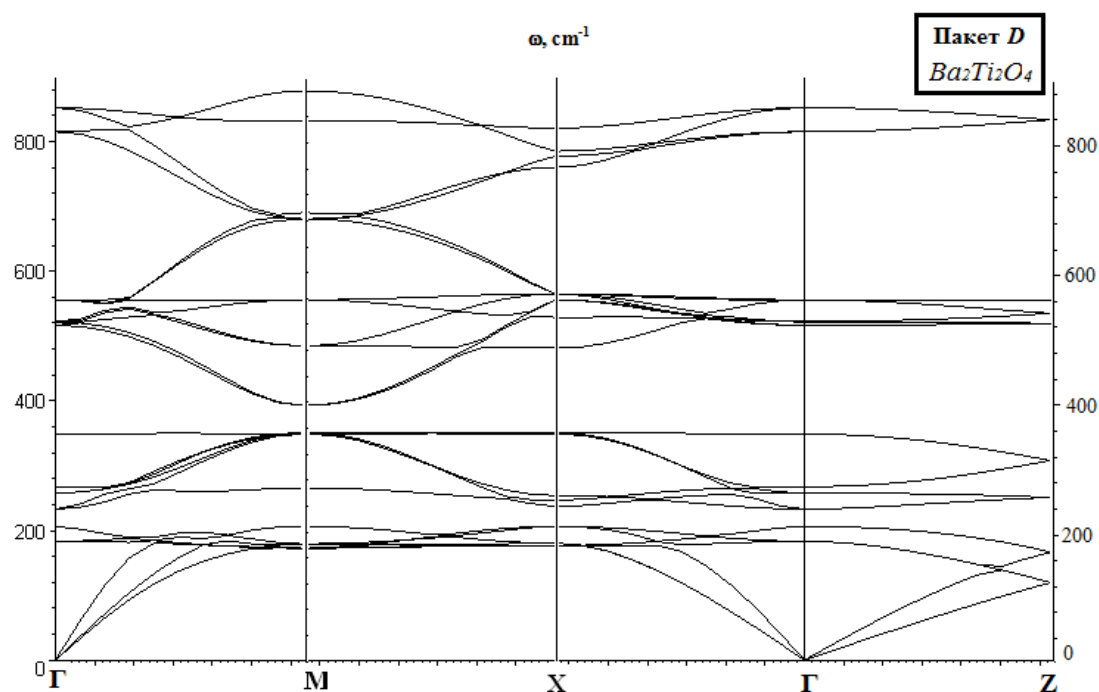
Рис. 4.9. Фононный спектр кристалів типу $Ba_2Ti_2O_5$ (пакет B)

а) в наближенні еквідистантного силового поля

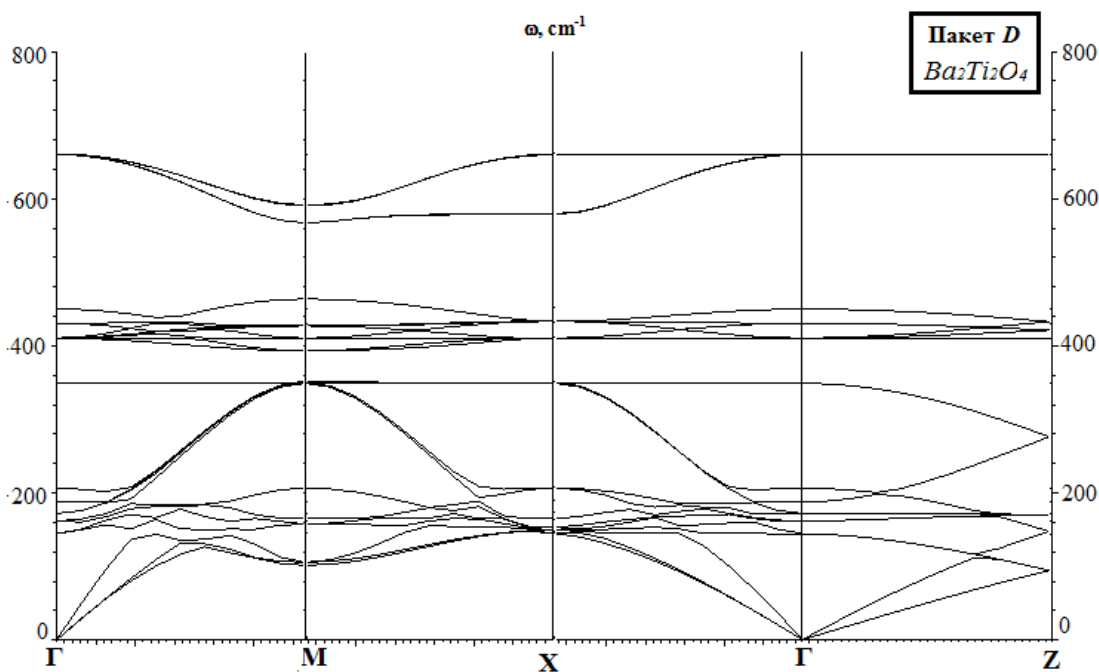
$$(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_2 = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м});$$

б) в наближенні нееквідистантного силового поля

$$(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 10 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м}).$$



а)



б)

Рис. 4.10. Фононный спектр кристаллов типа $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ (пакет D)

а) в приближении эквидистантного силового поля

$$(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_2 = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м});$$

б) в приближении неэквидистантного силового поля

$$(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 10 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м}).$$

в бік зменшення для всіх розглянутих типів пакетів природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток.

Для всіх пакетів природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток побудовані УДМ є ермітовими, що не допускає існування від’ємних значень $\omega(\mathbf{k})$ і узгоджується з результатами теоретико-групового аналізу. При відході від еквідистантного наближення в фононному спектрі спостерігається досить значний енергетичний діапазон, що дозволяє покращувати розрахунки законів дисперсії $\omega^2(\mathbf{k})$ для високосиметричних напрямків і точок ЗБ. При наявності експериментальних даних фононних частот є можливість значного покращення модельних розрахунків.

Таким чином, за допомогою методів теоретико-групового аналізу можна встановити загальні характеристики дисперсійних кривих, що впливають із симетрії елементарної комірки – розподіл за НЗ, наявність вироджень в симетричних точках ЗБ у наближенні еквідистантного силового поля. При врахуванні модуляції силових постійних виродження фононних частот зникають.

Висновки до розділу 4

1. Показана можливість застосування концепції надпросторової симетрії до опису перовськітних кристалів тетрагональної сингонії; проведено узагальнений $(3 + d)$ – мірний опис модельної структури $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$, як $(2a \times 2a \times 4c)$ – надгратки, виходячи з одноатомної ПК гратки протокристалу.
2. Описано механізм побудови УДМ для кристалічних утворень тетрагональної сингонії типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ з $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграткою, яка є ермітовою, що узгоджується з результатами теоретико-групового аналізу.
3. Представлено теоретико-груповий аналіз фундаментальних коливань в концепції надпросторової симетрії для перовськітоподібних природних

$(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток. В точці $\Gamma(0,0,0)$ одержано повні коливні зображення для всіх можливих пакетів вищевказаних надграток. Для атомів $Ba(0,0,0)$, $Sr(0,0,2c)$, $O_1(a,a,0)$, $O_4(a,a,2c)$ наявне розщеплення двохмірного незвідного зображення τ_{10} на одномірні незвідні зображення τ_1 і τ_3 .

4. Розраховано дисперсію фононів вздовж високосиметричних напрямків ЗБ в модельній структурі $BaSrTi_2O_6$ в еквідистантному та нееквідистантному наближеннях, досліджено генезис фононного спектру при переході до пакету типу А (структура $Ba_2Ti_2O_6$), пакету типу В(С) (структура $Ba_2Ti_2O_5$) та пакету типу D (структура $Ba_2Ti_2O_4$). При відході від еквідистантності у фононному спектрі з'являється значний енергетичний діапазон, в межах якого, при наявності експериментальних даних, є можливість покращення модельних розрахунків законів дисперсії для високосиметричних точок і напрямків ЗБ. Врахування модуляції силових постійних приводить до усунення нефізичних вироджень у високосиметричних точках ЗБ у наближенні еквідистантного силового поля.

РОЗДІЛ 5

ДИНАМІКА ГРАТКИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СІМЕЙСТВА ПЕРОВСЬКІТУ В НАДПРОСТОРОВОМУ ПІДХОДІ

Оксиди сімейства перовськіту складають найбільш багаточисельну групу сегнетоелектричних матеріалів, важливих у практичному відношенні. Для оптимізації фізичних властивостей щодо конкретного практичного застосування використовуються тверді розчини (ТР) різних сегнетоелектриків і споріднених їм матеріалів. На даний час накопичений великий експериментальний матеріал про ізоморфні заміщення в оксидах сімейства перовськіту.

В розділі застосовано надпросторовий підхід щодо опису динаміки ґратки ТР сімейства перовськіту. ТР типу $(A'_{1-x}A''_x)(B'_{1-y}B''_y)O_3$ розглядаються як модельний об'єкт для дослідження в концепції надпросторової симетрії. На основі побудованої УДМ зроблені розрахунки фононних спектрів складних систем в моделі короткодіючих силових постійних. Останні розраховувались на основі експериментальних даних з комбінаційного розсіювання. Досліджена поведінка фононних мод в складних системах типів ТР киснево-октаедричних перовськітів типів $(A'_{1-x}A''_x)(B'_{1-y}B''_y)O_3$, $(A'_{1-x}A''_x)BO_3$ та $A(B'_{1-y}B''_y)O_3$ для різних моделей заміщення у катіонних надґратках.

5.1. Типи твердих розчинів сімейства перовськіту

Більшість сегнетоелектричних і діелектричних матеріалів, на основі яких виготовляється кераміка, відносяться до перовськітів і характеризуються сегнетоелектричними, п'єзоелектричними, піроелектричними та нелінійними діелектричними властивостями [169].

Найбільш відомим серед сегнетоелектриків сімейства перовськіту є кристал $BaTiO_3$. Наявність ФП з впорядкованої поляризованої низькосиметричної фази у невпорядковану високосиметричну фазу є характерною особливістю сегнетоелектричних матеріалів. При цьому

відбувається деформація підґраток, результатом якої є виникнення спонтанної поляризації (\vec{P}_s). На рис. 5.1 зображено зміну симетрії кристалу BaTiO_3 в точці ФП при переході “кубічна фаза” - “тетрагональна фаза”. В кубічній фазі титанат барію є параелектриком, в тетрагональній – сегнетоелектриком.

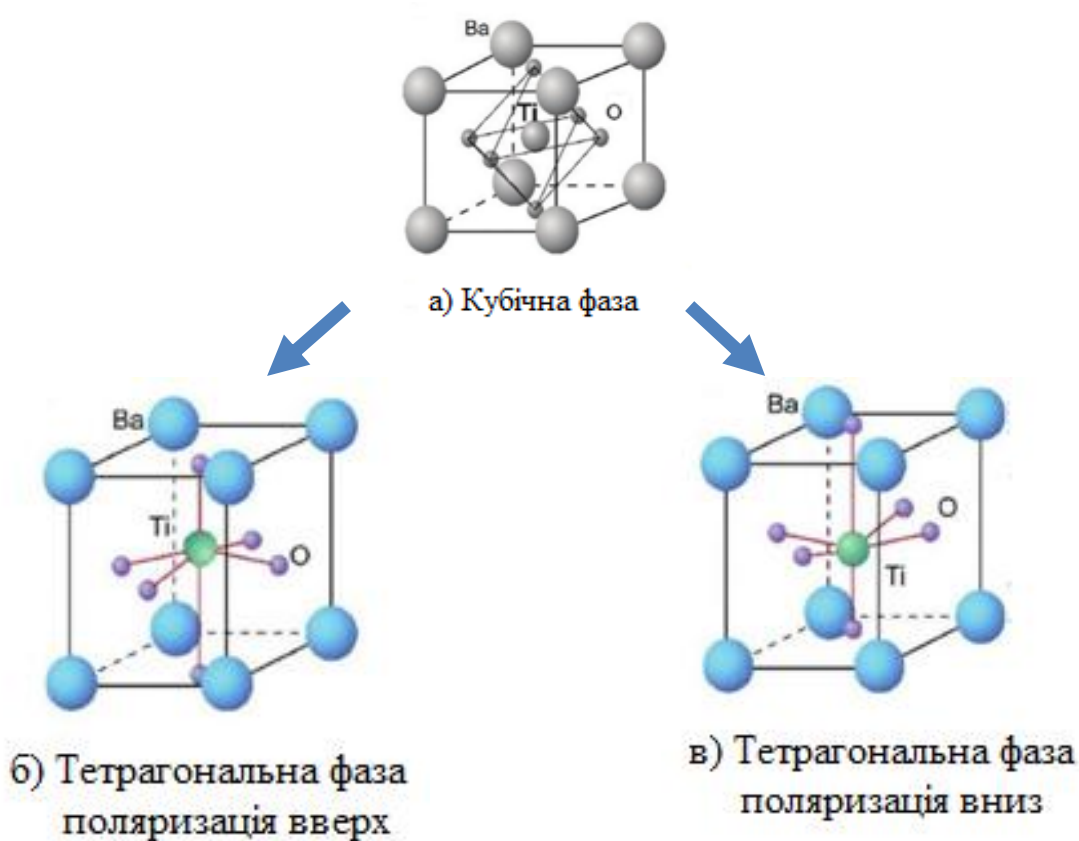


Рис. 5.1. Структура кристалу BaTiO_3 в кубічній параелектричній фазі (а) і тетрагональній сегнетоелектричній фазі (б, в) [166, 167].

Характерною особливістю сегнетоелектриків є значне зростання діелектричної проникності в області ФП (рис. 5.2). Для кристалу BaTiO_3 в області температур 120-130 °С тангенс кута діелектричних втрат сягає максимального значення.

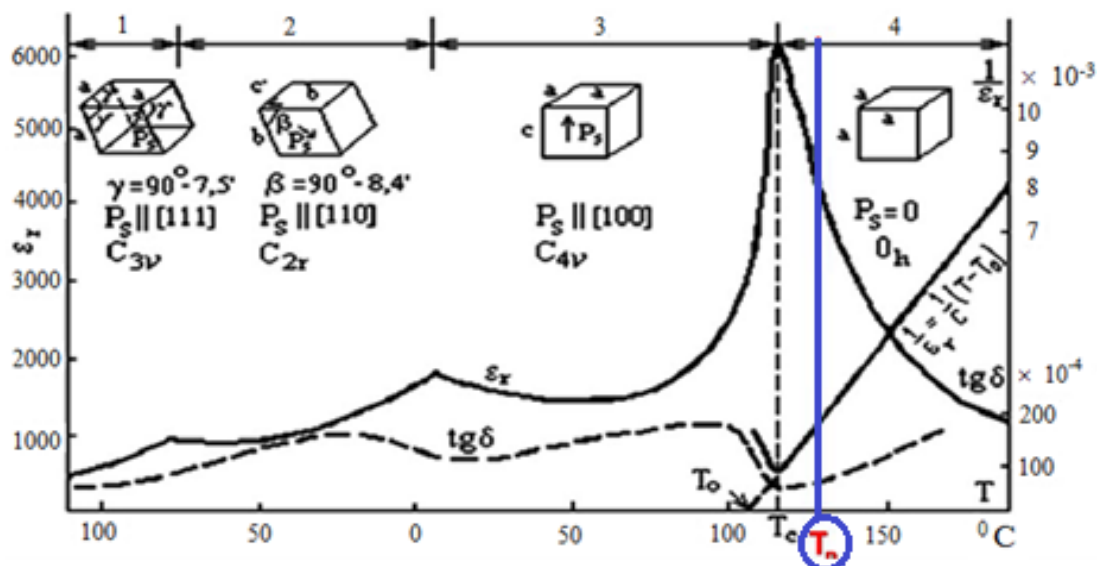


Рис. 5.2. Температурні залежності діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат при ФП в кристалі BaTiO_3 . Частота вимірювань становить 1кГц [156].

Існує ряд ТР із структурою типу BaTiO_3 , які характеризуються нелінійними властивостями в досить широкому температурному діапазоні. До них належать бінарні системи - ТР типів $(\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{A}_x^{\text{II}})\text{TiO}_3$ та $\text{A}(\text{B}_{1-y}^{\text{I}}\text{B}_y^{\text{II}})\text{O}_3$.

Тверді розчини типу $(\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{A}_x^{\text{II}})\text{TiO}_3$. До ТР сімейства перовськіту типу $(\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{A}_x^{\text{II}})\text{TiO}_3$, кристалічна структура яких зображена на рис.5.3, належить ТР $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Останній утворюють титанат стронцію (SrTiO_3) з титанатом барію (BaTiO_3) у всьому концентраційному діапазоні значень x і характеризуються статистичним розподілом катіонів А-підґратки [170]. Температура ФП сегнетоелектрик-параелектрик в матеріалах на основі $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ знаходиться в межах температур ФП для SrTiO_3 та BaTiO_3 , тобто від -265°C до 120°C і лінійно змінюється залежно від співвідношення $\text{Ba}:\text{Sr}$ [170].

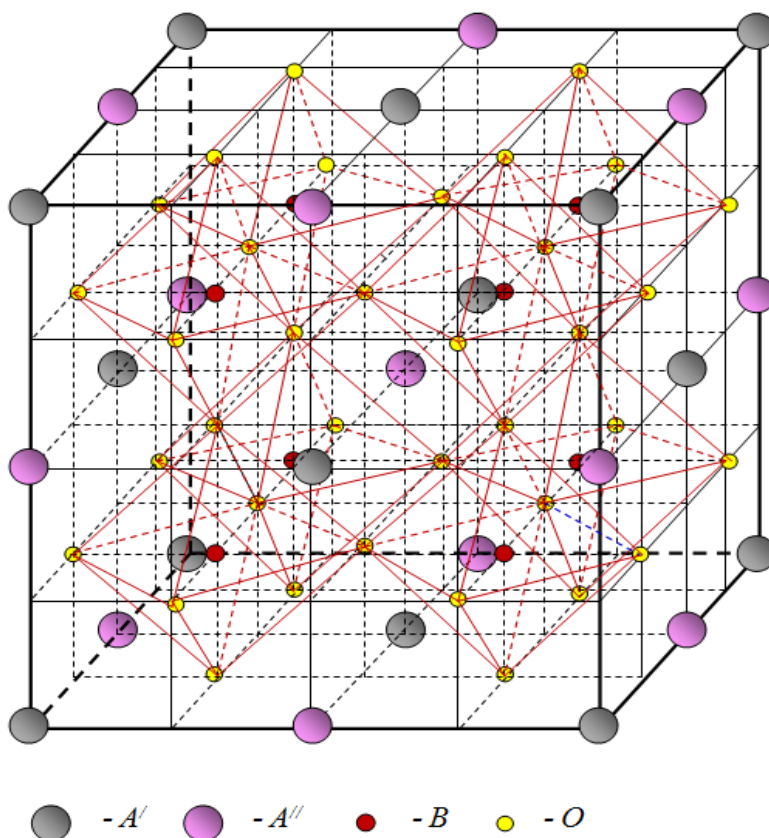


Рис. 5.3. Кристалічна ґратка ТР типу $(A'_{1-x}A''_x)\text{TiO}_3$.

Тверді розчини типу $A(B'_{1-y}B''_y)\text{O}_3$. Перспективними діелектричними матеріалами з нелінійними властивостями серед ТР типу $A(B'_{1-y}B''_y)\text{O}_3$ (рис.5.4) є ТР $\text{Ba}(\text{Ti}'_{1-y}\text{Zr}''_y)\text{O}_3$ [171-177].

Кристал цирконату барію (BaZrO_3) структурного типу перовськіту, характеризується кубічною сингонією і описується просторовою групою симетрії $Pm\bar{3}m$ з параметром елементарної комірки $a = 4.1814 \text{ \AA}$. В температурному інтервалі від -230°C до 1300°C ФП відсутні. З BaTiO_3 утворює ТР $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ у всьому концентраційному діапазоні [171]. Останній характеризується різними властивостями:

- при $0 \leq y \leq 0.1$ - сегнетоелектричними;
- при $0.1 \leq y \leq 0.4$ - релаксаційними [178];
- при $y \geq 0.4$ - антисигнетоелектричними [179].

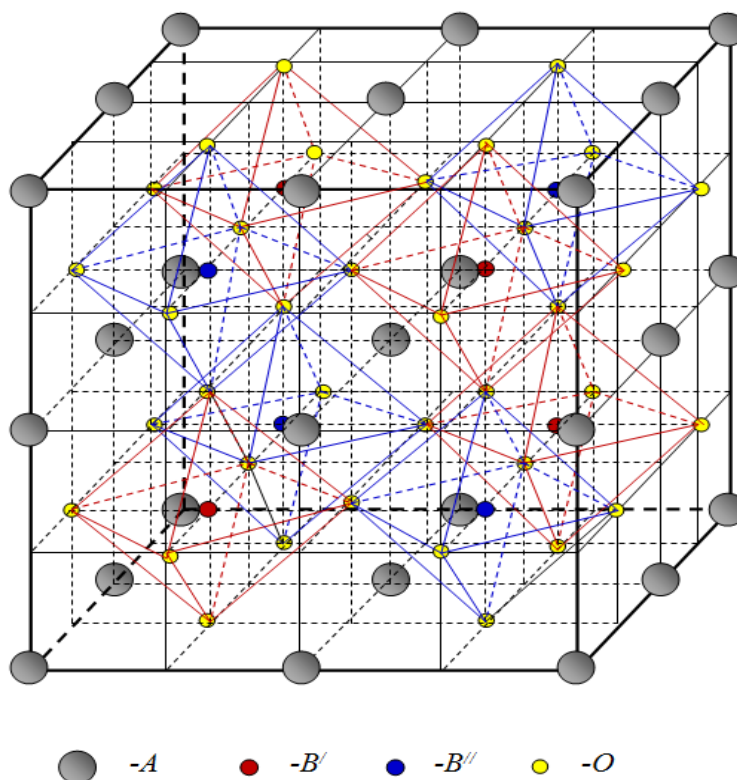


Рис. 5.4. Кристалічна структура ТР типу $A(B_{1-y}^{I}B_y^{II})O_3$.

