

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

Штейфан Алексина Ярославівна

УДК 538.9

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

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2019

Дисертація є рукопис.

Робота виконана в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла та на кафедрі прикладної фізики ДВНЗ "Ужгородський національний університет" Міністерство освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Небола Іван Іванович,
завідувач кафедри прикладної фізики,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
МОН України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Маслюк Володимир Трохимович,
завідувач відділу фотоядерних процесів,
Інститут електронної фізики НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор
Рубіш Василь Михайлович,
завідувач Ужгородської лабораторії матеріалів
оптоелектроніки та фотоніки,
Інститут проблем реєстрації інформації НАН України

Захист дисертації відбудеться _____ 2019 р. о ____ годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д.61.051.01 при Ужгородському національному університеті за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54, ауд. 181.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Ужгородського національного університету (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий _____ 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради
доктор фіз.-мат. наук, проф.

Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дана робота виконана в лабораторіях кафедри фізики напівпровідників, кафедри прикладної фізики та в НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету у відповідності до науково-дослідних робіт: «Узагальнені симетрійно-топологічні аспекти реалізації і перебудови в наслідок впливу зовнішніх факторів і домішок складних кристалічних утворень та особливості їх одночастинкових спектрів» ДР – 0103U001680, «Симетрійно-

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

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

Також на меті було провести, за допомогою МЗВ, кристалохімічний аналіз структур сапфіру Al_2O_3 , двох поліморфних модифікацій B_2O_3 , пірохлорів з стехіометрією $A_2B_2X_6Y$ та аргіродитів Cu_6PS_5X ($X - Cl, Br, I$).

Для досягнення поставленої мети, були поставлені наступні завдання:

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

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

3- отримати програмне забезпечення для побудови фононних спектрів суперіоніків типу Cu_6PS_5Br , пірохлорів $In_2Mn_2O_7$, квазіфулеритів C_{30} і C_{42} та сапфіра $\alpha-Al_2O_3$, та порівняти отримані результати із емпіричними даними;

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

Об'єкт дослідження – особливості структури та фононні спектри кристалів суперіоніка $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, сапфіру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, квазіфулеритів C_{30} і C_{42} , пірохлорів з стехіометрією $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ та борних ангідридів B_2O_3 ; хімічний зв'язок.

Предмет дослідження – кореляційні залежності між довжиною хімічного зв'язку та величинами ЗВ для іонних пар $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$, $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$, $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$ та динаміка ґратки складних кристалів як композиційно модульованих структур, що досліджувалася на прикладі кристалів суперіоніків типу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, сапфіру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, квазіфулеритів C_{30} і C_{42} , пірохлорів зі стехіометрією $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ та борних ангідридів B_2O_3 .

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

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

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

$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^{32} \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)},$$
 формування узагальненої динамічної

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

Достовірність отриманих результатів забезпечується шляхом апроксимації експериментальних значень фононних частот в точці Γ зони Бріллюена шляхом підбору значень силових постійних в теоретичних розрахунках. Отримані дисперсійні залежності співставлялися з експериментальними розрахунками і отриманими значеннями інших авторів, а задовільна кореляція розрахункових

даних з відомими літературними.