В залежності від способу отримання матеріалів, домішок додаткових фаз, мікроструктурних особливостей вказані межі є доволі розмитими [180, 181]. В зв'язку з нерівномірним розподілом іонів Ti^{4+} і Zr^{4+} в об'ємі матеріалу ФП ТР $Ba(T_{1-y}Zr_y)O_3$ також є розмитими. Причому температура ФП в матеріалах на основі ТР $Ba(T_{1-y}Zr_y)O_3$ залежить від вмісту цирконію, а саме, зростання вмісту цирконію приводить до пониження температури ФП [182].

Особливий інтерес серед ТР типу $AB_{0,5}^{I}B_{0,5}^{II}O_3$ викликають також ТР $PbSc_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ і $PbSc_{0,5}Nb_{0,5}O_3$, які у повністю неупорядкованій фазі мають структуру перовськіту. В залежності від впорядкування іонів скандію і танталу (ніобію) залежать фізичні властивості і характер ФП в цих матеріалах. Так, для розупорядкованих сполук характерним є розмитий сегнетоелектричний ФП з проявом релаксаторних властивостей, що залежать від степені впорядкування, тоді як впорядковані сполуки Pb_2ScTaO_6 і Pb_2ScNbO_6 поведуть себе як звичайні сегнетоелектрики [183-186].

Високотемпературна фаза розупорядкованих ТР $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ і $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ має симетрію $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (структура перовськіту з хімічною формулою ABO_3). При пониженні температури у ТР проходить ФП в ромбоедричну фазу (симетрія низькотемпературної фази $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $\text{R}\bar{3}\text{m}$, симетрія низькотемпературної фази $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ поки остаточно не визначена [184]).

В неупорядкованих ТР наявні нанообласті, що підтверджено експериментальними дослідженнями динаміки кристалічної ґратки методом комбінаційного розсіювання світла [187,188]. По симетрії у високосиметричній фазі неупорядкованих ТР відсутні раман-активні моди. Наявність упорядкованих нанообластей приводить до ускладнення картини спотворень кристалічної ґратки в неупорядкованих ТР, порівняно з упорядкованими ТР. При цьому важливу роль при ФП відіграють і сегнетоелектрична “м’яка” мода, і антисегнетоелектрична “м’яка” мода в $\text{Pb}_2\text{ScNbO}_6$, і “м’яка” мода, пов’язана з поворотом октаедра, в $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ [189,190]. Теоретичних розрахунків динаміки ґратки ТР $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ і $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, мабуть, не проводилось. В концепції надпросторової симетрії досліджується динаміка ґратки цих сполук, обговорюються причини сегнетоелектричної нестійкості в них.

В таблиці 5.1 приведено значення частот фононних мод в центрі ЗБ ($\mathbf{q}=0$) і в точці $\mathbf{R} = \frac{2\pi}{a_0} \left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right)$ для ТР $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ і $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, розрахованих в концепції надпросторової симетрії, а також частоти коливань, розраховані іншими авторами [191]. Фононний спектр, розрахований авторами [191], приведено на рис.5.5 , 5.6. Шляхом порівняння розрахованих частот фононних мод з розрахунками інших авторів, визначені значення силових постійних.

Як видно в табл.5.1, ТР $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ і $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ є нестійкими по відношенню до сегнетоелектричної моди коливань. Для всього ряду сполук $\text{PbB}'_{0.5}\text{B}''_{0.5}\text{O}_3$ фононні спектри якісно схожі. Їх особливістю є наявність в центрі ЗБ “м’якої” моди коливань симетрії Γ_{15} , яка відповідає сегнетоелектричній нестійкості ґратки. Щодо природи сегнетоелектричного ФП у складних оксидних системах із структурою перовськіту, то в літературі зустрічаються дві точки зору: одна група авторів вважає, що цей ФП зв’язаний із впорядкуванням іону В в центрі октаедра і є ФП типу порядок-безпорядок [191], інша – відносить цей перехід до переходів типу зміщення і зв’язують його з нестабільністю ґратки по відношенню до ТО-моди.

Таблиця 5.1.
Частоти коливань (cm^{-1}) в точці $\Gamma(0,0,0)$ для ТР $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ і $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

Твердий розчин Фонон	$\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($a_0 = 3.94 \text{ \AA}$) Експ. [191]	$\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ ($a_0 = 4.03 \text{ \AA}$) Експ. [191]
$\Gamma_{15}(2)$ ТО	80.2i	56.9i
$\Gamma_{25}(1)$ LO	80.9	107.9
$T_{2u}(3)$	182.3	173.6
$T_{1u}(2)$ ТО	186.2	232.9
$T_{1u}(1)$ LO	312.1	313.8
$T_{1u}(2)$ ТО	326.7	499.4
$T_{1u}(1)$ LO	483.8	560.2

З табл. 5.1 і рис. 5.5-5.6 видно, що нестабільною модою є також мода R_{15} на границі ЗБ. В обох нестабільних модах переважають зміщення іонів свинцю і кисню. Виходячи з розрахунків, можна стверджувати і про можливість існування антисегнетоелектричного стану в цих сполуках. При цьому структура антисегнетоелектричної фази є комбінацією зміщень іонів за власними векторами моди R_{15} і полярної моди Γ_{15} , а зміщення за вектором полярної моди є антипаралельними в сусідніх комірках структури перовськіту.

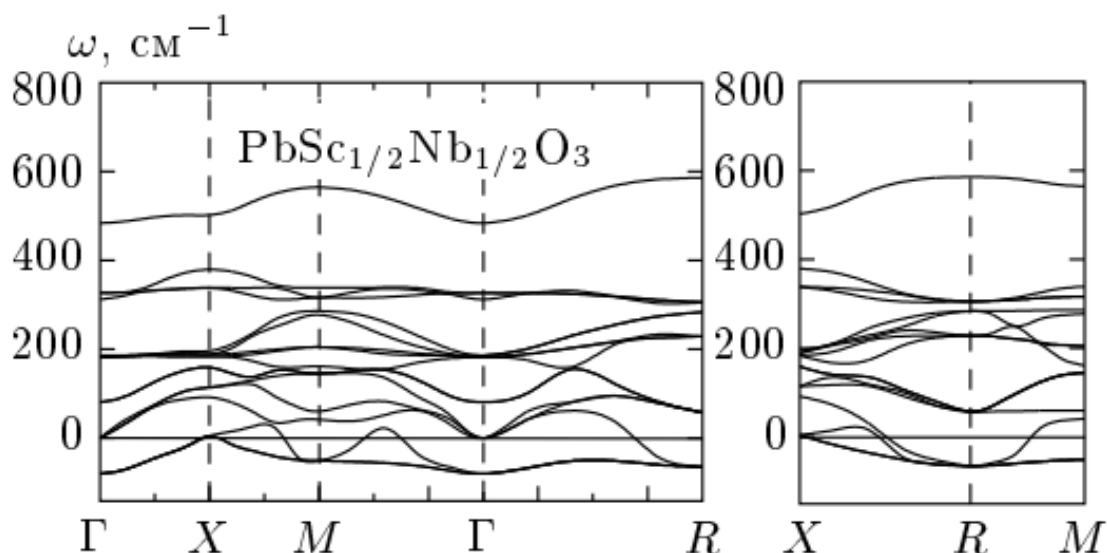


Рис.5.5. Фононний спектр ТР $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [191].

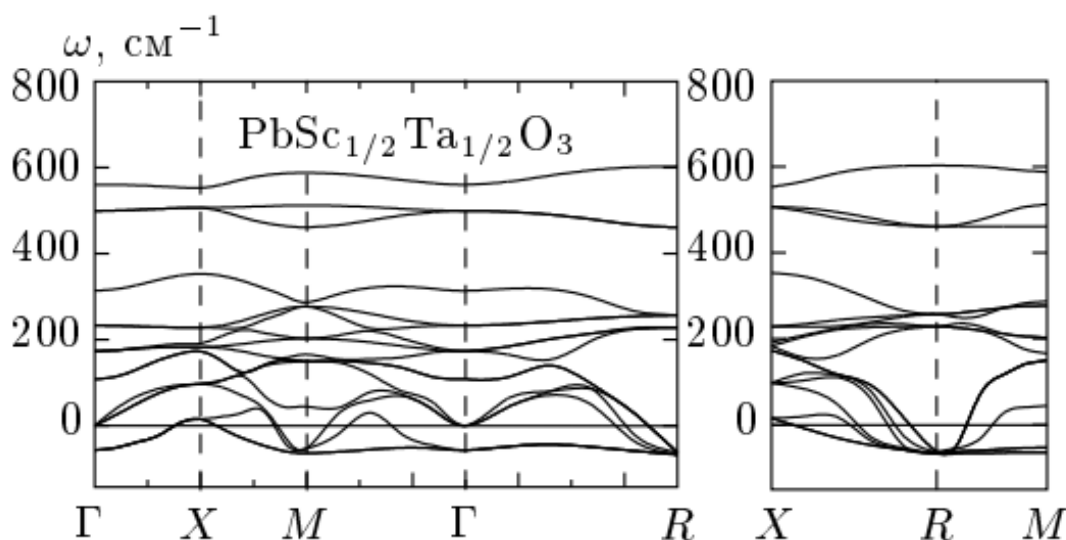


Рис.5.6. Фононні спектри ТР $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ [191].

Виходячи з розрахунків, можна стверджувати і про можливість існування антисегнетоелектричного стану в цих сполуках. При цьому структура антисегнетоелектричної фази є комбінацією зміщень іонів за власними векторами моди R_{15} і полярної моди Γ_{15} , а зміщення за вектором полярної моди є антипаралельними в сусідніх комірках структури перовськіту.

Тверді розчини типу $(\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{A}_x^{\text{II}})(\text{B}_{1-y}^{\text{I}}\text{B}_y^{\text{II}})\text{O}_3$. ТР складних перовськітів із загальною формулою $(\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{A}_x^{\text{II}})(\text{B}_{1-y}^{\text{I}}\text{B}_y^{\text{II}})\text{O}_3$ (рис.5.7) є фазами змінного складу і

відносяться до числа найбільш важливих діелектричних матеріалів електронної техніки. Від інших ТР даного сімейства ТР типу $(A_{1-x}^I A_x^II)(B_{1-y}^I B_y^{II})O_3$ відрізняються глибоко дефектною структурою, різноманітністю процесів впорядкування структурних одиниць і ФП, які проходять при зміні складу і температури, що дозволяє створювати різні матеріали з добре регульованими фізичними характеристиками. У складних перовськітах з неупорядкованою структурою виявлені такі нові важливі, в практичному плані, явища, як високотемпературна надпровідність, суперіонна провідність, релаксацийна поведінка [192].

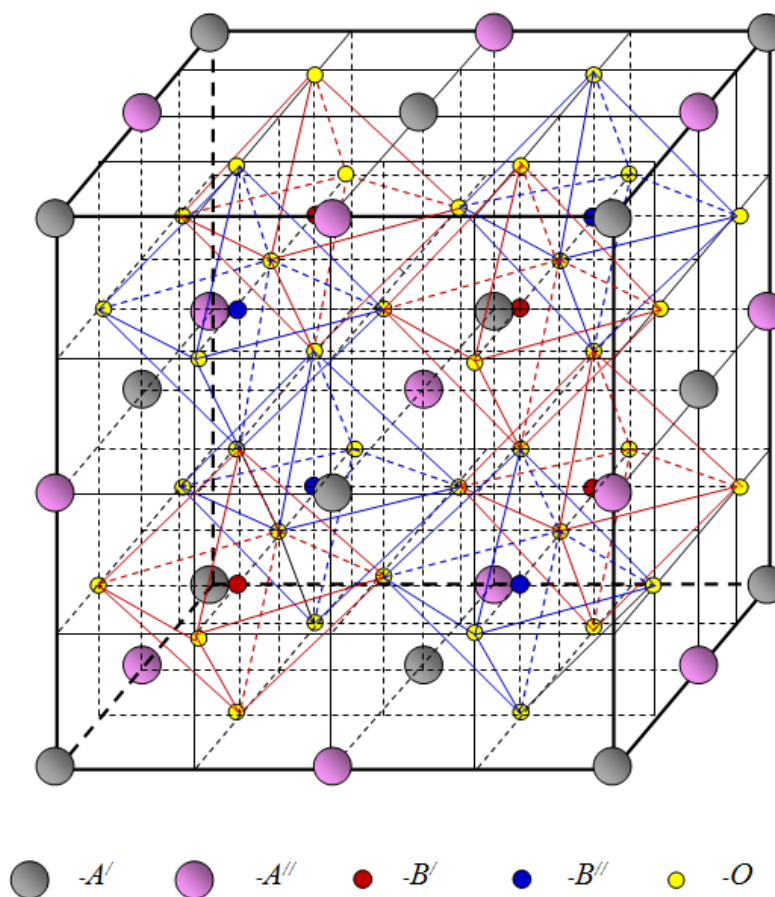


Рис. 5.7. Кристалічна структура ТР типу $(A_{1-x}^I A_x^{II})(B_{1-y}^I B_y^{II})O_3$.

Одними із важливих складних перовськітів типу $(A_{1-x}^I A_x^{II})(B_{1-y}^I B_y^{II})O_3$ є сегнетоелектричні ТР на основі ніобіту натрію ($NaNbO_3$) із загальною формулою $(Li_x Na_{1-x})(Ta_y Nb_{1-y})O_3$. Останні відносяться до нового класу сегнетоелектриків – високотемпературних іонних провідників. Провідність

забезпечується більш рухливими катіонами – іонами Li^+ , а прояв сегнетоелектричних властивостей – катіонами Nb^{5+} і Ta^{5+} [192]. Структура ТР утворена кисневими октаедрами $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$, з'єднаних вершинами. Крім октаедричних пустот $\text{B}^{\text{I}}\text{O}_6$ ($\text{B}^{\text{I}} = \text{Nb}^{5+}$) та $\text{B}^{\text{II}}\text{O}_6$ ($\text{B}^{\text{II}} = \text{Ta}^{5+}$) у структурі присутні великі за розмірами кубооктаедричні пустоти $\text{A}^{\text{I}}\text{O}_{12}$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}^+$) та $\text{A}^{\text{II}}\text{O}_{12}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Li}^+$). При підвищенні температури у ТР реалізується таке впорядкування катіонів Li^+ і Na^+ й такі деформації і розвороти октаедрів, при яких вільні від катіонів Na^+ позиції можуть утворювати в структурі канали провідності. Це обумовлює можливість існування при високих температурах ФП у суперіонний стан [192]. Співвідношення концентрацій катіонів Nb^{5+} і Ta^{5+} визначає тип дипольного впорядкування кристалічної структури ТР вздовж полярної осі і сегнетоелектричні властивості.

При $y \rightarrow 0.5$ спотворення кисневих октаедрів $\text{B}^{\text{I}}\text{O}_6$ і $\text{B}^{\text{II}}\text{O}_6$ як цілого зростає, що проявляється в уширенні ліній в спектрі КРС в інтервалі частот $550 \div 650 \text{ cm}^{-1}$. При цьому структурна деформація всього кисневого каркасу проявляється в появі нових ліній у спектрі КРС в області частот $450 \div 500 \text{ cm}^{-1}$, що визначається, ймовірно, ефектами ближнього і дального порядку в підгратці ніобію і танталу, а також нерівноцінністю зв'язків $\text{Nb}-\text{O}$ і $\text{Ta}-\text{O}$. При зменшенні концентрації ніобію із спектру КРС лінії 873 cm^{-1} і 905 cm^{-1} (рис. 5.8), які відповідають валентним мостиковим коливанням вздовж полярної осі атомів кисню $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ та $\text{Ta}-\text{O}-\text{Ta}$, зникають. Це свідчить про появу ФП “сегнетоелектрична фаза – антисегнетоелектрична фаза”. Це коливання активне в нецентросиметричній сегнетоелектричній фазі і заборонено правилами відбору в центросиметричній антисегнетоелектричній фазі [192].

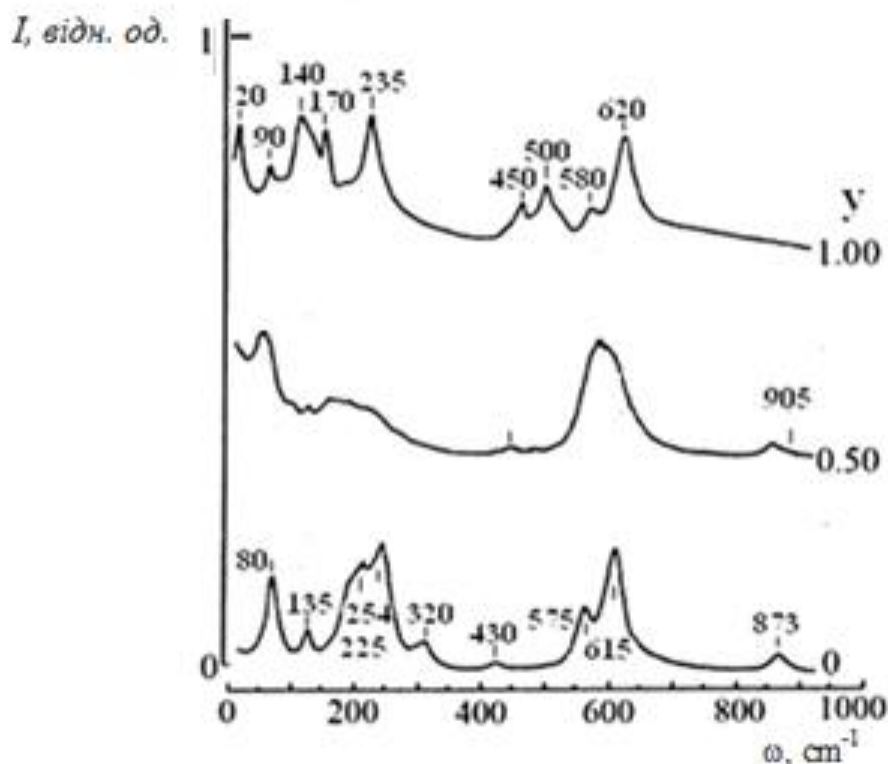


Рис. 5.8. Спектр КРС ТР $(\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88})(\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y})\text{O}_3$ ($y = 0, 0.5, 1.0$), $t = 20^\circ\text{C}$)

[192].

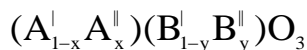
При $y \rightarrow 0.5$ у спектрі КРС не спостерігається зникнення із спектру ліній з частотами в інтервалі $100 \div 160 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають коливанням катіонів Na^+ та Li^+ в поліедрах $\text{A}^{\text{I}}\text{O}_{12}$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{O}_{12}$, відповідно.

При $y \approx 0.5$ степінь дального порядку у підґратці Nb^{5+} і Ta^{5+} близька до нуля. При збагаченні складу ТР ніобієм провідність набуває іонного характеру в області існування сегнетоелектричної фази. ФП в суперіонний стан передусь ФП “сегнетоелектрична фаза – антисегнетоелектрична фаза”, який супроводжується набуттям центру симетрії елементарної комірки [192].

Таким чином, статичне розвпорядкування катіонів Nb^{5+} і Ta^{5+} та нерівноцінність зв'язків $\text{Nb}-\text{O}$ та $\text{Ta}-\text{O}$ приводять до спотворення структури ТР, зміни геометрії $\text{B}^{\text{I}}\text{O}_6$ і $\text{B}^{\text{II}}\text{O}_6$ та до зміщення у бік низьких температур точки ФП “сегнетоелектрична фаза – антисегнетоелектрична фаза”. З підвищенням температури спостерігається уширення і зменшення

інтенсивності ліній в спектрах КРС в області $100 \div 160 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають коливанням катіонів Li^+ і Na^+ в поліедрях $\text{A}^{\text{I}}\text{O}_{12}$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{O}_{12}$, відповідно.

5.2. Узагальнений (3+d)-мірний опис твердих розчинів типу



Кристалічні структури ТР типу $(\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{A}_x^{\text{II}})(\text{B}_{1-y}^{\text{I}}\text{B}_y^{\text{II}})\text{O}_3$ (рис.5.7) сімейства перовськіту утворені із сітки деформованих кисневих октаедрів, з'єднаних вершинами, і відрізняються різноманітністю структурних ФП [192]. Октаедричні пустоти зайняті іонами $(\text{B}^{\text{I}}, \text{B}^{\text{II}})$, які визначають впорядкування диполів, а отже, сегнетоелектричні властивості ТР. Формування кристалічної структури в перовськітах шляхом зчленування октаедрів BO_6 загальними вершинами приводить до утворення кубооктаедричних пустот – поліедрів AO_{12} , розміри яких суттєво більші від розмірів октаедричних пустот. В кубооктаедричних пустотах розміщуються іони $(\text{A}^{\text{I}}, \text{A}^{\text{II}})$. При цьому з'являється можливість впорядкування катіонів в октаедричних або кубооктаедричних положеннях ґратки, відповідно. Невідповідність розмірів катіонів і пустот, які вони займають, приводить до деформацій ідеальної перовськітної комірки, що проявляються в розворотах кисневих октаедрів при зміні складу ТР. Однією з основних причин структурних ФП в сімействі перовськіту вважається нестабільність їх структури до лібраційних коливань октаедричних груп як цілого [91].

Опис структури ТР в концепції надпросторової симетрії, як і будь-якої іншої структури, слід починати із вибору найбільш зручного базису, адже, обернений до нього базис визначатиме вектори модуляції. ТР із загальною формулою $(\text{A}_{1-x}^{\text{I}}\text{A}_x^{\text{II}})(\text{B}_{1-y}^{\text{I}}\text{B}_y^{\text{II}})\text{O}_3$ можна віднести до сімейства з природною $(4a \times 4a \times 4a)$ – надґраткою з базовою структурою ABO_3 .

У будь-якому вузлі $(3 + d)$ – мірного кристалу функція розподілу маси задається у вигляді суперпозиції модуляційних функцій. При виборі базису

ПК ґратки в примітивній комірці ТР із загальною формулою $(A_{1-x}^I A_x^{II})(B_{1-y}^I B_y^{II})O_3$ необхідно розглядати 64 позиції атомів (див. табл. 5.2).

Таблиця 5.2

№	Позиція	Атом	№	Позиція	Атом	№	Позиція	Атом	№	Позиція	Атом
1	(0,0,0)	A'	17	(\bar{a} , \bar{a} ,0)	O	33	(2a, \bar{a} ,0)	×	49	(2a, \bar{a} , \bar{a})	O
2	(a,0,0)	×	18	(\bar{a} ,0, \bar{a})	O	34	(2a,0, \bar{a})	×	50	(a,2a,a)	O
3	(0,a,0)	×	19	(0, \bar{a} , \bar{a})	O	35	(0,2a,a)	×	51	(a,2a, \bar{a})	O
4	(0,0,a)	×	20	(a,a,a)	B''	36	(a,2a,0)	×	52	(\bar{a} ,2a,a)	O
5	(\bar{a} ,0,0)	×	21	(\bar{a} ,a, \bar{a})	B'	37	(0,2a, \bar{a})	×	53	(\bar{a} ,2a, \bar{a})	O
6	(0, \bar{a} ,0)	×	22	(\bar{a} ,a,a)	B'	38	(\bar{a} ,2a,0)	×	54	(a,a,2a)	O
7	(0,0, \bar{a})	×	23	(a, \bar{a} ,a)	B'	39	(0,a,2a)	×	55	(\bar{a} ,a,2a)	O
8	(a,a,0)	O	24	(a,a, \bar{a})	B'	40	(a,0,2a)	×	56	(a, \bar{a} ,2a)	O
9	(a,0,a)	O	25	(\bar{a} , \bar{a} ,a)	B''	41	(0, \bar{a} ,2a)	×	57	(\bar{a} , \bar{a} ,2a)	O
10	(0,a,a)	O	26	(\bar{a} ,a, \bar{a})	B''	42	(\bar{a} ,0,2a)	×	58	(2a,2a,2a)	A''
11	(\bar{a} ,a,0)	O	27	(a, \bar{a} , \bar{a})	B''	43	(2a,2a,0)	A'	59	(2a,2a,a)	×
12	(\bar{a} ,0,a)	O	28	(2a,0,0)	A''	44	(2a,0,2a)	A'	60	(2a,2a, \bar{a})	×
13	(0, \bar{a} ,a)	O	29	(0,2a,0)	A''	45	(0,2a,2a)	A'	61	(2a,a,2a)	×
14	(a, \bar{a} ,0)	O	30	(0,0,2a)	A''	46	(2a,a,a)	O	62	(2a, \bar{a} ,2a)	×
15	(a,0, \bar{a})	O	31	(2a,a,0)	×	47	(2a,a, \bar{a})	O	63	(a,2a,2a)	×
16	(0,a, \bar{a})	O	32	(2a,0,a)	×	48	(2a, \bar{a} ,a)	O	64	(\bar{a} ,2a,2a)	×

В цій сукупності позицій атомів 24 позиції є порожніми. Щоб їх не враховувати, достатньо задати таку структуру, в якій на базі ПК ґратки не зайняті позиції співпадали б з такими в структурі реального кристалу. І тоді, вибравши дану структуру в якості протокристалу, при цьому вона повинна бути простою, можна значно спростити задачу.

Виходячи з базису ПК ґратки, для $(4a \times 4a \times 4a)$ – надґратки може бути записана сукупність 64 комбінацій векторів, яка може бути розкладена за 10 зірками:

1. $\{(0,0,0)\}$ – розмірність один;
2. $\{(\pi/2a, 0, 0)\}$ – розмірність шість;
3. $\{(\pi/a, 0, 0)\}$ – розмірність три;
4. $\{(\pi/a, \pi/a, \pi/a)\}$ – розмірність один;
5. $\{(\pi/a, \pi/a, 0)\}$ – розмірність три; (5.2.1)
6. $\{(\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a)\}$ – розмірність вісім;
7. $\{(\pi/2a, \pi/a, \pi/a)\}$ – розмірність шість;
8. $\{(\pi/2a, \pi/2a, 0)\}$ – розмірність дванадцять;
9. $\{(\pi/2a, \pi/2a, \pi/a)\}$ – розмірність дванадцять;
10. $\{(\pi/2a, \pi/a, 0)\}$ – розмірність дванадцять.

При описі структури ТР $(A_{1-x}^I A_x^I)(B_{1-y}^I B_y^I)O_3$ (рис. 5.7) найбільш вдалим є базис ґранецентрованої кубічної (ГЦК) ґратки. При цьому необхідно забезпечити вакансії у всіх позиціях, відмінних від ГЦК $((2a \times 2a \times 2a)$ – надґратка) базису.

$(3 + 3)$ – мірний простір має наступні базисні вектори:

- прямого	- оберненого	
$a_1 = (\bar{a}, a, a, b/4, \bar{b}/2, \bar{b}/2);$	$a_1^* = (0, \pi/a, \pi/a, 0, 0, 0);$	
$a_2 = (a, \bar{a}, a, \bar{b}/2, b/4, \bar{b}/2);$	$a_2^* = (\pi/a, 0, \pi/a, 0, 0, 0);$	
$a_3 = (a, a, \bar{a}, \bar{b}/2, \bar{b}/2, b/4);$	$a_3^* = (\pi/a, \pi/a, 0, 0, 0, 0);$	
$a_4 = (0, 0, 0, 0, b, b);$	$a_4^* = (\bar{\pi}/2a, \pi/2a, \pi/2a, \bar{\pi}/b, \pi/b, \pi/b);$	(5.2.2)
$a_5 = (0, 0, 0, b, 0, b);$	$a_5^* = (\pi/2a, \bar{\pi}/2a, \pi/2a, \pi/b, \bar{\pi}/b, \pi/b);$	
$a_6 = (0, 0, 0, b, b, 0);$	$a_6^* = (\pi/2a, \pi/2a, \bar{\pi}/2a, \pi/b, \pi/b, \bar{\pi}/b);$	

відповідно.

Перші три компоненти векторів $\mathbf{a}_4^* - \mathbf{a}_6^*$ є компонентами елементарних модуляційних векторів $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$, сукупність лінійних комбінацій яких в межах комірки, утвореної з проекцій векторів $\mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_3^*$ на позиційний простір V_E , вказує на кількість вузлів генерованих множиною модуляційних векторів в елементарній комірці. В цьому вирадку для структур TP типу $(A_{1-x}^I A_x^II)(B_{1-y}^I B_y^II)O_3$ це зводиться до сукупності 16 векторів модуляції, розподіленими за п'ятьма модифікованими зірками векторів модуляції:

1. $\{(0,0,0)\}$ – розмірність один;
2. $\{(\pi/a, 0, 0)\}$ – розмірність три;
3. $\{(\pi/a, \pi/a, \pi/a)\}$ – розмірність один; (5.2.3)
4. $\{(\pi/a, \pi/a, 0)\}$ – розмірність три;
5. $\{(\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a)\}$ – розмірність вісім;

Отриманий результат дозволяє узагальнити структуру TP типу перовськіту, а саме, 16 модуляційних векторів задають 16 атомів у примітивній комірці: $(0,0,0)$, $(a,0,0)$, $(0,a,0)$, $(0,0,a)$, $(\bar{a},0,0)$, $(0,\bar{a},0)$, $(0,0,\bar{a})$, $(a,a,0)$, $(a,0,a)$, $(0,a,a)$, $(\bar{a},a,0)$, $(\bar{a},0,a)$, $(0,\bar{a},a)$, (a,a,a) , $(\bar{a},\bar{a},\bar{a})$, $(2a,0,0)$, а 5 зірок допускають наявність серед них 5 різних сортів атомів (рис.5.7). Ця структура має таку ж точкову групу O_h . Структурна формула такого класу речовин має вигляд $AB(CD)_3E_8$, а TP типу $(A_{1-x}^I A_x^II)(B_{1-y}^I B_y^II)O_3$ є їх окремим випадком.

5.3. Розрахунок фононного спектру перовськітних твердих розчинів в концепції надпросторової симетрії

Для дослідження фононної підсистеми TP типу $(A_{1-x}^I A_x^II)(B_{1-y}^I B_y^II)O_3$ (рис. 5.7) застосовуємо модель короткодіючих силових постійних в межах перших чотирьох координаційних груп. Аналізуючи динаміку ґратки, вважатимемо взаємодію між різними атомами однієї координаційної групи

однаковою, позначивши при цьому силові постійні зв'язків $B' - O$, $B'' - O$ через α_1 , зв'язків $A' - O$, $A'' - O$, $O - O$ через α_2 , зв'язків $A' - B'$, $A'' - B''$, $A' - B''$, $A'' - B'$ через α_3 і зв'язків $A' - A'$, $A'' - A''$, $B' - B'$, $B'' - B''$, $O - O$ через α_4 . Стосовно вакансії, як зазначалось вище, будемо вважати, що вона містить атом з масою нуль і оточена нульовим силовим околom незалежно від того, які атоми знаходяться у першій, другій, третій або четвертій координаційній сферах. При попаданні будь-якого атома у таку вакансію, він не вноситиме зміну у ДМ, оскільки цей атом ізольований від решти сусідніх атомів нульовим силовим околom.

В наближенні короткодійних силових постійних розрахунок закону дисперсії фононного спектру кристалу BaTiO_3 зводиться до задачі на власні значення УДМ $\mathbf{D}^{\text{sp}}(\mathbf{k})$. Визначивши сукупність векторів модуляції (5.2.4) та виразивши амплітуди модуляційних функцій, характеристичне рівняння ДМ у надпросторовому підході [31, 33, 82, 91] має вигляд (2.1.22).

В розрахованому фононному спектрі для всіх типів ТР сімейства перовськіту в центрі зони Бриллюена виникає нефізичне п'ятикратне виродження фононних частот (табл.5.3, рис.5.9 - 5.14 (відмічено стрілками)). Це пояснюється завищеною симетрією силового поля, оскільки в рамках даної моделі взаємодія атомів у першій ($B' - O$, $B'' - O$), другій ($A' - O$, $A'' - O$, $O - O$), третій ($A' - B'$, $A'' - B''$, $A' - B''$, $A'' - B'$) та четвертій ($A' - A'$, $A'' - A''$, $B' - B'$, $B'' - B''$, $O - O$) координаційній сферах ототожнювались, відповідно.

Шляхом підгонки розрахункових значень частот фононів у точці Γ до експериментальних значень та розрахунків інших авторів визначені значення силових постійних ТР перовськіту в концепції надпросторової симетрії подані у таблиці 5.4.

Таблиця 5.3

Розраховані частоти оптичних фононів у центрі ЗБ складних систем
сімейства перовськіту

Частоти оптичних фононів (cm ⁻¹) в т. Г (0,0,0) (розрахунок)					
$(A_{1-x}^I A_x^{II})TiO_3$	$A(B_{1-y}^I B_y^{II})O_3$			$(A_{1-x}^I A_x^{II})(B_{1-y}^I B_y^{II})O_3$	
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$	$Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	$Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$	$Ba(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$	$(Li_{0.5}Na_{0.5})(Ta_{0.5}Nb_{0.5})O_3$
680.29 (3)	475.78	558.44	752.42 (3)	1034.70	900.94 (3)
651.10	457.86 (3)	546.95 (3)	714.48	953.98 (3)	740.77
630.03 (3)	449.42 (3)	533.11 (3)	698.37 (3)	952.13 (3)	714.29 (3)
583.94 (5)	389.45 (5)	477.02 (5)	664.22 (5)	767.48 (3)	698.56 (3)
355.68 (3)	303.30 (3)	346.77 (3)	347.53 (3)	742.14 (5)	646.01 (5)
349.06 (3)	298.45 (3)	329.23 (3)	320.12 (3)	671.89 (3)	485.71 (3)
343.39 (3)	209.27 (3)	229.64 (3)	306.58 (3)	420.14 (3)	422.81 (3)
234.97 (3)	114.57 (3)	138.85 (3)	231.99 (3)	331.68 (3)	274.98 (3)
157.50 (3)	109.93 (3)	106.74 (3)	124.73 (3)	288.79 (3)	228.68 (3)

В дужках зазначена кратність виродження фононних частот.

Таблиця 5.4

Значення силових постійних ТР перовськіту

Твердий розчин	Силові постійні			
	α_1 , Н/м	α_2 , Н/м	α_3 , Н/м	α_4 , Н/м
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$	238,0	21,5	4,25	0,2
$PbSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$	40,0	8,0	0,55	0,15
$PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$	48,0	7,0	1,25	0,65
$BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$	215,0	12,0	1,6	0,1
$(Li_{0.5}Na_{0.5})(Ta_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	310,0	37,0	4,0	1,05
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	220,0	110,5	15,5	4,5

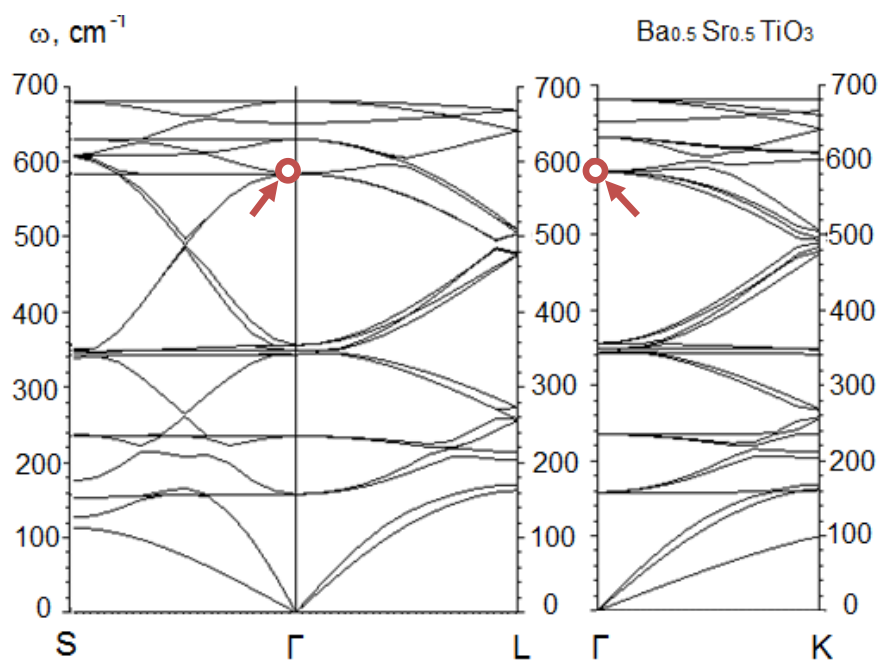


Рис. 5.9. Фононный спектр твердых растворов $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$.

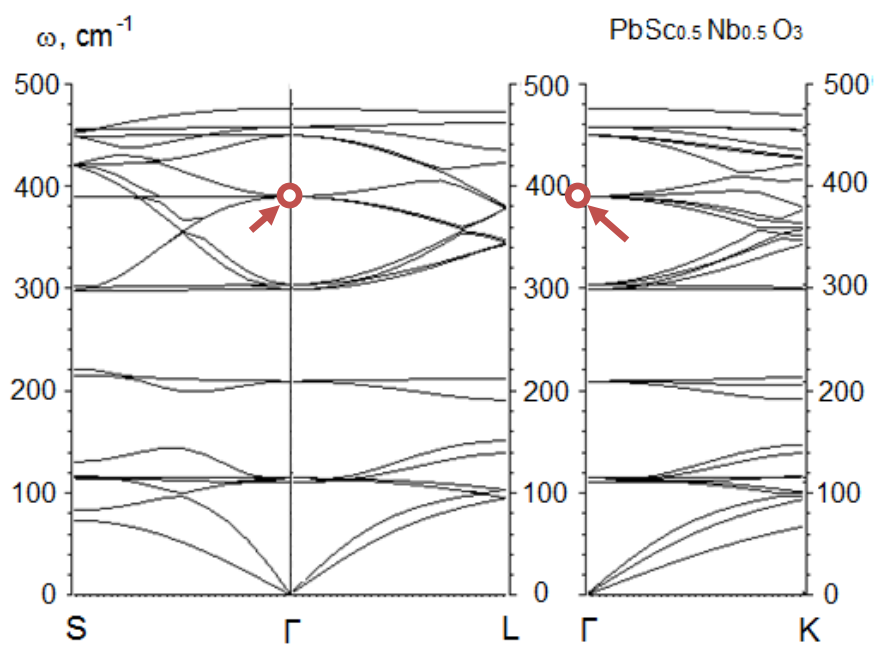


Рис. 5.10. Фононный спектр твердых растворов $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$.

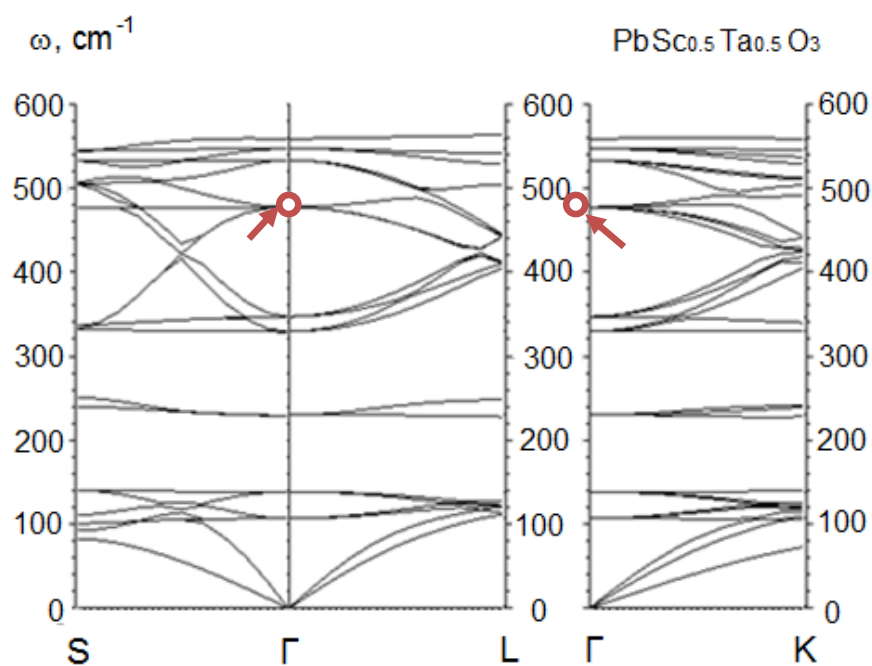


Рис. 5.11. Фононный спектр твердых растворов $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$.

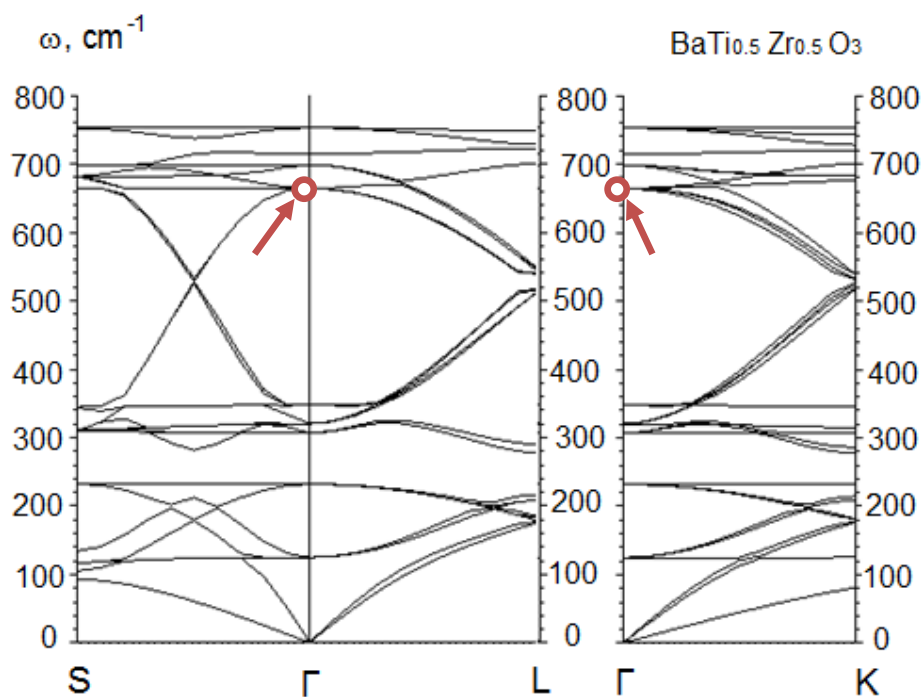


Рис. 5.12. Фононный спектр твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$.