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

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

1. Вперше розроблену аналітичну схему розрахунку структурних параметрів ЗВ ($r_0; b$), було використано для визначення надійних параметрів ЗВ для іонних пар Al^{3+}/O^{2-} ($r_0 = 1.62 \text{ \AA}$; $b = 0.42 \text{ \AA}$) і B^{3+}/O^{2-} ($r_0 = 1.37 \text{ \AA}$; $b = 0.35 \text{ \AA}$). З використанням фіксованої величини $b = 0.37 \text{ \AA}$, розраховано надійні параметри ЗВ для іонної пари P^{5+}/S^{2-} ($r_0 = 2.125 \text{ \AA}$; $b = 0.37 \text{ \AA}$). З використанням одержаних параметрів ЗВ, встановлено, що розглядувані в цій роботі структури $\alpha-Al_2O_3$, B_2O_3-I , B_2O_3-II і Cu_6PS_5X ($X - Cl, Br, I$) є стійкими, а їх структурні моделі встановлено з високою достовірністю. А одже, встановлено достовірні структурні моделі вказаних кристалів.
2. В концепції надпросторової симетрії проведено (3+d)-мірний опис кристалів пірохлору $In_2Mn_2O_7$, суперіоніка Cu_6PS_5Br , квазіфулеритів C_{30} і C_{42} та сапфіра $\alpha-Al_2O_3$. Елементарна комірка пірохлора та суперіоніка описана виходячи з базису ГЦК як $(4a \times 4a \times 0)$ -надгратка. Встановлено, що повний набір векторів модуляцій та позицій атомів для них становить 32, які розбиваються на 10 зірок та орбіт відповідно. Квазіфулерити C_{30} і C_{42} описуються як ОЦК з $(8a \times 8a \times 8a)$ -надграткою, що містять по 512 векторів модуляції та позицій атомів. Комірку сапфіра описано в гексагональній установці з природною $(3a \times 3a \times 12c)$ -надграткою та в ромбоедричній установці з $(3a \times 3a \times 4c)$ -

надграткою. В гексагональній установці вона містить по 108 векторів модуляції та позицій атомів, а в ромбоєдричній установці – по 36.

3. Отримано програмне забезпечення для розрахунку фононних спектрів кристалів пірохлора $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, аргіродита $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, квазіфулеритів C_{30} і C_{42} та сапфіра $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на базі математичного пакету *Maple*. Динамічні матриці протокристалла $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$ розраховувались, з врахуванням лиш ближніх впливових координаційних груп і силових постійних їхньої взаємодії: для пірохлора $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ $\alpha_1=3400$ Н/м, $\alpha_2=850$ Н/м; для суперіоніка $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ $\alpha_1=114$ Н/м, $\alpha_2=2.4$ Н/м, $\alpha_3=0.8$ Н/м, $\alpha_4=0.6$ Н/м, $\alpha_5=0.5$ Н/м, $\alpha_6=0.6$ Н/м; для квазіфулеритів C_{30} і C_{42} $\alpha_1=1200$ Н/м, $\alpha_2=690$ Н/м, $\alpha_3=533$ Н/м та $\alpha_4=480$ Н/м; для сапфіра $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha_1=125$ Н/м, $\alpha_2=163$ Н/м, $\alpha_3=273$ Н/м та $\alpha_4=239$ Н/м. Порівняння розрахованих дисперсних кривих із теоретичними та експериментальними даними інших авторів вказує на добре узгодження, а саме, для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ теорія/експеримент/наші дані: $F_2 - 74.2 \text{ см}^{-1}/74 \text{ см}^{-1}/78.3 \text{ см}^{-1}$, $F_1 - 80.8 \text{ см}^{-1}/78 \text{ см}^{-1}/79.3 \text{ см}^{-1}$, $F_2 - 211.0 \text{ см}^{-1}/245 \text{ см}^{-1}/126.8 \text{ см}^{-1}$, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ експеримент/наші дані: $A_{1g} - 19.35 \text{ ТГц}/20.432 \text{ ТГц}$, $A_{2u} - 26.13 \text{ ТГц}/25.681 \text{ ТГц}$, $E_u - 11.55 \text{ ТГц}/11.439 \text{ ТГц}$.
4. Побудовано дисперсію фононів певних моделей композиційних структурних утворень кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, шляхом занулення деяких масових характеристик: а) – $M_{\text{Br}}=0$; б) – $M_{\text{Br}}=0$, $M_{\text{Cu}}=0$; в) – $M_{\text{Br}}=0$, $M_{\text{Cu}}=0$, $M_{\text{S}(1)}=0$.
5. Для всіх досліджуваних структур одержано розклад коливного зображення на незвідні зображення в точці Γ зони Бріллюена. Що стосується аргіродита $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, надпросторовий підхід дозволив нам оцінити вклад кожного атома в коливання кристалічної ґратки та отримати незвідне зображення для прафази структури $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ в точках Γ , X, L, W, Z, Δ , Λ , Σ , k_3 , k_2 , k_1 в додаток до класичного підходу.
6. Проведено *ab initio* розрахунки електронних спектрів певних модельних структур кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, які відрізнялися різними конфігураціями атомів S і положень іонів Cu, що забезпечують високу іонну провідність. Проведені розрахунки вказують на істотну зміну величини забороненої зони в