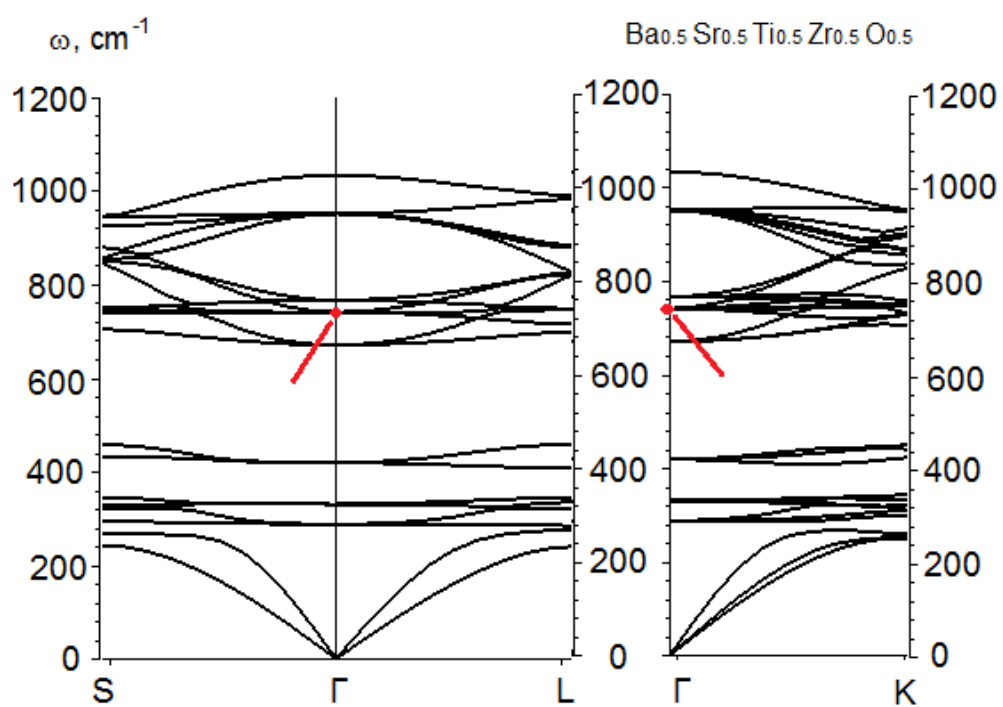


Рис. 5.13. Фононный спектр твердых розчинів $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$.

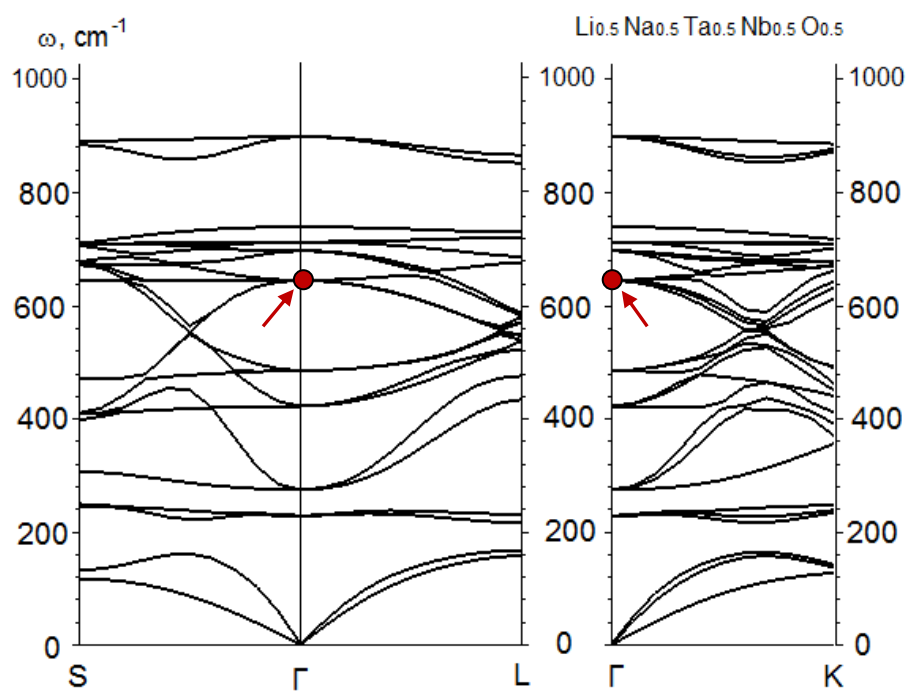


Рис. 5.14. Фононный спектр твердых розчинів $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$.

На завершення слід зазначити, що для всіх розглянутих кристалів і оксидних систем сімейства перовськіту побудовані УДМ є ермітові, що забезпечує отримання, в результаті розрахунків, дійсних значень $\omega^2(\mathbf{k})$, а це в свою чергу, не допускає існування від'ємних значень $\omega(\mathbf{k})$. Відмітимо, що симетрично обумовлена побудова УДМ забезпечує фізичну коректність одержаних результатів. Ускладнення характеру міжатомної взаємодії (відхід від еквідистантного наближення) корегує результати розрахунків і забезпечує всі вимоги теоретико-групового аналізу, а також дає можливість змінювати значення частот фононних віток в значному енергетичному діапазоні в цілому ряді високосиметричних напрямків і точок ЗБ. Останнє стимулює проведення експериментальних досліджень, направлених на отримання значень фононних частот в різних точках ЗБ, що дозволить покращити параметри модельних розрахунків, і наближення їх до достовірних.

Висновки до розділу 5

1. Наведено систематику систем твердих розчинів киснево-октаедричних перовськітів типів $(A_{1-x}^I A_x^II)(B_{1-y}^I B_y^II)O_3$, $(A_{1-x}^I A_x^II)BO_3$ і $(A_{1-x}^I A_x^II)BO_3$.
2. Приведено $(3+d)$ -мірний опис систем твердих розчинів сімейства перовськіту, виходячи з ГЦК ґратки протокристалу, в надпросторовому підході, запропоновано базис, сукупність модуляційних векторів, що приводить до мультиплікації 1:16.
3. Приведені результати розрахунку фононного спектру в моделі еквідистантної міжатомної взаємодії для систем твердих розчинів сімейства перовськіту, досліджено генезис фононного спектру при композиційному розупорядкуванні.
4. Шляхом підгонки розрахункових значень частот фононів у точці Γ до експериментальних значень та розрахунків інших авторів визначені значення силових постійних. В діапазоні частот від 380 cm^{-1} до 745 cm^{-1} для всіх систем твердих розчинів киснево-октаедричних перовськітів наявне нефізичне п'ятикратне виродження, зумовлене завищеною

симетрією силового поля. Ускладнення характеру міжатомної взаємодії корегує результати розрахунків і забезпечує всі вимоги теоретико-групового аналізу.

ВИСНОВКИ

Загальним результатом дисертаційної роботи є застосування цілісної методики аналізу і розрахунку дисперсії одночастинкових елементарних збуджень кристалів кубічної сингонії з $(2a \times 2a \times 2a)$ –надграткою, природних $(2a \times 2a \times 4c)$ –надграток, а також систем ТР на основі перовськіту, дослідження впливу вакансій на трансформацію їх фононних спектрів на основі розробленого оригінального програмного забезпечення.

У результаті розв'язання поставленої задачі зроблені такі висновки:

1. На базі ПК гратки протокристалу показана можливість опису сімейства кубічних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ –надграткою та перовськітоподібних природних $(2a \times 2a \times 4c)$ –надграток в концепції надпросторової симетрії.
2. Вперше показана можливість застосування концепції надпросторової симетрії до $(3+d)$ –мірного опису систем твердих розчинів киснево-октаедричних перовськітів на базі ГЦК гратки протокристалу, запропоновано базис, сукупність модуляційних векторів, що приводить до мультиплікації 1:16.
3. Вперше запропонована схема, розроблена процедура і створено програмне забезпечення для розрахунку дисперсії фононів у високосиметричних напрямках ЗБ в еквідистантному та нееквідистантному наближенні силових постійних.
4. Вперше проведено аналіз динаміки гратки складних кристалів типу BaTiO_3 та природних надграток типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ у нееквідистантному наближенні. Використовуючи реперні співвідношення для високосиметричних напрямків ЗБ, розраховані закони дисперсії фононних спектрів, проведено порівняння результатів розрахунку з експериментальними даними та розрахунками інших авторів, визначені значення силових постійних міжатомної взаємодії.

5. Сформована цілісна картина дослідження впливу катіонних вакансій на трансформацію фононних спектрів кристалів типу ABC_3 . Врахування модуляції силової характеристики є достатнім для вивчення генезису і трансформації фононних спектрів кристалів структурного типу перовськіту з вакансіями. В зв'язку з цим, для розуміння поведінки подібних кристалічних систем поблизу фазових переходів в ролі параметру порядку може бути введена силова постійна.
6. Використовуючи реперні комутаційні співвідношення для високосиметричних напрямків ЗБ, розраховані дисперсійні криві похідних структур сімейства перовськіту: пакетів природних $(2a \times 2a \times 4c)$ –надграток та складних оксидних систем перовськітних твердих розчинів заміщення, проведено аналіз їх структурних перетворень з відображенням на структурі УДМ ланцюга (II) та (III), відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Белов Н.В. О группах цветной симметрии / Н.В. Белов, М.Н. Тархова // Кристаллография. – 1956. – С. с.619.
2. Заморзаев А.М. Цветная симметрия, её обобщения и приложения / А.М. Заморзаев, Э.И. Галярский, А.Ф. Палистрант. – Кишинев.: Штиинца, 1978. – 275 с.
3. Заморзаев А.М. Теория простой и кратной антисимметрии/ А.М. Заморзаев. – Кишинев: Штиинца, 1978. – 284 с.
4. Заморзаев А.М. О группах квазисимметрии (р-симметрии)/ А.М. Заморзаев. // Кристаллография. – 1967. – С. 819–825.
5. Заморзаев А.М. О пространственных группах цветной симметрии/ А.М. Заморзаев. // Кристаллография. – 1969. – С. 195–200.
6. Заморзаев А.М. К теории Р-симметрии и ее расширению /А.М. Заморзаев, А.П. Лунгу // Теоретико-групповые методы в физике: Труды международного семинара / А. М. Заморзаев, А. П. Лунгу. – М.: Наука, 1980. – С. 90–99.
7. Шубников А.В. Симметрия в науке и искусстве / А. В. Шубников, В.А. Копчик. – М.: Наука, 1972. – 399 с.
8. Копчик В.А. Принципы симметризации – дисимметризации Шубникова-Кюри для составных физических систем / В. А. Копчик // Проблемы современной кристаллографии / В. А. Копчик. – М.: Наука, 1975. – С. 42–60.
9. Копчик В.А. К теории пространственной симметрии реальных кристаллов / В. А. Копчик // Закономерности развития сложных систем / В.А. Копчик. – Л.: Наука, 1980. – С. 152–179.
10. Копчик В.А. Экспериментальное и теоретическое исследование пространственно-модулированных кристаллов/ В.А. Копчик // Закономерности развития сложных систем / В. А. Копчик. – Л.: Наука, 1980. – С.179-212.

11. Копчик В.А. Теоретико-групповые методы в физике реальных кристаллов и теории фазовых переходов / В. А. Копчик // Теоретико-групповые методы в физике.: Труды международного семинара / В.А. Копчик. – М.: Наука, 1980. – С. 368–381.
12. Копчик В.А. Цветная симметрия и скейлинг в теории фазовых переходов и критических явлений /В.А. Копчик// Теоретико-групповые методы в физике / В.А. Копчик. – М.: Наука, 1983. – С. 320–331.
13. Копчик В.А., Коцев И.Н. К теории и классификации групп цветной симметрии. I. Р-симметрия. Дубна, 1974. 17 с. (Препринт. ОИЯИ; Р4-8067).
14. Копчик В.А., Коцев И.Н. К теории и классификации групп цветной симметрии. II. W-симметрия. Дубна, 1974. 17 с. (Препринт. ОИЯИ; Р4-8068).
15. Копчик В.А., Коцев И.Н. Магнитные /спиновые/ и магнитоэлектрические точечные группы р-симметрии. Дубна, 1974. 19 с. (Препринт. ОИЯИ; Р4-8466).
16. Копчик В.А., Коцев И.Н., Кужукеев Ж.-Н.М. Методы цветной симметрии и теория представлений групп в магнитной кристаллофизике. I. Магнитная интерпретация беловских /многоцветных/ пространственных групп. Дубна, 1974. 17 с. (Препринт. ОИЯИ; Р4-7514).
17. Копчик В.А., Коцев И.Н. Новые результаты в теории магнитной симметрии кристаллов. I. Магнитоэлектрические группы триклинной, ромбической и тетрагональной систем. Дубна, 1976. 21 с. (Препринт. ОИЯИ; Р4-9664).
18. Копчик В.А., Коцев И.Н. Новые результаты в теории магнитной симметрии кристаллов. II. Магнитоэлектрические группы тригональной, гексагональной и кубической систем. Дубна, 1976. 21 с. (Препринт. ОИЯИ; Р4-9665).
19. Небола І.І. Концепція надпросторової симетрії в динаміці ґратки складних кристалів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. фіз.-

- мат. наук : спец. 01.04.07 "Фізика твердого тіла" / Небола І.І. – Львів, 1994. – 32 с.
20. Шкирта І.М. Надпросторово-груповий аналіз коливних мод в кристалі BaTiO_3 /І.М. Шкирта, І.І. Небола// Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. – 2007. – №3. - С. 29–35.
 21. Расчет дисперсии фоновых ветвей сложных полупроводников в концепции сверхпространственной симметрии // Сб.научных трудов "Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники" /И.И.Небола, А.Ф.Иваняс,И.Н.Шкирта,Н.Р. Хархалис.– Киев: УМК ВО, 1991. – С. 12–21.
 22. Сверхпространственно-групповая концепия и физическое моделирование в динамике кубических кристаллов / Н.Д.Довка,А.Ф.Иваняс, И.И. Небола, И.Н. Шкирта // Материалы оптоэлектроники. Респ. Межвед. н.-т. сб. / Н.Д. Довка, А.Ф. Иваняс, И.И. Небола, И.Н. Шкирта. – К.: Наукова думка, 1992. – (В.1). – С. 3–11.
 23. Шкирта І.М. Аналіз структурних перетворень природних $(2a \times 2a \times 4c)$ -надґраток та їх фонових спектрів /І.М. Шкирта, І.І. Небола// Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, №26. – 2009. – С. 167–175.
 24. Шкирта І.М. Умови сумісності кристалів типу BaTiO_3 / І.М. Шкирта // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, №33. – 2013. – С. 45–49.
 25. Шкирта І.М. Трансформаційні особливості узагальненої динамічної матриці складних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґраткою / І.М. Шкирта // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, №2. – 1998. – С. 111–115.
 26. Композиційні закономірності структури та особливості фонових спектрів сімейства кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґраткою / [І.І. Небола, О.Ф. Іваняс, І.М. Шкирта та ін.]. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, №3. – 1998. – С. 104–113.

27. Phonon spectra near metalinsulator 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. 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.
29. Небола И.И. (3+d)-мерное обобщенное описание структуры некоторых кристаллов с $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхрешеткой /И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, Н.Д. Довка, И.Н. Шкирта// Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, №1. – 1997. – С. 37–43.
30. Шкирта І.М. Аналіз перетворень структури та фононних спектрів в кристалічних утвореннях з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою при трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза / І.М. Шкирта, І.І. Небола. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, №25. – 2009. – С. 31–38.
31. Шкирта І.М. Трансформація фононних спектрів кристалів типу ABC_3 з катіонними вакансіями / І.М. Шкирта, І.І. Небола. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, №39. – 2016. – С. 28–35.
32. 3+D Dimensional bases for the complex crystals lattice dynamics modeling / [I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.F. Katanytsia, A.K.V. Dolynai] // The 19th Small triangle meeting on theoretical physics. – Medzilaborce, 2017.– p. 141-148.
33. Model research of phonon spectra of argyrodites family / [I.I.Nebola, A.Y.Shteyfan, V. I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2018. – Vol.21, №2. – P. 134–138.
34. Шкирта І.М. Аналіз співвідношень сумісності для кристалу BaTiO_3 /І.М. Шкирта// Науковий вісник Мукачівського державного університету, №10(5). – 2011. – С. 34–41.

35. Шкирта І.М. Аналіз трансформації кубічна фаза-тетрагональна фаза в кристалічних утвореннях з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою/І.М.Шкирта, І.І.Небола // Науковий вісник Мукачівського державного університету, №6(1). – 2009. – С. 55–64.
36. Шкирта И.Н. Исследование дисперсионных зависимостей фононного спектра кристаллов типа NaCl в концепции сверхпространственной симметрии / [И.Н. Шкирта] // V научная конференция молодых ученых. - Ужгород, 1990. – с. 95.
37. Шкирта И.Н. *LO-TO* расщепление фононных ветвей в сложных кубических кристаллах типа NaCl //Материалы Всесоюзного семинара «Энергетическая структура неметаллических кристаллов с разным типом химической связи». - Ужгород, 1991. - С.188-189.
38. Небола И.И. Расчет дисперсии колебательных спектров сложных кристаллов в концепции сверхпространственной симметрии / [И.И.Небола, А.Ф.Иваняс, И.Н.Шкирта]// Первая Всесоюзная конференция “Химия и физика соединений внедрения”. - Ростов-на-Дону, 1990. – с. 110.
39. Nebola I.I. Consideration of the vibrational spectra AgGaS₂ type crystals by superspace symmetry conception. / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // Eighth international conference on ternary and multinary compounds. - Kishinev, 1990. – p. 247.
40. Небола И.И. Концепция сверхпространственной симметрии и описание колебательных спектров сложных кристаллов в области фазовых переходов / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, И.Н. Шкирта] // I Советско-Польский симпозиум по физике сегнетоэлектриков и родственных материалов. - Львов, 1990. – с. 132.
41. Межатомное взаимодействие в сверхпространственном подходе в кристаллах со структурой халькопирита / [И.И.Небола, А.Ф. Иваняс, Н.Д. Довка, И.Н. Шкирта]// III Всесоюзная конференция “Материаловедение халькогенидных полупроводников”. // Черновцы, 1992. – с. 54.

42. Структура и динамика решетки кристаллов титаната бария в концепции сверхпространственной симметрии / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, Н.Д. Довка, И.Н. Шкирта] // V Всесоюзная школа-семинар по физике сегнетоэластиков. - Ужгород, 1991. – с. 23.
43. Шкирта І.М. Надпросторова концепція у теорії коливних спектрів складних кристалів / [І.М. Шкирта] // I Українська наукова конференція молодих вчених і спеціалістів “Фізика і хімія складних напівпровідникових матеріалів”. - Ужгород, 1992. – с. 119-120.
44. Небола И.И. Динамика решетки кристаллов типа сфалерита в концепции сверхпространственной симметрии/ [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, И.Н.Шкирта] // V Семинар по фосфидам и фосфорсодержащим сплавам “Физическая химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов”. // Алма-Ата, 1990. – с. 134-138.
45. Расчет дисперсии колебательных ветвей кристаллов с $(2a \times 2a \times 2a)$ - и $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхрешетками / [И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, Н.Д. Довка, И.Н. Шкирта, В.Я. Киндрат] // XV Пекаревское совещание по теории полупроводников. - Львов, 1992. – с. 62.
46. Nebola I.I. Consideration of the vibrational spectra $AgGaS_2$ type crystals by superspace symmetry concept / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // Proceedings of the 8th international conference on ternary and multinary compounds. Kishinev, 1990, September 11-14. – Kishinev: Stiintsa, 1992. – p. 188-191.
47. Nebola I.I. Vibration spectra transformation of $BaTiO_3$ crystal in superspace symmetry concept by phase transition / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // The eighth International Meeting on Ferroelectricity. - Gaithersburg, Maryland (USA), 1993. - p. 96.
48. Коливні спектри складних кристалів з $(4a \times 4a \times 4a)$ -надграткою / [І.І. Небола, О.Ф. Іваняс, В.Я.Кіндрат, І.М. Шкирта] // II Українська конференція “Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу”. - Ніжин, 1993. – с. 87-89.

49. Небола И.И. Генезис структуры и динамика фононных ветвей полупроводников с $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхрешеткой / [И.И.Небола, А.Ф. Иваняс, И.Н. Шкирта] // I Российская конференция по физике полупроводников. – Ниж. Новгород, 1993. – с. 121.
50. Nebola I.I. Calculation of crystal single-particle spectra by superspace symmetry concept / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // Ukrainian-French symposium condensed matter. - Lviv, 1993, - p. 166.
51. Nebola I.I. The generalized symmetry of BaTiO_3 crystals and vibration spectra genesis in the phase transition vicinity / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // Ukrainian-Polish & East European workshop on ferroelectricity and phase transitions. – Uzhgorod – V. Remety, 1994. – p. 66.
52. Nebola I.I. Single particle genesis of semiconductor crystals with natural $(sa \times sa \times sa)$ -superlattices / [I.I. Nebola, N.D. Dovka, I.N. Shkirta] // 23th International conference on the physics of semiconductors. - Berlin, 1996. - p. 246 - 247.
53. Nebola I.I. The structure and vibration spectra transformation of complex crystals with natural superlattice / [I.I. Nebola, A.F. Ivanjas, I.N. Shkirta] // 11th International conference on ternary & multinary compounds. - Salford, 1997. - p. 189.
54. Symmetry criteria of complex crystals stability / [I.I. Nebola, I.N. Shkirta, N.D.Dovka] // 3rd General conference of the Balkan Physical Union (BPU-3). – Cluj-Napoca (Romania), 1997. - p. 177.
55. Композиційні особливості складних кристалів із структурою типу шпінелі та їх прояв в динаміці ґратки/[Е.П.Булеца, І.І.Небола, О.Ф.Іваняс, І.М.Шкирта]// IX Науково-технічна конференція “Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів”. – Ужгород, 1998. – с. 149.
56. 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, O.J. Shtejfan] // VI Ukrainian-Polish and II East-European meeting on ferroelectrics physics. – Uzhgorod – Sinjak, 2002. – p. 106.

57. Theoretical-group description of some crystal structures with variable composition / [I.I. Nebola, O.J. Shtejfan, O.V. Bokotey, I.M. Shkirta] // International meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM’2006). – Uzhgorod, 2006. – p. 219-220.
58. Accounting for the composite peculiarities of the complex crystals in the calculations of the phonon spectra dispersion / [I.I. Nebola, Z.V. Tsuranych, A.Ya. Shtejfan, O.V. Bokotey, I.M. Shkirta, et al.] // VI Ukrainian-Polish and II East-European meeting on ferroelectrics physics. – Uzhgorod – Sinjak, 2008. – p. 106.
59. Фононный спектр квазіфулеренів C_{30} і C_{42} / [З.В. Цуранич, А.Я. Штейфан, І.І. Небола, І.М. Шкирта] // International meeting “Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties - applications” (NSS’2008). – Uzhgorod, 2008. – p. 63.
60. Nebola I.I. The transformation of phonon spectrum of natural $(2a \times 2a \times 4c)$ -superlattices in the superspace approach/ [I.I.Nebola, I.M.Shkirta] // International meeting “Clusters and nanostructured materials”. – Uzhgorod - Vodogray, 2015. – p. 124.
61. Шкирта І.М. Моделювання динаміки ґратки суперіонних кристалічних структур заміщення типу перовськіту в концепції надпросторової симетрії / [І.М.Шкирта, І.І.Небола] // 6th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – Uzhgorod, 2016. – p. 77-78.
62. Шкирта І.М. Суперіонні кристали структурного типу перовськіту/ [І.М.Шкирта, І.І.Небола] // 7th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – Uzhhorod, 2017. – p.24-25.
63. (3+d)-dimensional bases for modeling the dynamics of ferroids crystalline lattice with the perovskite structure / [I.M.Shkyrta, I.I.Nebola, A.K.V. Dolynai, Ya. Pozho] // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics. – Uzhgorod, 2018. – p. 66-67.
64. Phonon spectrum of composite oxide systems of the perovskite family in the concept of superspace symmetry / [I.M. Shkirta, I.I. Nebola, A.F. Katanytsia,

- I.I. Ochka] // International meeting “Clusters and nanostructured materials”. – Uzhgorod - Vodohrad, 2018. – p. 193-196.
65. Патент України № 128068, МПК G01N 21/01, G02B 1/00, H01L 31/00, H01L 33/00. Оптоелектронний датчик / В.М. Кабацій, Б.Я. Хом’як, І.М. Шкирта, Н.С. Ліба // № u201804226; Заявл. 17.04.2018; Опубл. 27.08.2018, Бюл. № 16. – 6 с.
66. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм. – М.: Наука, 1978. – 616 с.
67. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография, Т.1 / Б. К. Вайнштейн. – М.: Наука, 1979. – 383 с.
68. Пирсон У. Б. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов.Т.1/ У.Б.Пирсон. – М.: Мир, 1977. – 421 с.
69. Maradudin A. A. Properties of the normal vibrations of a crystal / A.A. Maradudin, S.N. Vosko. // Reviews of Modern Physics. – 1968. - Vol.40, № 1. – P. 1–37.
70. Warren J. L. Further consideration of the symmetry properties of the normal vibrations of a crystal / J. L. Warren. // Reviews of Modern Physics. – 1968. - Vol.40, № 1. – P. 38–76.
71. Van der Waerden B. L. Farbgruppen / B. L.Van der Waerden, J.J.Burckhardt. // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 1961. – №115. – P. 231–234.
72. Bertant E. F. On equivalent subgroups and supergroups of the space groups / E. F. Bertant, Y. Billiet. // Acta Crystallographica. – 1979. - Vol.35, № 5.– P. 733 – 745.
73. Janner A. Advances in superspace groups / A. Janner. // Physica (North-Holland). – 1982. - A114, № 1-3. – P. 614 –616.
74. Janner A. Symmetry of periodically distorted crystals / A. Janner, T. Janssen. // Phys.Rev.B. – 1977. – Vol.15, № 2.- P. 643 – 658.

75. Janner A., Janssen T., de Wolff P.M. Bravais classes and superspace groups for the classification of structures with one-dimensional modulation. In book: *Modulated structures: Proc.Int.Conf., Kailua Kona. Hawaii, 1979.* P.81 – 83.
76. Janner A. Symmetry of incommensurate crystal phases. I. Commensurate basic structures / A. Janner, T. Janssen. // *Acta Cryst.* – 1980. - A36, №3. – P. 399–408.
77. Janner A. Symmetry of incommensurate crystal phases. II. Incommensurate basic structures / A. Janner, T. Janssen. // *Acta Cryst.* – 1980. - A36, №3. – P.408-415.
78. Janner A. Symmetry of crystals with internal dimensions/ A. Janner, T. Janssen. // *Physica (North-Holland).* – 1980. –BC-99, №1-4. – P. 334–336.
79. Janner A. Crystal definition and crystal symmetry revised/A.Janner,T.Janssen // *Group – Theor. Meth. Phys. Proc. 8-th Colloq. Group – Theor. Meth. Phys., Kiryat Anavim, 1979 / A. Janner, T. Janssen. – Bristol, 1979. – P. 368 – 370.*
80. De Wolff P. M. Symmetry operations for displacively modulated structures / P. M. De Wolff. // *Acta Cryst..* – 1977. - Vol.33, № 3. – P. 493 – 497.
81. De Wolff P. M. The superspace groups for incommensurate structures with one-dimensional modulation / P. M. De Wolff, A. Janner, T. Janssen. // *Acta Cryst.* – 1981.- Vol.A37, № 5. – P. 625 – 636.
82. Небола И.И. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа NaCl в концепции сверхпространственной симметрии / И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, В.А. Копчик. // *ФТТ.* – 1987. - Т.29, № 11. – С. 3223–3232.
83. Janssen T. On the lattice dynamics of incommensurate crystal phases/ T.Janssen. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. – Vol. 12, № 24. – P. 5381–5392.
84. Копчик В.А. Метод расширенных элементарных ячеек в теории колебательных спектров кристаллов / В.А. Копчик, С.А. Рябчиков, Ю.И. Сиротин. // *Кристаллография.* – 1977. – Т.22, № 2. – С. 229.

85. Копчик В.А. Теоретико-групповой анализ модели расширенной элементарной ячейки /В.А. Копчик, Р.А. Эварестов// Кристаллография. – 1980. – Т.25, № 1. – С. 5–12.
86. Небола И.И. Теоретико-групповое описание ряда тройных тетраэдрических фаз /И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, Д.М. Берча// Тройные полупроводники и их применение: Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции / И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, Д.М. Берча. – Кишинев, 1983. – С. 75.
87. Особенности фононного и электронного спектров при фазовых переходах в несоизмерную фазу /И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, О.Б. Митин, А.Ф. Иваняс// Одиннадцатое совещание по теории полупроводников. – Ужгород, 1983. – С. 340–341.
88. Koptsik V.A. New group –theoretical methods in physics of imperfect crystals and the theory of structure phase transitions / V.A. Koptsik. // J.Phys.C. – 1983. – Vol.16. – P. 1–22.
89. Litvin D.B. Physical applications of crystallographic colour groups: I. Landau theory of phase transitions / D.B. Litvin, J.N. Kotzev, J.L. Birman // Phys.Rev.B.. – 1982. – Vol.26. – P. 6947–6970.
90. Небола И. И. Динамика решетки алмазоподобных полупроводников в концепции сверхпространственной симметрии/ И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, В.А. Копчик. // ФТТ. – 1990. – Т.32, № 4. – С. 972–979.
91. Небола И.И. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с (*saxsaxsa*)-сверхрешеткой / И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, В.Я. Киндрат // ФТТ. – 1993. – Т.35, № 7. – С. 1852 – 1866.
92. Nebola I. I. Superspace group consideration of complicated crystal lattice dynamics / I.I. Nebola, N.R. Kharhalis // Group-theoretical methods in physics. Proceeding of the third Yurmala Seminar. Yurmala, USSR, 22-24 May 1985 / I. I. Nebola, N. R. Kharhalis. – Netherlands, 1986. – P.449–456.
93. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нараи-Сабо. – Будапешт: Изд-во Академии наук Венгрии, 1969. – 504 с.

94. Струков Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
95. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы/ М. Лайнс, А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
96. Kellermann E. Theory of the vibrations of the sodium chloride lattice / E. Kellermann. // *Phill. Trans. Roy. Soc.*. – 1940. – Vol. A238. – P. 513–548.
97. Iona M. On the Distribution of Lattice Vibrations of the KCl Crystal / M. Iona. // *Phys. Rev.* – 1941. - Vol. 60 , № 11. – P. 822–826.
98. Karo A. M. Lattice Vibrations in Alkali Halide Crystals. I. Lithium and Sodium Halides / A. M. Karo. // *J.Chem. Phys.*. – 1959. - Vol. 31, № 6. – P. 1489–1499.
99. Karo A.M. Lattice dynamics and specific-heat data of CsCl, CsBr and CsJ / A.M. Karo, J.R. Hardy // *J.Chem. Phys.* – 1968. – Vol.48, № 7. – P.3173 - 3184.
100. Lattice Dynamics of Alkali Halide Crystals. III. Theoretical / R. A.Cowley, W. Cochran, B. N. Brockhouse, B. N. Woods. // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol.131, № 3. – P. 1030–1038.
101. Raunio G. Phonon Dispersion Relations in NaCl / G. Raunio, L. Almqvist, R. Stedman. – 1969. – Vol.178, № 3. – P. 1496–1501.
102. Raunio G. Dispersion Relations for Phonons in KCl at 80 and 300°K / G. Raunio, L. Almqvist. // *Phys.Stat.Sol.(b)*. – 1969. – Vol.33, № 1. – P. 209–215.
103. Buyers W. L. Lattice Dynamics of Sodium Fluoride / W.J. L. Buyers. // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol.153, № 3. – P. 923–930.
104. Normal Vibrations of Potassium Iodide / G.Dolling, R. A. Cowley, C. Schittenhelm, I. M. Thorson. // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol.147, № 2. – P. 577–582.
105. Karo A. M. Lattice Dynamics and Specific-Heat Data for Rocksalt-Structure Alkali Halides / A. M. Karo, R. Hardy. // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol.129, № 5. – P. 2024–2035.

106. Brüesch P. Phonons: Theory and Experiments I; Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces / P. Brüesch. // Springer Series in Solid State Sciences, Vol.34. – 1982.
107. Cochran W. Lattice dynamics of ionic and covalent crystals / W. Cochran. // C R C Critical Reviews in Solid State Sciences. – 1971. – Vol.2. – P. 1–44.
108. Maradudin A. A. Dynamical Properties of Solids, Vol. I / A. A. Maradudin, G. K. Horton. – North-Holland, Amsterdam, 1974. – P.1.
109. Singh R. K. Many body interactions in binary ionic solids / R. K. Singh. // Physics Reports. – 1982. – Vol.85, № 5. – P. 259–401.
110. Sinba S. K. Phonons in semiconductors / S. K. Sinba. // C R C Critical Reviews in Solid State Sciences. – 1973. – Vol.3, № 3. – P. 273–334.
111. Толпыго К. Б. Физические свойства решеток типа каменной соли, построенной из деформируемых ионов / К. Б. Толпыго. // ЖЭТФ. – 1950. – Т.20, № 6. – С. 497–510.
112. Толпыго К. Б. Спектр собственных колебаний NaCl с учетом квадрупольной деформации ионов / К. Б. Толпыго. // ФТТ. – 1976. – Т.18, № 3. – С. 776–779.
113. Болонин О.Н. О дисперсии фононов в NaCl и KCl / О.Н. Болонин. // ФТТ. – 1976. - Т.18, № 6. – с. 2426-2432.
114. Болонин О.Н. Дисперсия фононов в NaBr и KI / О. Н. Болонин. // ФТТ. – 1977. - Т.19, № 6. – с. 1861-1863.
115. Basu A. N. A Deformable Shell Model for the Alkali Halides / A. N. Basu, S. Sengupta. // Phys. Stat. Sol.(b). – 1968. – Vol.29, № 1. – P. 367–375.
116. Gupta H. N. A Critical Study of Dynamical Properties of Ionic Crystals / H. N. Gupta, R. S. Upadhyaya. // Phys. Stat. Sol.(b). – 1993. – Vol.93, № 2. – P. 781–791.
117. Eldridge J.E. A thermal diffuse X-ray scattering investigation of the lattice dynamics of cesium iodide / J.E. Eldridge. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. – 1970. - Vol.3, № 7. – P.1527-1541.

118. Agrawal B.S. The lattice dynamics of CsCl, CsBr and CsJ / B.S. Agrawal.// Sol.St.Commun. – 1974. - Vol.14, № 3. – P.239-244.
119. Mahler G. Lattice dynamics and infrared absorption of cesium chlorides / G. Mahler, P. Englehardt.// Phys. Stat. Sol. (b) – 1971. - Vol.45, № 2. – P.543-552.
120. Lattice dynamics of cesium chloride/ A.A. Ahmad, H.C. Smith, N. Wakabayashi, M.V. Wilkinson.// Phys. Rev. B – 1972. - Vol.6, № 10. – P.3956-3961.
121. Gupta H.N. Phonon dispersion relations and two-phonon Raman spectra of cesium fluoride / H.N. Gupta, R.K. Singh.// Phys. Stat. Sol. (b). - 1974. - Vol.61, № 2. – P.681-686.
122. Sneh. Lattice dynamical study of NaF and RbF by the shell model / Sneh, B. Dayal. // Phys. Stat. Sol. (b) – 1975. – Vol. 67, №1. – P. 125–128.
123. Sharma R.M. Lattice dynamics of KCN / R.M. Sharma, T.P. Sharma.// J.Phys. C: Sol.St.Phys. – 1987. - Vol.20, № 23. – P.3411-3416.
124. Neutron scattering investigation of the acoustic-mode Gruneisen parameters in RbBr / [E. Ernst, G. Krexner, G. Quittner та ін.]. // Phys. Rev. B: Condensed Matter. – 1984. – Vol. 29, №10. – P. 5805–5813.
125. Motida K. Effects of covalency on the phonon dispersion relations in NaCl type alkali halide crystals / K. Motida. // J. Phys. Soc. Jap. – 1986. – Vol. 55, №5. – P. 1636–1649.
126. Motida K. Effects of covalency on the phonon dispersion relations in NaCl type alkali halide crystals / K. Motida. // J. Phys. Soc. Jap. – 1987. – Vol. 56, №5. – P. 1785-1793.
127. Motida K. Effects of covalency on the phonon dispersion relations in NaCl type alkali halide crystals / K. Motida. // J. Phys. Soc. Jap. – 1989. – Vol. 58, №1. – P. 181–194.
128. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов/А.М. Косевич. – К.: Наукова думка, 1981. – 328 с.

129. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов / Г. Лейбфрид. – М.: Гос. изд. физ. мат. лит, 1963. – 312 с.
130. Бётгер Х. Принципы динамической теории решетки / Х. Бётгер. – М.: Мир, 1986. – 392 с.
131. Борн М. Динамическая теории кристаллических решеток / М. Борн, К. Хуан. – М.: ИЛ, 1958. – 368 с.
132. Марадудин А. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении / А. Марадудин, Э. Монтролл, Д. Вейсс. – М.: Мир, 1965. – 384 с.
133. Лейбфрид Г. Точечные дефекты в металлах / Г. Лейбфрид, Н. Бройер. – М.: Мир, 1981. – 440 с.
134. Mahan G. Lattice dynamics of ionic crystals / G. Mahan. // *Phys. Rev. B: Condensed Matter*. – 1990. – Vol. 41, №15. – P.10808 – 10815.
135. Лебедев А. И. Ab initio расчеты фононных спектров в кристаллах перовскитов $ATiO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Zn, Mg, Ge, Sn, Pb$) / А.И. Лебедев. // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т.51, Вып.2. - С. 341–350.
136. Eglitis R. I. Ab initio calculations of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$ (001) and (011) surface structures / R. I. Eglitis, D. Vanderbilt. // *Phys. Rev. B: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 76. - P. 155439.
137. Eglitis R. I. Ab initio calculations of $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$ and $BaZrO_3$ (001) and (011) surfaces / R. I. Eglitis. // *Integrated Ferroelectrics*. – 2008. – Vol. 108, №1. - P.11-20.
138. Eglitis R. I. Ab initio calculations of $BaTiO_3$ (111) surfaces /R.I. Eglitis. // *Phase Transitions*. – 2013. – Vol. 86, №11. - P.1115-1120.
139. Gonze X. Dielectric tensor, effective charges and phonons in -quartz by variational density functional perturbation theory / X. Gonze, D.C. Alian, M. P. Teter. // *Phys. Rev. Lett.*. – 1992. – Vol.68. – P. 3603–3606.

140. Clarke L. J. Large-scale ab initio total energy calculations on parallel computers / L. J. Clarke, I. Stich, M. C. Payne. // Comput. Phys. Commun.. – 1992. – Vol.72. - P.14–28.
141. Van Beest D. H. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab-initio calculations / D.H. Van Beest, G.J. Kramer, R.V. Van Santen. // Phys. Rev. Lett.. – 1990. – Vol. 64. - P. 1955–1958.
142. Kanellis G. Dynamical properties of copper halides. I. Interatomic forces, charges and phonon dispersion curves / G. Kanellis, W. Kress, H. Bilz. // Phys. Rev. B.. – 1986. – Vol. 33, №12. - P. 8724–8732.
143. Небола И.И. Сверхпространственно-групповой подход к изучению сложных кристаллов. I. Симметрия / И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, Д.М. Берча. – 1985. – 40 с. – Деп. В УкрНИИНТИ 21.01.85, № 141.
144. Небола И.И. Сверхпространственно-групповой подход к изучению сложных кристаллов. II. Динамика решетки / И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, Д.М. Берча. – 1985. – 53 с. – Деп. В УкрНИИНТИ 21.01.85, № 142.
145. Нееквідистантне наближення в динаміці ґратки структур типу AuCu_3 / І. Небола, Е. П. Булеца, В. Я. Кіндрат, О. Ф. Іваняс. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2001. – Вип.9. - С. 89–93.
146. Небола И.И. Генезис структуры и динамика фононных ветвей сложных кристаллов в концепции сверхпространственной симметрии / И.И. Небола//Наукові розробки молодих вчених. – Ужгород, 1992. – С. 4–19.
147. Перовскиты могут удвоить КПД солнечных батарей за счет горячих носителей [Электронный ресурс] / Д. Спасская – Режим доступа до ресурсу: <https://texnomaniya.ru/perovskiti-mogut-udvoit-kpd-solnechnih-batareiy-za-schet-goryachih-nositeley>
148. Большинство открытий пока еще не сделаны [Электронный ресурс– Режим доступа до ресурсу: <https://nplus1.ru/material/2018/07/12/ifmo-gallery>

149. Halide-Perovskite Resonant Nanophotonics [Электронный ресурс – Режим доступа до ресурсу: <https://arxiv.org/pdf/1806.08917.pdf>
150. High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers/ [A. Abrusci, S.D. Stranks, P. Docampo та ін.]. // Nano Lett. - 2013. - Vol.13. - P. 3124-3128.
151. Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K / [M.T. Weller, O. J. Weber, P.F. Henry та ін.]. // Chem. Commun. - 2015. - V.51. - P. 4180-4183.
152. Исаева Д.А. Перспективность применения титаната бария-стронция в интегральных микросхемах / Д.А. Исаева, А.В. Матросов, А.В. Рыбаков, Д.А. Шарапов. // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 5-1. – С. 229–230.
153. Леманов В.В. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{--PbTiO}_3$ / В. В. Леманов, Е. П. Смирнова, Е. А. Тараканов // ФТТ. – 1997. – №39, №4. – С. 714–717.
154. Lewis G.V. PTCR effect in BaTiO_3 / G.V. Lewis, C.R.A. Carlow. // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – Vol. 68, № 10. – P. 555 – 558.
155. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 / К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева. – Новосибирск: Наука, 1981. – 264 с.
156. Вендик О.Г. Сегнетоэлектрики в СВЧ технике/ О.Г. Вендик. – М.: Сов.Радио, 1979. – 272 с.
157. Servoin J.L. Infrared dispersion in SrTiO_3 at high temperature / J.L. Servoin, Y. Lusin, and F. Gervais // Phys. Rev. B. – 1980. - Vol. 22, № 11. – p.5501 – 5506.
158. Nakamura T. Soft phonon in BaTiO_3 / T. Nakamura // Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 137, № 1. – p. 65-88.