залежності від позиційного впорядкування кристалічної ґратки аргіродитів. Так розрахунки показують, що зміна положень іонів Cu з позиції (0.865, 0.378, 0.378) до (0.976, 0.523, 0.523) приводить до зміни ширини забороненої зони від 0.39 eV до 1.31 eV. Ширина забороненої зони, розрахована для реальної структури, становить 0.19 – 0.59 eV, а експериментальне значення 0.3-0.4 eV.

Практичне значення одержаних результатів.

1. На базі природних надґраток, надпросторовий підхід, з використанням $(3+d)$ -вимірного базису, дозволяє досліджувати складні кристали з єдиної точки зору. Надпросторові особливості структури можуть бути використані як для аналізу динаміки ґратки, так і для опису фазових переходів різного роду, що часто зустрічаються в складних кристалах.
2. Такий метод розрахунку доцільно використовувати при розрахунках дисперсійних залежностей кристалів з великою кількістю атомів в примітивній комірці, а також для моделювання процесів заповнення позицій атомних підґраток довільними іонами з використанням різних моделей силових постійних у системах твердих розчинів кристалів.
3. Встановлені співвідношення в побудові фононного спектру структурних типів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, C_{30} і C_{42} легко узагальнюються на випадок довільних кристалічних структур з відповідним типом симетрії, еквідистантним розташуванням атомів та різним характером взаємодії.
4. Методика побудови коливного зображення досліджуваних нами кристалів абсолютно придатна для відповідних розрахунків всіх кристалічних структур.
5. Результати дисертації сприятимуть розв'язанню загальної задачі розрахунку складної структури, визначеної на деформованому базисі, а також встановленню надпросторових закономірностей складних молекулярних та біологічних структур поза межами фізики твердого тіла.
6. Розроблена аналітична схема розрахунку надійних параметрів ЗВ (r_0 ; b) може бути використана для низки інших іонних пар, для яких надійність

апроксимації кореляційної кривої «довжина – ЗВ» викликає сумніви. Одержані нами надійні параметри ЗВ для іонних пар $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ($r_0 = 1.62 \text{ \AA}$; $b = 0.42 \text{ \AA}$) і $\text{V}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ($r_0 = 1.37 \text{ \AA}$; $b = 0.35 \text{ \AA}$) і $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$ ($r_0 = 2.125 \text{ \AA}$; $b = 0.37 \text{ \AA}$) можуть бути застосовані у всіх без винятку кристалографічних дослідженнях об'єктів, що характеризуються наявністю відповідного типу хімічного зв'язку.

7. Співпадіння експериментально одержаних структурних параметрів пірохлорних структур і розрахованих з використанням запропонованих нами схем може служити додатковим інструментом верифікації стійкості й надійності розглядуваних пірохлорних структур.

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

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

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

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

Дисертантом взята безпосередня участь у розробці представленої в цій роботі аналітичної схеми визначення надійних параметрів ЗВ; здійснено розрахунки в рамках МЗВ з метою визначення надійності розглядуваних структурних моделей; взято участь у розробці схем прогнозування пірохлорних структур типу $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$.