159. Lebedev A.I. *Ab initio* calculations of phonon spectra in $ATiO_3$ perovskite crystals ($A = Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Zn, Mg, Ge, Sn, Pb$) / A.I. Lebedev // *Physics of the Solid State*. – 2009. – Vol.51, №2. – P. 362-372.
160. Фрицберг В.Я. О механизме фазового перехода в $BaTiO_3$ / В.Я. Фрицберг, Ю.А. Звиргзс, Л.А. Шебанов.// *Изв. АН СССР. Сер. физическая*. – 1983.- 47, №4. – С. 696 – 701.
161. Богданов С.В. К вопросу о фазовых переходах в $SrTiO_3$ / С.В. Богданов, А.М. Каштанова, К.В. Киселева. // *Изв. АН СССР. Сер. физическая*. – 1965. - 24, №6. – С. 896 – 900.
162. Cohen R.E. Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$ / R.E. Cohen and H.Krakauer // *Ferroelectrics*. – 1992. – Vol. 136. – P. 65–83.
163. Rabe K.M. Ferroelectric phase transitions: A first principles approach / K.M. Rabe and U.V. Waghmare // *Ferroelectrics*. – 1995. – Vol. 164. – P. 15-32.
164. Бир Г.Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. – М.: Наука, 1972. – 584 с.
165. Безноси́ков Б.В. Прогноз прафаз слоистых перовскитоподобных структур с катионными вакансиями /Б.В.Безноси́ков, К.С.Александров // *Журнал структурной химии*. – 2002. - Т.43, №1. – С. 184 – 187.
166. Haertling G.H. Ferroelectric ceramics: history and technology/ G. H. Haertling // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82, N 4. – P. 797–818.П
167. Xu Y. Ferroelectric materials and their applications / Xu Y. – N. H.: Elsevier Science & Technology Books, 1991. – 392 p.
168. Александров К.С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор) / К.С. Александров, Б.В. Безноси́ков. // *ФТТ*. – 1997. – Т.39, №5. – С. 785-808.
169. Tagantsev A.K. Ferroelectric Materials For Microwave Tunable Applications / A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh & N. Setter // *Journal Of Electroceramics* – 2003. – V. 11 – P. 5–66.

170. Zhou L. Dependence of the Structural and Dielectric Properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ Ceramic Solid Solutions on Raw Material Processing / L. Zhou, P. M. Vilarinho, J. L. Baptista // Journal of the European Ceramic Society - 1999.- V. 19 –P. 2015-2020.
171. Tang X.G. Diffuse phase transition and dielectric tunability of $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics / X.G. Tang, K.-H. Chew, H.L.W. Chan // Acta Materialia – 2004. - V. 52. - P. 5177–5183.
172. Zhi Y. Piezoelectric and strain properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics / Y.Zhi, A. Chen, R. Guo, A. S. Bhalla // Appl Phys Lett. – 2002. – V. 81. – P. 1285-1290.
173. Ravez J. Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the BaTiO_3 - BaZrO_3 - CaTiO_3 system / J. Ravez, C. Broustera, A. Simon // J Mater Chem. – 1999. – V. 9.– P. 1609-1613.
174. Tsurumi T. Dielectric properties of BaTiO_3 – BaZrO_3 ceramics under a high electric field / T. Tsurumi, Y. Yamamoto, H. Kakemoto, S. Wada. // J Mater Res. – 2002. V. 17. – P. 755-759.
175. Yu Z. Orientation dependence of the ferroelectric and piezoelectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ single crystals / Z. Yu R. Guo, A.S. Bhalla // Appl. Phys. Lett. –2000. – V. 77. – P. 1536-1531.
176. Weber U. Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Based Ferroelectrics for Capacitor Applications / U. Weber, G. Greuel, U.Boettger et. al // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84. - P. 759-765.
177. Tang X.G. Structural, dielectric and optical properties of $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ thin films prepared by chemical solution deposition / X.G. Tang, H.L.W. Chan, A.L. Ding // Thin Solid Films – 2004. – V. 460. - P. 227-236.
178. Neirman S.M. The Curie point temperature of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics / S. M. Neirman.// J. Mater. Sci., - 1988. - V. 23, - P. 3973–3980.
179. Simon A. The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions / A. Simon, J. Ravez, M. Maglione // J. Phys. Condens. Matter. - 2004. - V. 16. – P. 963–970.

180. Farhi R. A Raman and dielectric study of ferroelectric ceramics / R. Farhi M. El Marssi, A. Simon, J. Ravez // *Eur. Phys. Journal* - 1999. – V. 9. – P. 599-604.
181. Aliouane K. Study of new relaxor materials in $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-La}_{2/3}\text{TiO}_3$ system / K. Aliouane, A. Guehria-Laidoudi, A. Simon, J. Ravez // *Solid State Ionics* – 2005. – V. 7. - P.1324-1332.
182. Sawangwan N. The effect of Zr content on electrical properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics / N. Sawangwan, J. Barrel, K. Mackenzie, T. Tunkasiri // *Appl. Phys.* – 2008. - V. 90, № 11. – P. 723-727.
183. Cross L. Eric. Relaxor ferroelectrics / L. Eric Cross// *Ferroelectrics*. – 1987. – Vol.76, №1. - P. 241-267.
184. Isupov V.A. Ferroelectric and antiferroelectric perovskites $\text{PbB}'_{0.5}\text{B}''_{0.5}\text{O}_3$ / V.A. Isupov.// *Ferroelectrics*. – 2003. – Vol.289, №1. - P. 131-195.
185. Takesue N. Self-accommodation of ionic size-effect atomic displacements in antiferroelectric order in relaxor lead scandium niobate / N. Takesue, Ya. Fujii, M. Ichihara and H. Chen.// *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol.82, № 18. – P. 3709 – 3712.
186. Perrin C. Influence of B-site chemical ordering on the dielectric response of the $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor/C Perrin, N Menguy, O Bidault, C Y Zahra, A-M Zahra, C Caranoni, B Hilczer and A Stepanov.// *Journal of Physics: Condensed Matter*. - Vol.45, № 12. – P. 10231 – 10246.
187. Siny I.G. Light scattering spectroscopy of relaxor ferroelectrics / I.G. Siny , S.G. Lushnikov & R.S. Katiyar. // *Ferroelectrics*. – 1999. – Vol.231, №1. - P. 115-120.
188. Rogacheva E.A. Relaxor ferroelectrics: nanoregions-based crystalline media / E.A. Rogacheva.// *Physica B: Condensed Matter*. – 2000. – Vol. 291, №3-4. – P. 359 -367.
189. Laguta V. V. NMR study of ionic shifts and polar ordering in the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ / V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, R. Blinc, and B. Zalar. // *Phys.Rev.B*. – 2004. - Vol. 69, №5. - P. 054103.

190. Dmowski W. Local structure of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ and related compounds/ W. Dmowski, M.K. Akbas, P.K. Davies, T. Egami.//J. Phys. Chem. Sol. – 2000. - Vol. 61, №2. - P. 229 - 237.
191. Зиненко В.И. Динамика решетки и сегнетоэлектрическая неустойчивость в упорядоченных и неупорядоченных твердых растворах $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / В.И.Зиненко, З.Н.Замкова, Е.Г.Максимов, С.Н. Софронова.//ЖЭТФ. – 2007. – Т.132, Вып.3. – С. 702 – 711.
192. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб: Наука, 2001. 350 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Блоки ДМ \mathcal{D}_{ij} кристалів типу ВаТіО₃ для високосиметричних напрямків ЗБ

- Напрямок $\Gamma-Z$ ($k = k_z$, $k_x = k_y = 0$)

$$\mathcal{D}_{11} = \begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{12} = \mathcal{D}_{21} = \begin{pmatrix} -2\alpha_1^{Ti-O1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathcal{D}_{13} = \mathcal{D}_{31} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_1^{Ti-O2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{14} = \mathcal{D}_{41} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_1^{Ti-O3} \cos(ka) \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{15} = \mathcal{D}_{51} = \begin{pmatrix} -\frac{8}{3}\alpha_3 \cos(ka) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{8}{3}\alpha_3 \cos(ka) & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{8}{3}\alpha_3 \cos(ka) \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{22} = \begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O3} \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{23} = \mathcal{D}_{32} = \begin{pmatrix} -2\alpha_2^{O1-O2} & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_2^{O1-O2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{24} = \mathcal{D}_{42} = \begin{pmatrix} -2\alpha_2^{O1-O3} \cos(ka) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_2^{O1-O3} \cos(ka) \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{25} = \mathcal{D}_{52} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_2^{Ba-O1} \cos(ka) & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_2^{Ba-O1} \cos(ka) \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{33} = \begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ti-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix};$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_{34} = \mathcal{D}_{43} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_2^{O2-O3} \cos(ka) & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_2^{O2-O3} \cos(ka) \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{35} = \mathcal{D}_{53} &= \begin{pmatrix} -2\alpha_2^{Ba-O2} \cos(ka) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_2^{Ba-O2} \cos(ka) \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{44} &= \begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{45} = \mathcal{D}_{54} &= \begin{pmatrix} -2\alpha_2^{Ba-O3} \cos(ka) & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_2^{Ba-O3} \cos(ka) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{55} &= \begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{A.1}$$

• Напрямок $\Gamma - R$ ($k = k_x = k_y = k_z$):

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_{11} &= \begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{12} = \mathcal{D}_{21} &= \begin{pmatrix} -2\alpha_1^{Ti-O1} \cos(ka) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{13} = \mathcal{D}_{31} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_1^{Ti-O2} \cos(ka) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathcal{D}_{14} = \mathcal{D}_{41} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_1^{Ti-O3} \cos(ka) \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{15} = \mathcal{D}_{51} &= \\
&= \begin{pmatrix} -2\alpha_3 \cos(ka) - \frac{2}{3}\alpha_3 \cos(3ka) & \frac{2}{3}\alpha_3(\cos(ka) - \cos(3ka)) & \frac{2}{3}\alpha_3(\cos(ka) - \cos(3ka)) \\ \frac{2}{3}\alpha_3(\cos(ka) - \cos(3ka)) & -2\alpha_3 \cos(ka) - \frac{2}{3}\alpha_3 \cos(3ka) & \frac{2}{3}\alpha_3(\cos(ka) - \cos(3ka)) \\ \frac{2}{3}\alpha_3(\cos(ka) - \cos(3ka)) & \frac{2}{3}\alpha_3(\cos(ka) - \cos(3ka)) & -2\alpha_3 \cos(ka) - \frac{2}{3}\alpha_3 \cos(3ka) \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{22} &= \begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O3} \end{pmatrix};
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_{23} = \mathcal{D}_{32} &= \begin{pmatrix} -\alpha_2^{O1-O2}(1+\cos(2ka)) & \alpha_2^{O1-O2}(1-\cos(2ka)) & 0 \\ \alpha_2^{O1-O2}(1-\cos(2ka)) & -\alpha_2^{O1-O2}(1+\cos(2ka)) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{24} = \mathcal{D}_{42} &= \begin{pmatrix} -\alpha_2^{O1-O3}(1+\cos(2ka)) & 0 & \alpha_2^{O1-O3}(1-\cos(2ka)) \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_2^{O1-O3}(1-\cos(2ka)) & 0 & -\alpha_2^{O1-O3}(1+\cos(2ka)) \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{25} = \mathcal{D}_{52} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha_2^{Ba-O1}(1+\cos(2ka)) & \alpha_2^{Ba-O1}(1-\cos(2ka)) \\ 0 & \alpha_2^{Ba-O1}(1-\cos(2ka)) & -\alpha_2^{Ba-O1}(1+\cos(2ka)) \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{33} &= \begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{34} = \mathcal{D}_{43} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha_2^{O2-O3}(1+\cos(2ka)) & \alpha_2^{O2-O3}(1-\cos(2ka)) \\ 0 & \alpha_2^{O2-O3}(1-\cos(2ka)) & -\alpha_2^{O2-O3}(1+\cos(2ka)) \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{35} = \mathcal{D}_{53} &= \begin{pmatrix} -\alpha_2^{Ba-O2}(1+\cos(2ka)) & 0 & \alpha_2^{Ba-O2}(1-\cos(2ka)) \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_2^{Ba-O2}(1-\cos(2ka)) & 0 & -\alpha_2^{Ba-O2}(1+\cos(2ka)) \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{44} &= \begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{45} = \mathcal{D}_{54} &= \begin{pmatrix} -\alpha_2^{Ba-O3}(1+\cos(2ka)) & \alpha_2^{Ba-O3}(1-\cos(2ka)) & 0 \\ \alpha_2^{Ba-O3}(1-\cos(2ka)) & -\alpha_2^{Ba-O3}(1+\cos(2ka)) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{55} &= \begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}.
\end{aligned}
\tag{A.2}$$

- Напрямок $\Gamma-M$ ($k=k_x=k_y$, $k_z=0$)

$$\mathcal{D}_{11} = \begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{12} = \mathcal{D}_{21} = \begin{pmatrix} -2\alpha_1^{Ti-O1} \cos(ka) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathcal{D}_{13} = \mathcal{D}_{31} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_1^{Ti-O2} \cos(ka) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{14} = \mathcal{D}_{41} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_1^{Ti-O3} \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{15} = \mathcal{D}_{51} = \begin{pmatrix} -\frac{4}{3}\alpha_3(1+\cos(2ka)) & \frac{4}{3}\alpha_3(1-\cos(2ka)) & 0 \\ \frac{4}{3}\alpha_3(1-\cos(2ka)) & -\frac{4}{3}\alpha_3(1+\cos(2ka)) & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{4}{3}\alpha_3(1+\cos(2ka)) \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{22} = \begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O3} \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{23} = \mathcal{D}_{32} = \begin{pmatrix} -\alpha_2^{O1-O2}(1+\cos(2ka)) & \alpha_2^{O1-O2}(1-\cos(2ka)) & 0 \\ \alpha_2^{O1-O2}(1-\cos(2ka)) & -\alpha_2^{O1-O2}(1+\cos(2ka)) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{24} = \mathcal{D}_{42} = \begin{pmatrix} -2\alpha_2^{O1-O3} \cos(ka) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_2^{O1-O3} \cos(ka) \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{25} = \mathcal{D}_{52} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_2^{Ba-O1} \cos(ka) & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_2^{Ba-O1} \cos(ka) \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{33} = \begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{34} = \mathcal{D}_{43} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_2^{O2-O3} \cos(ka) & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_2^{O2-O3} \cos(ka) \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{35} = \mathcal{D}_{53} = \begin{pmatrix} -2\alpha_2^{Ba-O2} \cos(ka) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2\alpha_2^{Ba-O2} \cos(ka) \end{pmatrix};$$

$$\mathcal{D}_{44} = \begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix};$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_{45} = \mathcal{D}_{54} &= \begin{pmatrix} -\alpha_2^{Ba-O3}(1+\cos(2ka)) & \alpha_2^{Ba-O3}(1-\cos(2ka)) & 0 \\ \alpha_2^{Ba-O3}(1-\cos(2ka)) & -\alpha_2^{Ba-O3}(1+\cos(2ka)) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \\
\mathcal{D}_{55} &= \begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}.
\end{aligned}
\tag{A.3}$$

Додаток Б

Характери незвідних зображень та значення $u(n, j)$ для кристалів типу BaTiO_3

Таблиця Б.1.

Характери χ НЗ та значення $u(n, j)$ для кристалу BaTiO_3 (просторова група O_h^1) (атом Ва займає позицію (0,0,0))

Елемент групи симетрії	Характер χ	$O_1(a, a, 0)$		$O_2(a, 0, a)$		$O_3(0, a, a)$		$Ti(a, a, a)$	
		n	$u(n, j)$	n	$u(n, j)$	n	$u(n, j)$	n	$u(n, j)$
$h_1(x, y, z)$	3	$(a, a, 0)$	(0,0,0)	$(a, 0, a)$	(0,0,0)	$(0, a, a)$	(0,0,0)	(a, a, a)	(0,0,0)
$h_2(x, \bar{y}, \bar{z})$	-1	$(a, \bar{a}, 0)$	(0,2a,0)	$(a, 0, \bar{a})$	(0,0,2a)	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	(0,2a,2a)	(a, \bar{a}, \bar{a})	(0,2a,2a)
$h_3(\bar{x}, y, \bar{z})$	-1	$(\bar{a}, a, 0)$	(2a,0,0)	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	(2a,0,2a)	$(0, a, \bar{a})$	(0,0,2a)	(\bar{a}, a, \bar{a})	(2a,0,2a)
$h_4(\bar{x}, \bar{y}, z)$	-1	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	(2a,2a,0)	$(\bar{a}, 0, a)$	(2a,0,0)	$(0, \bar{a}, a)$	(0,2a,0)	(\bar{a}, \bar{a}, a)	(2a,2a,0)
$h_5(y, z, x)$	0	$(a, 0, a)$	(0, a, \bar{a})	$(0, a, a)$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(a, a, 0)$	$(\bar{a}, 0, a)$	(a, a, a)	(0,0,0)
$h_6(y, \bar{z}, \bar{x})$	0	$(a, 0, \bar{a})$	(0, a, a)	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	$(a, a, 2a)$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(\bar{a}, 2a, a)$	(a, \bar{a}, \bar{a})	(0,2a,2a)
$h_7(\bar{y}, z, \bar{x})$	0	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	(2a, a, a)	$(0, a, \bar{a})$	$(a, \bar{a}, 2a)$	$(\bar{a}, a, 0)$	$(a, 0, a)$	(\bar{a}, a, \bar{a})	(2a,0,2a)
$h_8(\bar{y}, \bar{z}, x)$	0	$(\bar{a}, 0, a)$	(2a, a, \bar{a})	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, a, 0)$	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	$(a, 2a, a)$	(\bar{a}, \bar{a}, a)	(2a,2a,0)
$h_9(z, x, y)$	0	$(0, a, a)$	$(a, 0, \bar{a})$	$(a, a, 0)$	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, 0, a)$	$(\bar{a}, a, 0)$	(a, a, a)	(0,0,0)
$h_{10}(z, \bar{x}, \bar{y})$	0	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	$(a, 2a, a)$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(0, a, a)$	$(a, 0, \bar{a})$	$(\bar{a}, a, 2a)$	(a, \bar{a}, \bar{a})	(0,2a,2a)
$h_{11}(\bar{z}, x, \bar{y})$	0	$(0, a, \bar{a})$	$(a, 0, a)$	$(\bar{a}, a, 0)$	$(2a, \bar{a}, a)$	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	$(a, a, 2a)$	(\bar{a}, a, \bar{a})	(2a,0,2a)
$h_{12}(\bar{z}, \bar{x}, y)$	0	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, 2a, \bar{a})$	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	$(2a, a, a)$	$(\bar{a}, 0, a)$	$(a, a, 0)$	(\bar{a}, \bar{a}, a)	(2a,2a,0)
$h_{13}(\bar{y}, \bar{x}, \bar{z})$	-1	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	(2a,2a,0)	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	$(a, a, 2a)$	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	$(a, a, 2a)$	$(\bar{a}, \bar{a}, \bar{a})$	(2a,2a,2a)
$h_{14}(\bar{y}, x, z)$	1	$(\bar{a}, a, 0)$	(2a,0,0)	$(0, a, a)$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(\bar{a}, 0, a)$	$(a, a, 0)$	(\bar{a}, a, a)	(2a,0,0)
$h_{15}(y, x, z)$	1	$(a, \bar{a}, 0)$	(0,2a,0)	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, a, 0)$	$(a, 0, a)$	$(\bar{a}, a, 0)$	(a, \bar{a}, a)	(0,2a,0)
$h_{16}(y, x, \bar{z})$	-1	$(a, a, 0)$	(0,0,0)	$(0, a, \bar{a})$	$(a, \bar{a}, 2a)$	$(a, 0, \bar{a})$	$(\bar{a}, a, 2a)$	(a, a, \bar{a})	(0,0,2a)
$h_{17}(\bar{x}, \bar{z}, \bar{y})$	-1	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	(2a, a, a)	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	(2a, a, a)	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	(0,2a,2a)	$(\bar{a}, \bar{a}, \bar{a})$	(2a,2a,2a)
$h_{18}(\bar{x}, z, y)$	-1	$(\bar{a}, 0, a)$	(2a, a, \bar{a})	$(\bar{a}, a, 0)$	(2a, \bar{a}, a)	$(0, a, a)$	(0,0,0)	(\bar{a}, a, a)	(2a,0,0)
$h_{19}(x, \bar{z}, y)$	1	$(a, 0, a)$	(0, a, \bar{a})	$(a, \bar{a}, 0)$	(0, a, a)	$(0, \bar{a}, a)$	(0,2a,0)	(a, \bar{a}, a)	(0,2a,0)
$h_{20}(x, z, \bar{y})$	1	$(a, 0, \bar{a})$	(0, a, a)	$(a, a, 0)$	$(0, \bar{a}, a)$	$(0, a, \bar{a})$	(0,0,2a)	(a, a, \bar{a})	(0,0,2a)
$h_{21}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{x})$	-1	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	$(a, 2a, a)$	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	(2a,0,2a)	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	$(a, 2a, a)$	$(\bar{a}, \bar{a}, \bar{a})$	(2a,2a,2a)
$h_{22}(\bar{z}, y, x)$	1	$(0, a, a)$	$(a, 0, \bar{a})$	$(\bar{a}, 0, a)$	(2a,0,0)	$(\bar{a}, a, 0)$	$(a, 0, a)$	(\bar{a}, a, a)	(2a,0,0)
$h_{23}(z, \bar{y}, x)$	-1	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, 2a, \bar{a})$	$(a, 0, a)$	(0,0,0)	$(a, \bar{a}, 0)$	$(\bar{a}, 2a, a)$	(a, \bar{a}, a)	(0,2a,0)
$h_{24}(z, y, x)$	1	$(0, a, a)$	$(a, 0, a)$	$(a, 0, \bar{a})$	(0,0,2a)	$(a, a, 0)$	$(\bar{a}, 0, a)$	(a, a, \bar{a})	(0,0,2a)
$h_{25}(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$	-3	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	(2a,2a,0)	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	(2a,0,2a)	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	(0,2a,2a)	$(\bar{a}, \bar{a}, \bar{a})$	(2a,2a,2a)
$h_{26}(\bar{x}, y, z)$	1	$(\bar{a}, a, 0)$	(2a,0,0)	$(\bar{a}, 0, a)$	(2a,0,0)	$(0, a, a)$	(0,0,0)	(\bar{a}, a, a)	(2a,0,0)
$h_{27}(x, \bar{y}, z)$	1	$(a, \bar{a}, 0)$	(0,2a,0)	$(a, 0, a)$	(0,0,0)	$(0, \bar{a}, a)$	(0,2a,0)	(a, \bar{a}, a)	(0,2a,0)
$h_{28}(x, y, \bar{z})$	1	$(a, a, 0)$	(0,0,0)	$(a, 0, \bar{a})$	(0,0,2a)	$(0, a, \bar{a})$	(0,0,2a)	(a, a, \bar{a})	(0,0,2a)
$h_{29}(\bar{y}, \bar{z}, \bar{x})$	0	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	(2a, a, a)	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	$(a, a, 2a)$	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	$(a, 2a, a)$	$(\bar{a}, \bar{a}, \bar{a})$	(2a,2a,2a)