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

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

Апробація результатів дисертації. Дисертаційна робота є підсумком досліджень дисертанта складних кристалічних структур з використанням концепції надпросторової симетрії та методу зв'язкової валентності. Основні результати роботи доповідалися на щорічних підсумкових наукових конференціях викладачів та наукових співробітників фізичного факультету Ужгородського національного університету в 2002-2018 рр. А також доповідалися на: International Meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'5), (Uzhhorod, 2018), VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН – 8), (Ужгород, 2018), XIII International Conference "Electronics and Applied Physics", (Kyiv, October 24-27, 2017), 6-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем", (Ужгород, 2016), International Meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM-4), (Uzhhorod, 2015), 4th SEMINAR Properties of ferroelectric and superionic systems, (Uzhgorod, Ukraine, 28.X. 2013), International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials (CNM-3), (Uzhgorod, 2012), Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2011", (Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р.), 3rd seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", (Uzhgorod, Ukraine, 26 – 27.XI.2010), International meeting " Clusters and Nanostructured Materials" (CNM-2), (Uzhgorod, 2009), International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), (Uzhgorod, 2006), VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, (Uzhgorod-Sinjak, 2002).

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дослідження, визначено об'єкт, предмет та методи дослідження, сформульовану мету і задачі дисертаційної роботи, наукову новизну, практичне значення та достовірність отриманих результатів. Відзначено особистий внесок здобувача, зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Надано інформацію про апробацію результатів роботи і публікації наукових праць. Наведено дані про структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** описана методика кристалохімічного аналізу моделлю зв'язкової валентності структур суперіоніків $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), сапфіру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, пірохлорів з стехіометрією $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ та двох поліморфних модифікацій борного ангідриду B_2O_3 .

Розроблено аналітичну схему розрахунку параметрів зв'язкової валентності ($r_0; b$), яку було використано для визначення надійних параметрів зв'язкової валентності для іонних пар $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ($r_0 = 1.62 \text{ \AA}$; $b = 0.42 \text{ \AA}$) і $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ($r_0 = 1.37 \text{ \AA}$; $b = 0.35 \text{ \AA}$). З використанням фіксованої величини $b = 0.37 \text{ \AA}$, розраховано надійні параметри ЗВ для іонної пари $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$ ($r_0 = 2.125 \text{ \AA}$; $b = 0.37 \text{ \AA}$). Встановлено, що розглядувані в цій роботі структури $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-I}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) є стійкими, а їх структурні моделі встановлено з високою достовірністю.

Описано дві розрахункові схеми розроблені для прогнозування ідеальних оксидних пірохлорних структур. Порівняння експериментально одержаних структурних параметрів пірохлорних структур і розрахованих з використанням запропонованих нами схем може служити додатковим інструментом верифікації стійкості й надійності розглядуваних пірохлорних структур.

Другий розділ присвячено опису структури пірохлорів типу $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ в концепції надпросторової симетрії. Елементарна комірка кристалів типу $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ задається базисом гранецентрованої кубічної комірки (ГЦК), об'єм якої визначається як $(4a \times 4a \times 0)$ -надгратка. Отримано повний набір векторів модуляції (32 вектора модуляції) та позицій атомів (32 позиції атомів) які розбиті на 10 зірок та орбіт, відповідно.

В точці Г зони Бріллюена побудовано коливне зображення ідеального пірохлора. Порівняння отриманого коливного зображення з даними ГЧ-спектрів та спектрів раманівського розсіювання кристалів пірохлору $A_2B_2X_6Y$ показало, що теоретичні та експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

Базуючись на положенні всіх атомів структури пірохлора $In_2Mn_2O_7$ в кубічній фазі та на їх масах, сукупності векторів модуляції, масових модуляційних функцій, побудовано програмне забезпечення розрахунку узагальненої динамічної матриці $|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$, як суперпозиції динамічних матриць одноатомних структур та її власних значень для кожного високосиметричного напрямку хвильового вектора зони Бріллюена в математичному пакеті *Maple*.

Динамічні матриці протокристалу $In_2Mn_2O_7$ розраховувались, з врахуванням двох координаційних груп та вибраних наступних силових постійних: $\alpha_1=3400$ Н/м, $\alpha_2=850$ Н/м відповідно. В результаті розрахунку отримано 66 власних значень, з них у точці Г зони Бріллюена 4 однократно вироджених, 4 двократно вироджених і 18 трьохкратно вироджених значення.