$h_{30}(\bar{y}, \bar{z}, x)$	0	$(\bar{a}, 0, a)$	$(2a, a, \bar{a})$	$(0, a, a)$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(\bar{a}, a, 0)$	$(a, 0, a)$	(\bar{a}, a, a)	$(2a, 0, 0)$
$h_{31}(y, \bar{z}, x)$	0	$(a, 0, a)$	$(0, a, \bar{a})$	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, a, 0)$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(\bar{a}, 2a, a)$	(a, \bar{a}, a)	$(0, 2a, 0)$
$h_{32}(y, \bar{z}, \bar{x})$	0	$(a, 0, \bar{a})$	$(0, a, a)$	$(0, a, \bar{a})$	$(a, \bar{a}, 2a)$	$(a, a, 0)$	$(\bar{a}, 0, a)$	(a, a, \bar{a})	$(0, 0, 2a)$
$h_{33}(\bar{z}, x, y)$	0	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	$(a, 2a, a)$	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	$(2a, a, a)$	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	$(a, a, 2a)$	$(\bar{a}, \bar{a}, \bar{a})$	$(2a, 2a, 2a)$
$h_{34}(\bar{z}, x, y)$	0	$(0, a, a)$	$(a, 0, \bar{a})$	$(\bar{a}, a, 0)$	$(2a, \bar{a}, a)$	$(\bar{a}, 0, a)$	$(a, a, 0)$	(\bar{a}, a, a)	$(2a, 0, 0)$
$h_{35}(\bar{z}, x, y)$	0	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, 2a, \bar{a})$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(0, a, a)$	$(a, 0, a)$	$(\bar{a}, a, 0)$	(a, \bar{a}, a)	$(0, 2a, 0)$
$h_{36}(\bar{z}, x, \bar{y})$	0	$(0, a, \bar{a})$	$(a, 0, a)$	$(a, a, 0)$	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, 0, \bar{a})$	$(\bar{a}, a, 2a)$	(a, a, \bar{a})	$(0, 0, 2a)$
$h_{37}(y, x, z)$	1	$(a, a, 0)$	$(0, 0, 0)$	$(0, a, a)$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(a, 0, a)$	$(\bar{a}, a, 0)$	(a, a, a)	$(0, 0, 0)$
$h_{38}(y, \bar{x}, \bar{z})$	-1	$(a, \bar{a}, 0)$	$(0, 2a, 0)$	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	$(a, a, 2a)$	$(a, 0, \bar{a})$	$(\bar{a}, a, 2a)$	(a, \bar{a}, \bar{a})	$(0, 2a, 2a)$
$h_{39}(y, x, \bar{z})$	-1	$(\bar{a}, a, 0)$	$(2a, 0, 0)$	$(0, a, \bar{a})$	$(a, \bar{a}, 2a)$	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	$(a, a, 2a)$	(\bar{a}, a, \bar{a})	$(2a, 0, 2a)$
$h_{40}(\bar{y}, x, z)$	1	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	$(2a, 2a, 0)$	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, a, 0)$	$(\bar{a}, 0, a)$	$(a, a, 0)$	(\bar{a}, \bar{a}, a)	$(2a, 2a, 0)$
$h_{41}(x, z, y)$	1	$(a, 0, a)$	$(0, a, \bar{a})$	$(a, a, 0)$	$(0, \bar{a}, a)$	$(0, a, a)$	$(0, 0, 0)$	(a, a, a)	$(0, 0, 0)$
$h_{42}(x, \bar{z}, \bar{y})$	1	$(a, 0, \bar{a})$	$(0, a, a)$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(0, a, a)$	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	$(0, 2a, 2a)$	(a, \bar{a}, \bar{a})	$(0, 2a, 2a)$
$h_{43}(\bar{x}, z, y)$	-1	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	$(2a, a, a)$	$(\bar{a}, a, 0)$	$(2a, \bar{a}, a)$	$(0, a, \bar{a})$	$(0, 0, 2a)$	(\bar{a}, a, \bar{a})	$(2a, 0, 2a)$
$h_{44}(\bar{x}, \bar{z}, y)$	-1	$(\bar{a}, 0, a)$	$(2a, a, \bar{a})$	$(\bar{a}, \bar{a}, 0)$	$(2a, a, a)$	$(0, \bar{a}, a)$	$(0, 2a, 0)$	(\bar{a}, \bar{a}, a)	$(2a, 2a, 0)$
$h_{45}(\bar{z}, y, x)$	1	$(0, a, a)$	$(a, 0, \bar{a})$	$(a, 0, a)$	$(0, 0, 0)$	$(a, a, 0)$	$(\bar{a}, 0, a)$	(a, a, a)	$(0, 0, 0)$
$h_{46}(\bar{z}, y, \bar{x})$	-1	$(0, \bar{a}, \bar{a})$	$(a, 2a, a)$	$(a, 0, \bar{a})$	$(0, 0, 2a)$	$(a, \bar{a}, 0)$	$(\bar{a}, 2a, a)$	(a, \bar{a}, \bar{a})	$(0, 2a, 2a)$
$h_{47}(\bar{z}, y, \bar{x})$	1	$(0, a, \bar{a})$	$(a, 0, a)$	$(\bar{a}, 0, \bar{a})$	$(2a, 0, 2a)$	$(\bar{a}, a, 0)$	$(a, 0, a)$	(\bar{a}, a, \bar{a})	$(2a, 0, 2a)$
$h_{48}(\bar{z}, y, x)$	-1	$(0, \bar{a}, a)$	$(a, 2a, \bar{a})$	$(\bar{a}, 0, a)$	$(2a, 0, 0)$	$(\bar{a}, a, 0)$	$(a, 2a, a)$	(\bar{a}, a, a)	$(2a, 2a, 0)$

Додаток В

Динамічні матриці $D(r_l | k)$ ($l = \overline{1,5}$, $k = (0,0,k_z)$) околів атомів
елементарної комірки кристалу $BaTiO_3$

Таблиця В.1

ДМ $D(r_l | k)$ ($l = \overline{1,5}$) для напрямку Γ -Z

Атом	Динамічна матриця $D(r_l k)$
$Ti(0,0,0)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}$
$O1(a,0,0)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O3} \end{pmatrix}$
$O2(0,a,0)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ti-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix}$
$O3(0,0,a)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix}$
$Ba(a,a,a)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}$

Таблиця В.2

ДМ $D(r_l | k)$ ($l = \overline{1,5}$) для напрямку Γ -R

Атом	Динамічна матриця $D(r_l k)$
$Ti(0,0,0)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}$
$O1(a,0,0)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O3} \end{pmatrix}$

$O2(0,a,0)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix}$
$O3(0,0,a)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix}$
$Ba(a,a,a)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}$

Таблиця В.3
ДМ $D(r_l | k)$ ($l = \overline{1,5}$) для напрямку Γ -М

Атом	Динамічна матриця $D(r_l k)$
$Ti(0,0,0)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}$
$O1(a,0,0)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_1^{Ti-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{O1-O3} \end{pmatrix}$
$O2(0,a,0)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_1^{Ti-O2} + 2\alpha_2^{O1-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix}$
$O3(0,0,a)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_1^{Ti-O3} + 2\alpha_2^{O1-O3} + 2\alpha_2^{O2-O3} \end{pmatrix}$
$Ba(a,a,a)$	$\begin{pmatrix} 2\alpha_2^{Ba-O2} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O3} + \frac{8}{3}\alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & 2\alpha_2^{Ba-O1} + 2\alpha_2^{Ba-O2} + \frac{8}{3}\alpha_3 \end{pmatrix}$

Додаток Д

**Розклади за НЗ та повні коливні зображення для векторів k_i ЗБ
кристалів типу BaTiO_3**

Таблиця Д.1

Розклади за НЗ для високосиметричних напрямків Γ -R, Γ -X, Γ -M

Атом (позиція)	для лінії Λ		для лінії Δ		для лінії Σ	
$Ba(0,0,0)$	$\tau_1 + \tau_3$		$\tau_1 + \tau_5$		$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	
$Ti(a,a,a)$	$\tau_1 + \tau_3$		$\tau_1 + \tau_5$		$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	
$O_1(a,a,0)$	$\frac{2}{3}\tau_1 + \frac{1}{3}\tau_2 +$ $+ \tau_3$	По орбіті $2\tau_1 + \tau_2 + 3\tau_3$	$\tau_1 + \tau_5$	По орбіті $2\tau_1 + \tau_3 + 3\tau_5$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	По орбіті $3\tau_1 + \tau_2 + 3\tau_3 + 2\tau_4$
$O_2(a,0,a)$	$\frac{2}{3}\tau_1 + \frac{1}{3}\tau_2 +$ $+ \tau_3$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 +$ $+ \tau_5$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+ \tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$	
$O_3(0,a,a)$	$\frac{2}{3}\tau_1 + \frac{1}{3}\tau_2 +$ $+ \tau_3$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 +$ $+ \tau_5$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+ \tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$	

Таблиця Д.2

Розклади за НЗ для високосиметричного напрямку Γ -Z

Атом (позиція)	для лінії Z
$Ba(0,0,0)$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$
$Ti(a,a,a)$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$

$O_1(a, a, 0)$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	По орбіті $3\tau + 3\tau_3 + 3\tau_4$
$O_2(a, 0, a)$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	
$O_3(0, a, a)$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	

Таблиця Д.3

Розклади за НЗ для високосиметричних точок ЗБ $\Gamma(R)$, $X(M)$

Атом (позиція)	для точки $\Gamma(R)$		для точки $X(M)$	
$Ba(0, 0, 0)$	τ_{10}		$\tau_4 + \tau_{10}$	
$Ti(a, a, a)$	τ_{10}		$\tau_4 + \tau_{10}$	
$O_1(a, a, 0)$	$\frac{1}{3}\tau_8 + \frac{2}{3}\tau_{10}$	По орбіті $\tau_8 + 2\tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	По орбіті $2\tau_4 + \tau_8 + 3\tau_{10}$
$O_2(a, 0, a)$	$\frac{1}{3}\tau_8 + \frac{2}{3}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_8 + \tau_{10}$	
$O_3(0, a, a)$	$\frac{1}{3}\tau_8 + \frac{2}{3}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_8 + \tau_{10}$	

Таблиця Д.4

ПКЗ для хвильових векторів k_i ЗБ

Вектор k_i	Повне коливне зображення
$k_{12}, k_{13}(\Gamma, R)$	$\tau_8 + 4\tau_{10}$
$k_{10}, k_{11}(M, X)$	$4\tau_4 + \tau_8 + 5\tau_{10}$
$k_9(\Lambda)$	$4\tau_1 + \tau_2 + 5\tau_3$
$k_7(T), k_8(\Delta)$	$4\tau_1 + \tau_3 + 5\tau_5$
$k_6(Z)$	$5\tau_1 + 5\tau_3 + 5\tau_4$
$k_4(\Sigma), k_5(S)$	$5\tau_1 + \tau_2 + 5\tau_3 + 4\tau_4$

Додаток Е

Умови сумісності НЗ груп хвильових векторів кристалів типу BaTiO_3

Таблиця Е.1

Умови сумісності НЗ груп хвильових векторів вздовж напрямку $X - \Gamma - R$

k_i <i>Атом</i>	$X (\mathbf{k}_{10})$	$\Delta (\mathbf{k}_8)$	$\Gamma (\mathbf{k}_{12})$	$\Lambda (\mathbf{k}_9)$	$R (\mathbf{k}_{13})$
<i>Ba</i>	τ_4 $\tau_{10}^{(2)}$	τ_1 $\tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$	τ_1 $\tau_3^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
<i>Ti</i>	τ_4 $\tau_{10}^{(2)}$	τ_1 $\tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$	τ_1 $\tau_3^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
<i>O</i>	τ_8 $\tau_{10}^{(2)}$	τ_3 $\tau_5^{(2)}$	$\tau_8^{(3)}$	τ_2 $\tau_3^{(2)}$	$\tau_8^{(3)}$
	τ_4 $\tau_{10}^{(2)}$	τ_1 $\tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$	τ_1 $\tau_3^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
	τ_4 $\tau_{10}^{(2)}$	τ_1 $\tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$	τ_1 $\tau_3^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$

Таблиця Е.2

Умови сумісності НЗ груп хвильових векторів вздовж напрямку $\Gamma - M - R$

k_i <i>Атом</i>	Γ (k_{12})	Σ (k_4)	M (k_{11})	T (k_7)	R (k_{13})
<i>Ba</i>	$\tau_{10}^{(3)}$	τ_1, τ_3, τ_4	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
<i>Ti</i>	$\tau_{10}^{(3)}$	τ_1, τ_3, τ_4	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
<i>O</i>	$\tau_8^{(3)}$	τ_1, τ_2, τ_3	$\tau_8, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_3, \tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
	$\tau_{10}^{(3)}$	τ_1, τ_3, τ_4	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$
	$\tau_{10}^{(3)}$	τ_1, τ_3, τ_4	$\tau_4, \tau_{10}^{(2)}$	$\tau_1, \tau_5^{(2)}$	$\tau_{10}^{(3)}$

Таблиця Е.3

Умови сумісності НЗ груп хвильових векторів вздовж напрямку $M - X - R$

k_i <i>Атом</i>	$M (k_{11})$	$Z (k_6)$	$X (k_{10})$	$S (k_5)$	$R (k_{13})$
<i>Ba</i>					
<i>Ti</i>					
<i>O</i>					

Додаток Ж

Класифікація коливних мод структури $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ Таблиця Ж.1
Класифікація коливних мод в напрямку $\Gamma\text{-Z}$, $\Gamma\text{-M}$, $\Gamma\text{-X}$

Напрямок $\Gamma \xrightarrow{\Lambda} \text{Z}$						
Позиції атомів	Хвильові вектори k_i					
	k_{17}		k_{13}		k_{19}	
		По орбіті		По орбіті		По орбіті
$\text{Ba}(0,0,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$\text{O}_1(a,a,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + 3\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 2\tau_9 + 4\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$	$4\tau_1 + 2\tau_3 + 6\tau_5$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + 3\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 2\tau_9 + 4\tau_{10}$
$\text{O}_2(a,0,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$\text{O}_3(0,a,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$\text{O}_5(a,0,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$\text{O}_6(0,a,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$\text{O}_4(a,a,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$		$\tau_1 + \tau_5$		$\tau_4 + \tau_{10}$	
$\text{Sr}(0,0,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$

$Ti(a,a,c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_9 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$	$2\tau_1 + 2\tau_5$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_9 + \tau_{10}$
$Ti(a,a,3c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$
Напрямок $\Gamma \xrightarrow{\Sigma} M$						
Позиції атомів	Хвильові вектори k_i					
	k_{17}		k_8		k_{18}	
		По орбіті		По орбіті		По орбіті
$Ba(0,0,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$O_1(a,a,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + 3\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 2\tau_9 + 4\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$5\tau_1 + 3\tau_2 + 5\tau_3 + 5\tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + 3\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 2\tau_9 + 4\tau_{10}$
$O_2(a,0,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{3}{4}\tau_1 + \frac{3}{4}\tau_2 + \frac{3}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_3(0,a,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{3}{4}\tau_1 + \frac{3}{4}\tau_2 + \frac{3}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_5(a,0,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{3}{4}\tau_1 + \frac{3}{4}\tau_2 + \frac{3}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_6(0,a,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{3}{4}\tau_1 + \frac{3}{4}\tau_2 + \frac{3}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_4(a,a,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$		$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$		$\tau_4 + \tau_{10}$	
$Sr(0,0,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$

$Ti(a,a,c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_4$	$2\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 2\tau_4$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$
$Ti(a,a,3c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_4$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
Напрямок $\Gamma \xrightarrow{\Delta} X$						
Позиції атомів	Хвильові вектори k_i					
	k_{17}		k_{10}		k_{15}	
		По орбіті		По орбіті		По орбіті
$Ba(0,0,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$
$O_1(a,a,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + 3\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 2\tau_9 + 4\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$6\tau_1 + 2\tau_2 + 6\tau_3 + 4\tau_4$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$	$2\tau_1 + 2\tau_3 + 4\tau_4 + 2\tau_5 + 4\tau_6 + 4\tau_8$
$O_2(a,0,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \frac{1}{2}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_5 + \frac{1}{2}\tau_6 + \frac{1}{2}\tau_8$	
$O_3(0,a,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \frac{1}{2}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_5 + \frac{1}{2}\tau_6 + \frac{1}{2}\tau_8$	
$O_5(a,0,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \frac{1}{2}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_5 + \frac{1}{2}\tau_6 + \frac{1}{2}\tau_8$	
$O_6(0,a,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \frac{1}{2}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_5 + \frac{1}{2}\tau_6 + \frac{1}{2}\tau_8$	
$O_4(a,a,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$		$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$		$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$	
$Sr(0,0,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$

$Ti(a, a, c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 +$ $+ \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+ \tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$	$2\tau_1 + \tau_2 + 2\tau_3 + \tau_4$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 +$ $+ \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_5$ $+ \frac{1}{2}\tau_6 + \frac{1}{2}\tau_8$	$+ \tau_1 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6 + \tau_8$
$Ti(a, a, 3c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 +$ $+ \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+ \tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 +$ $+ \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_5$ $+ \frac{1}{2}\tau_6 + \frac{1}{2}\tau_8$	

Додаток 3

Фрагмент програми розрахунку фононного спектру кристалу $BaTiO_3$

```
> with(LinearAlgebra):
> Fp:=Matrix(8,3,[[0,0,0],[1,0,0],[0,1,0],[0,0,1],[1,1,0],[1,0,1],[0,1,1],[1,1,1]]):
  Fm:=Matrix(8,3,[[0,0,0],[1,0,0],[0,1,0],[0,0,1],[1,1,0],[1,0,1],[0,1,1],[1,1,1]]):
> G:=Matrix(8,8,[]):GG:=Matrix(8,8,[]):for i from 1 to 8 do for j from 1 to 8 do
  G[i,j]:=exp(sum('I*Fp[j,u]*Fm[i,u]*Pi','u'=1..3)):GG[i,j]:=(exp(sum('I*Fp[j,u]*Fm[i,u]*Pi','u'=1..3)))/8 od od:
> print (GG.G,G,GG):
```

Моделювання динамічних матриць $D[i](kx+q_i)$

```
> K1[1]:=Matrix(6,4,[[1,0,0,a1_12],[-1,0,0,a1_12],[0,1,0,a1_13],[0,-1,0,a1_13],[0,0,1,a1_14],[0,0,-1,a1_14]]):
  K2[1]:=Matrix(6,4,[[1,0,0,a1_12],[-1,0,0,a1_12],[0,1,0,a1_25],[0,-1,0,a1_25],[0,0,1,a1_26],[0,0,-1,a1_26]]):
  K3[1]:=Matrix(6,4,[[1,0,0,a1_35],[-1,0,0,a1_35],[0,1,0,a1_13],[0,-1,0,a1_13],[0,0,1,a1_37],[0,0,-1,a1_37]]):
  K4[1]:=Matrix(6,4,[[1,0,0,a1_46],[-1,0,0,a1_46],[0,1,0,a1_47],[0,-1,0,a1_47],[0,0,1,a1_14],[0,0,-1,a1_14]]):
  K5[1]:=Matrix(6,4,[[1,0,0,a1_35],[-1,0,0,a1_35],[0,1,0,a1_25],[0,-1,0,a1_25],[0,0,1,a1_58],[0,0,-1,a1_58]]):
  K6[1]:=Matrix(6,4,[[1,0,0,a1_46],[-1,0,0,a1_46],[0,1,0,a1_68],[0,-1,0,a1_68],[0,0,1,a1_26],[0,0,-1,a1_26]]):
  K7[1]:=Matrix(6,4,[[1,0,0,a1_78],[-1,0,0,a1_78],[0,1,0,a1_47],[0,-1,0,a1_47],[0,0,1,a1_37],[0,0,-1,a1_37]]):
  K8[1]:=Matrix(6,4,[[1,0,0,a1_78],[-1,0,0,a1_78],[0,1,0,a1_68],[0,-1,0,a1_68],[0,0,1,a1_58],[0,0,-1,a1_58]]):
  K1[2]:=Matrix(12,4,[[1,1,0,a2_15],[-1,-1,0,a2_15],[1,-1,0,a2_15],[-1,1,0,a2_15],[1,0,1,a2_16],[-1,0,-1,a2_16],
    [1,0,-1,a2_16],[-1,0,1,a2_16],[0,1,1,a2_17],[0,-1,-1,a2_17],[0,1,-1,a2_17],[0,-1,1,a2_17]]):
  K2[2]:=Matrix(12,4,[[1,1,0,a2_23],[-1,-1,0,a2_23],[1,-1,0,a2_23],[-1,1,0,a2_23],[1,0,1,a2_24],[-1,0,-1,a2_24],
    [1,0,-1,a2_24],[-1,0,1,a2_24],[0,1,1,a2_28],[0,-1,-1,a2_28],[0,1,-1,a2_28],[0,-1,1,a2_28]]):
  K3[2]:=Matrix(12,4,[[1,1,0,a2_23],[-1,-1,0,a2_23],[1,-1,0,a2_23],[-1,1,0,a2_23],[1,0,1,a2_38],[-1,0,-1,a2_38],
    [1,0,-1,a2_38],[-1,0,1,a2_38],[0,1,1,a2_34],[0,-1,-1,a2_34],[0,1,-1,a2_34],[0,-1,1,a2_34]]):
  K4[2]:=Matrix(12,4,[[1,1,0,a2_48],[-1,-1,0,a2_48],[1,-1,0,a2_48],[-1,1,0,a2_48],[1,0,1,a2_24],[-1,0,-1,a2_24],
    [1,0,-1,a2_24],[-1,0,1,a2_24],[0,1,1,a2_34],[0,-1,-1,a2_34],[0,1,-1,a2_34],[0,-1,1,a2_34]]):
  K5[2]:=Matrix(12,4,[[1,1,0,a2_15],[-1,-1,0,a2_15],[1,-1,0,a2_15],[-1,1,0,a2_15],[1,0,1,a2_57],[-1,0,-1,a2_57],
    [1,0,-1,a2_57],[-1,0,1,a2_57],[0,1,1,a2_56],[0,-1,-1,a2_56],[0,1,-1,a2_56],[0,-1,1,a2_56]]):
  K6[2]:=Matrix(12,4,[[1,1,0,a2_67],[-1,-1,0,a2_67],[1,-1,0,a2_67],[-1,1,0,a2_67],[1,0,1,a2_16],[-1,0,-1,a2_16],
    [1,0,-1,a2_16],[-1,0,1,a2_16],[0,1,1,a2_56],[0,-1,-1,a2_56],[0,1,-1,a2_56],[0,-1,1,a2_56]]):
  K7[2]:=Matrix(12,4,[[1,1,0,a2_67],[-1,-1,0,a2_67],[1,-1,0,a2_67],[-1,1,0,a2_67],[1,0,1,a2_57],[-1,0,-1,a2_57],
    [1,0,-1,a2_57],[-1,0,1,a2_57],[0,1,1,a2_17],[0,-1,-1,a2_17],[0,1,-1,a2_17],[0,-1,1,a2_17]]):
  K8[2]:=Matrix(12,4,[[1,1,0,a2_48],[-1,-1,0,a2_48],[1,-1,0,a2_48],[-1,1,0,a2_48],[1,0,1,a2_38],[-1,0,-1,a2_38],
    [1,0,-1,a2_38],[-1,0,1,a2_38],[0,1,1,a2_28],[0,-1,-1,a2_28],[0,1,-1,a2_28],[0,-1,1,a2_28]]):
  K1[3]:=Matrix(8,4,[[1,1,1,a3_18],[-1,-1,-1,a3_18],[-1,1,1,a3_18],[1,-1,-1,a3_18],[1,-1,1,a3_18],[-1,1,-1,a3_18],
    [1,1,-1,a3_18],[-1,-1,1,a3_18]]):
  K2[3]:=Matrix(8,4,[[1,1,1,a3_27],[-1,-1,-1,a3_27],[-1,1,1,a3_27],[1,-1,-1,a3_27],[1,-1,1,a3_27],[-1,1,-1,a3_27],
    [1,1,-1,a3_27],[-1,-1,1,a3_27]]):
  K3[3]:=Matrix(8,4,[[1,1,1,a3_36],[-1,-1,-1,a3_36],[-1,1,1,a3_36],[1,-1,-1,a3_36],[1,-1,1,a3_36],[-1,1,-1,a3_36],
    [1,1,-1,a3_36],[-1,-1,1,a3_36]]):
  K4[3]:=Matrix(8,4,[[1,1,1,a3_45],[-1,-1,-1,a3_45],[-1,1,1,a3_45],[1,-1,-1,a3_45],[1,-1,1,a3_45],[-1,1,-1,a3_45],
    [1,1,-1,a3_45],[-1,-1,1,a3_45]]):
  K5[3]:=Matrix(8,4,[[1,1,1,a3_45],[-1,-1,-1,a3_45],[-1,1,1,a3_45],[1,-1,-1,a3_45],[1,-1,1,a3_45],[-1,1,-1,a3_45],
    [1,1,-1,a3_45],[-1,-1,1,a3_45]]):
  K6[3]:=Matrix(8,4,[[1,1,1,a3_36],[-1,-1,-1,a3_36],[-1,1,1,a3_36],[1,-1,-1,a3_36],[1,-1,1,a3_36],[-1,1,-1,a3_36],
    [1,1,-1,a3_36],[-1,-1,1,a3_36]]):
  K7[3]:=Matrix(8,4,[[1,1,1,a3_27],[-1,-1,-1,a3_27],[-1,1,1,a3_27],[1,-1,-1,a3_27],[1,-1,1,a3_27],[-1,1,-1,a3_27],
    [1,1,-1,a3_27],[-1,-1,1,a3_27]]):
  K8[3]:=Matrix(8,4,[[1,1,1,a3_18],[-1,-1,-1,a3_18],[-1,1,1,a3_18],[1,-1,-1,a3_18],[1,-1,1,a3_18],[-1,1,-1,a3_18],
    [1,1,-1,a3_18],[-1,-1,1,a3_18]]):
  K1[4]:=Matrix(6,4,[[2,0,0,a4_11],[-2,0,0,a4_11],[0,2,0,a4_11],[0,-2,0,a4_11],[0,0,2,a4_11],[0,0,-2,a4_11]]):
  K2[4]:=Matrix(6,4,[[2,0,0,a4_22],[-2,0,0,a4_22],[0,2,0,a4_22],[0,-2,0,a4_22],[0,0,2,a4_22],[0,0,-2,a4_22]]):
  K3[4]:=Matrix(6,4,[[2,0,0,a4_33],[-2,0,0,a4_33],[0,2,0,a4_33],[0,-2,0,a4_33],[0,0,2,a4_33],[0,0,-2,a4_33]]):
  K4[4]:=Matrix(6,4,[[2,0,0,a4_44],[-2,0,0,a4_44],[0,2,0,a4_44],[0,-2,0,a4_44],[0,0,2,a4_44],[0,0,-2,a4_44]]):
  K5[4]:=Matrix(6,4,[[2,0,0,a4_55],[-2,0,0,a4_55],[0,2,0,a4_55],[0,-2,0,a4_55],[0,0,2,a4_55],[0,0,-2,a4_55]]):
  K6[4]:=Matrix(6,4,[[2,0,0,a4_66],[-2,0,0,a4_66],[0,2,0,a4_66],[0,-2,0,a4_66],[0,0,2,a4_66],[0,0,-2,a4_66]]):
  K7[4]:=Matrix(6,4,[[2,0,0,a4_77],[-2,0,0,a4_77],[0,2,0,a4_77],[0,-2,0,a4_77],[0,0,2,a4_77],[0,0,-2,a4_77]]):
  K8[4]:=Matrix(6,4,[[2,0,0,a4_88],[-2,0,0,a4_88],[0,2,0,a4_88],[0,-2,0,a4_88],[0,0,2,a4_88],[0,0,-2,a4_88]]):
```

Формування силових матриць (DI||j)

```
> for i to 8 do DI||i:=matrix(3,3,(0)):for x to 3 do for y to 3 do for j to 4 do for mu to (2*j^3-17*j^2+43*j-22) do
  if K||i[j][mu,1]=0 and K||i[j][mu,2]=0 and K||i[j][mu,3]=0 then DI||i[x,y] else DI||i[x,y]:=DI||i[x,y]+ K||i[j][mu,4]*
  K||i[j][mu,x]*K||i[j][mu,y]*(1-exp(I*(kx1*K||i[j][mu,1]+ky1*K||i[j][mu,2]+kz1*K||i[j][mu,3])))/(K||i[j][mu,1]^2+
  K||i[j][mu,2]^2+K||i[j][mu,3]^2) fi od od od:od: for x to 3 do for y to 3 do DI||i[x,y]:=combine(DI||i[x,y],exp) od od:
od:
```

Вибір напрямку

```
> VEK:=Matrix(8,3,[[0,0,0],[1,0,0],[0,1,0],[0,0,1],[1,1,0],[1,0,1],[0,1,1],[1,1,1]]):
> for i to 8 do for j to 8 do F||i||R||j:=Matrix(3,3,[]) od od: for i to 8 do for p to 3 do for q to 3 do
XX:=Matrix(8,1,[]):for j to 8 do
XX[j,1]:=subs(kx1=kx+VEK[i,1]*Pi,ky1=kx+VEK[i,2]*Pi,kz1=kx+VEK[i,3]*Pi,DI||j[p,q]) od:
ROS:=MatrixMatrixMultiply(GG,XX);for t to 8 do F||i||R||t[p,q]:=simplify(ROS[t,1]) od:od od:print(i):od:

> for j to 8 do Dm[j]:=sum('d[i]*exp(I*(Fm[i,1]*Fp[j,1]+Fm[i,2]*Fp[j,2]+Fm[i,3]*Fp[j,3])*Pi)', 'i'=1..8) od:
> With(linalg): DD:=matrix(8,8,(0)): for i to 8 do DD[i,i]:=d[i] od: TTT:=evalm(8*GG&*DD&*G): for i to 8 do for
j to 8 do
TTT[i,j]:=subs(d[1]+d[2]+d[3]+d[4]+d[5]+d[6]+d[7]+d[8]=R||1,
d[1]-d[2]+d[3]+d[4]-d[5]-d[6]+d[7]-d[8]=R||2,
d[1]+d[2]-d[3]+d[4]-d[5]+d[6]-d[7]-d[8]=R||3,
d[1]+d[2]+d[3]-d[4]+d[5]-d[6]-d[7]-d[8]=R||4,
d[1]-d[2]-d[3]+d[4]+d[5]-d[6]-d[7]+d[8]=R||5,
d[1]-d[2]+d[3]-d[4]-d[5]+d[6]-d[7]+d[8]=R||6,
d[1]+d[2]-d[3]-d[4]-d[5]-d[6]+d[7]+d[8]=R||7,
d[1]-d[2]-d[3]-d[4]+d[5]+d[6]+d[7]-d[8]=R||8, TTT[i,j]) od od: print(TTT):
```

Формування динамічної матриці DMM (т. Г) з розв'язків F||i||R||j

```
DMM:=Matrix(24,24,[[F1R1, F1R2, F1R3, F1R4, F1R5, F1R6, F1R7, F1R8], [F2R2, F2R1, F2R5, F2R6, F2R3,
F2R4, F2R8, F2R7], [F3R3, F3R5, F3R1, F3R7, F3R2, F3R8, F3R4, F3R6], [F4R4, F4R6, F4R7, F4R1, F4R8,
F4R2, F4R3, F4R5], [F5R5, F5R3, F5R2, F5R8, F5R1, F5R7, F5R6, F5R4], [F6R6, F6R4, F6R8, F6R2, F6R7,
F6R1, F6R5, F6R3], [F7R7, F7R8, F7R4, F7R3, F7R6, F7R5, F7R1, F7R2], [F8R8, F8R7, F8R6, F8R5, F8R4,
F8R3, F8R2, F8R1]]);
```

Формування класичної динамічної матриці FD

```
> k1:=8: k2:=3: B:=Matrix(k2,k2,[[1,0,0],[0,1,0],[0,0,1]]):n1:=k1:n2:=k2: U:=Matrix(n1*n2,n1*n2,[]):
UU:=Matrix(n1*n2,n1*n2,[]): for i to n1 do for j to n1 do for k from n2*(i-1)+1 to n2*i do for l from n2*(j-1)+1
to n2*j do U[k,l]:=G[i,j]*B[k-n2*i+n2,l-n2*j+n2]: UU[k,l]:=GG[i,j]*B[k-n2*i+n2,l-n2*j+n2] od:od:od:od:
> FD:=evalm(UU&*DMM&*U);
```

TEST OK!

```
> for i to 24 do for j from i to 24 do if evalc(FD[i,j]-conjugate(FD[j,i]))<>0 then print(i,j) fi od od:
```

Part III

```
> with(linalg):
> mA:=137.3: mB:=47.9:mO:=15.99:mV:=0.000001: MM1=(mB+mO+mO+mO+mV+mV+mV+mA)/8;
MM2=(mB-mO+mO+mO-mV-mV+mV-mA)/8; MM3=(mB+mO-mO+mO-mV+mV-mV-mA)/8;
MM4=(mB+mO+mO-mO+mV-mV-mV-mA)/8; MM5=(mB-mO-mO+mO+mV-mV-mV+mA)/8; MM6=(mB-
mO+mO-mO-mV+mV-mV+mA)/8; MM7=(mB+mO-mO-mO-mV-mV+mV+mA)/8; MM8=(mB-mO-mO-
mO+mV+mV+mV-mA)/8;
> Mas:=linalg[matrix](24,24,[MM1,0,0,MM2,0,0,MM3,0,0,MM4,0,0,MM5,0,0,MM6,0,0,MM7,0,0,MM8,0,0,0,
MM1,0,0, MM2,0,0,MM3,0,0,MM4,0,0,MM5,0,0,MM6,0,0,MM7,0,0,MM8,0,0,0,MM1,0,0,MM2,0,0,MM3,0,0,
MM4,0,0,MM5,0,0,MM6,0,0,MM7,0,0,MM8,MM2,0,0,MM1,0,0,MM5,0,0,MM6,0,0,MM3,0,0,MM4,0,0,MM8,
0,0,MM7,0,0,0,MM2,0,0,MM1,0,0,MM5,0,0,MM6,0,0,MM3,0,0,MM4,0,0,MM8,0,0,MM7,0,0,0,MM2,0,0,MM1,
0,0,MM5,0,0,MM6,0,0,MM3,0,0,MM4,0,0,MM8,0,0,MM7,MM3,0,0,MM5,0,0,MM1,0,0,MM7,0,0,MM2,0,0,MM8
,
0,0,MM4,0,0,MM6,0,0,0,MM3,0,0,MM5,0,0,MM1,0,0,MM7,0,0,MM2,0,0,MM8,0,0,MM4,0,0,MM6,0,0,0,MM3,0,
0,MM5,0,0,MM1,0,0,MM7,0,0,MM2,0,0,MM8,0,0,MM4,0,0,MM6,MM4,0,0,MM6,0,0,MM7,0,0,MM1,0,0,MM8,0
,
0,MM2,0,0,MM3,0,0,MM5,0,0,0,MM4,0,0,MM6,0,0,MM7,0,0,MM1,0,0,MM8,0,0,MM2,0,0,MM3,0,0,MM5,0,0,0,
MM4,0,0,MM6,0,0,MM7,0,0,MM1,0,0,MM8,0,0,MM2,0,0,MM3,0,0,MM5,MM5,0,0,MM3,0,0,MM2,0,0,MM8,0,0
,
,
```

```

MM1,0,0,MM7,0,0,MM6,0,0,MM4,0,0,MM5,0,0,MM3,0,0,MM2,0,0,MM8,0,0,MM1,0,0,MM7,0,0,MM6,0,0,M
M4,
0,0,0,MM5,0,0,MM3,0,0,MM2,0,0,MM8,0,0,MM1,0,0,MM7,0,0,MM6,0,0,MM4,MM6,0,0,MM4,0,0,MM8,0,0,M
M2,
0,0,MM7,0,0,MM1,0,0,MM5,0,0,MM3,0,0,0,MM6,0,0,MM4,0,0,MM8,0,0,MM2,0,0,MM7,0,0,MM1,0,0,MM5,0,0,
MM3,0,0,0,MM6,0,0,MM4,0,0,MM8,0,0,MM2,0,0,MM7,0,0,MM1,0,0,MM5,0,0,MM3,MM7,0,0,MM8,0,0,MM4,0
,0,MM3,0,0,MM6,0,0,MM5,0,0,MM1,0,0,MM2,0,0,0,MM7,0,0,MM8,0,0,MM4,0,0,MM3,0,0,MM6,0,0,MM5,0,0,
MM1,
0,0,MM2,0,0,0,MM7,0,0,MM8,0,0,MM4,0,0,MM3,0,0,MM6,0,0,MM5,0,0,MM1,0,0,MM2,MM8,0,0,MM7,0,0,M
M6,
0,0,MM5,0,0,MM4,0,0,MM3,0,0,MM2,0,0,MM1,0,0,0,MM8,0,0,MM7,0,0,MM6,0,0,MM5,0,0,MM4,0,0,MM3,0,0,
MM2,0,0,MM1,0,0,0,MM8,0,0,MM7,0,0,MM6,0,0,MM5,0,0,MM4,0,0,MM3,0,0,MM2,0,0,MM1]);

> W:=matrix(11,24,[]):for qx from 0 to 10 do
> Digits:=16:Dm1:=matrix(24,24,[]):for i to 24 do for j to 24 do
Dm1[i,j]:=evalf(subs(a1_12=220,a1_13=220,a1_14=220,a1_25=0,a1_26=0,a1_35=0,a1_37=0,a1_46=0,a1_47=0,
a1_58=0,a1_68=0,a1_78=0,a2_15=0,a2_16=0,a2_17=0,a2_23=110.5,a2_24=110.5,a2_28=110.5,a2_34=110.5,a2_3
8=
110.5,a2_48=110.5,a2_56=0,a2_57=0,a2_67=0,a3_18=30.5,a3_27=0,a3_36=0,a3_45=0,a4_11=5,a4_22=5,a4_33=5
,a4_44=5,a4_55=0,a4_66=0,a4_77=0,a4_88=5,kx=Pi*qx/20,DMM[i,j])) od od :
> v:=eigenvals(Dm1,Mas):
> v1:=array(1..24):for i to 24 do v1[i]:=Re(v[i]) od: for i to 24 do Max:=v1[i]:for j from i to 24 do if v1[j]>=Max
then Max:=v1[j]:r:=j fi:od:v1[r]:=v1[i]:v1[i]:=Max od:
> for i to 24 do W[qx+1,i]:=evalf(sqrt(v1[i]/(1.67*10^(-27))))*10^(-12)*29.15/(2*Pi),5) od:
> od:
> W[1,22]:=0:W[1,23]:=0:W[1,24]:=0:
> submatrix(W,1..1,1..24);

> with(plots):
for i to 24 do l[i]:=[evalf(Pi*(h1-1)/10), W[h1,i]]$ h1=1..11]: r[i]:=plot(l[i], 0..Pi, w=0..1100, style=line, color=black)
od:
plots[display]({r1,r2,r3,r4,r5,r6,r7,r8,r9,r10,r11,r12,r13,r14,r15,r16,r17,r18,r19,r20,r21,r22,r23,r24});

```