Порівняння розрахованих значень в точці Г з експериментальними даними Раманівського розсіювання та результатами розрахунків інших авторів показало задовільне узгодження (рис. 1) [1*].

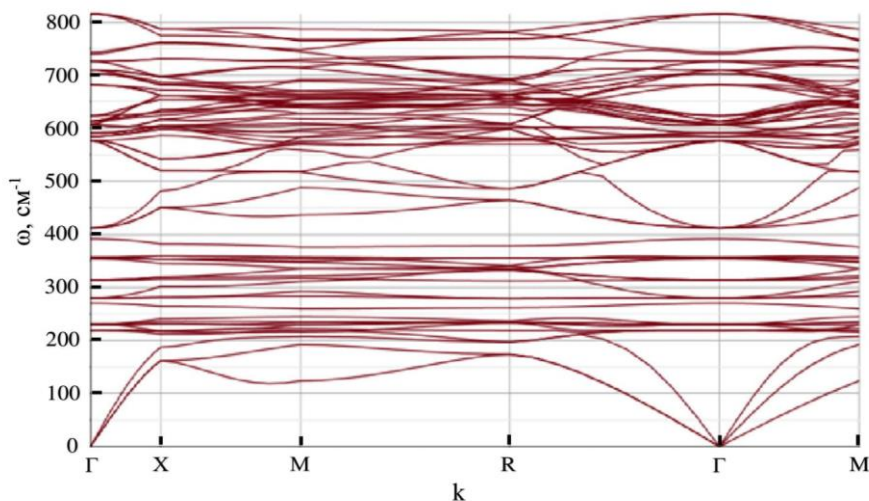


Рис.1. Дисперсія фононних спектрів кристалу $In_2Mn_2O_7$.

У третьому розділі проведено опис кристалічної структури суперіоніка Cu_6PS_5Vg як в кубічній так і у моноклінній сингоніях.

В концепції надпросторової симетрії представлено 3d-мірний опис ґратки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ з природною $(4a \times 4a \times 0)$ - надґраткою. Отримано 32 вектори модуляції, що розпадаються на 10 зірок, та 32-і можливі позиції атомів, що розпадаються на 10 орбіт. Розв'язано систему рівнянь відносно амплітуд масових модуляційних функцій для суперіоніка $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Наведений розв'язок задає бездефектну узагальнену структуру. В концепції надпросторового підходу в додаток до класичного, проведено класифікацію коливних мод цього кристала.

Таблиця 1. Кристалографічні позиції атомів модельних кристалічних структур кристалів типу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$.

Атом	Координати згідно [2*]	Координати згідно [3*]	Координати згідно нашої роботи
Cu(1)	(0.02362,0.25,0.25)	(0.01747, 0.25, 0.25)	(0.0,1/4,1/4)
Cu(2)	(0.01914,0.30918,0.30918)		
Br	(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)
S(1)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.25,0.25,0.25)	(1/4,1/4,1/4)
S(2)	(0.62183,0.62183, 0.62183)	(0.62183,0.62183,0.62183)	(5/8,5/8,5/8)
P	(0.5,0.5,0.5)	(0.5,0.5,0.5)	(1/2,1/2,1/2)

Розраховано дисперсію фононного спектру кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ при розрахунку власних значень кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ на лініях Γ -X-M-R- Γ -M при виборі наступних силових констант: $\alpha_1=114$ Н/м, $\alpha_2=2.4$ Н/м, $\alpha_3=0.8$ Н/м, $\alpha_4=0.6$ Н/м, $\alpha_5=0.5$ Н/м, $\alpha_6=0.6$ Н/м. Порівняння розрахованих нами дисперсійних кривих з даними комбінаційного розсіювання та з даними першопринципних розрахунків кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (рис. 2) показало, що результати добре узгоджуються між собою [3*].

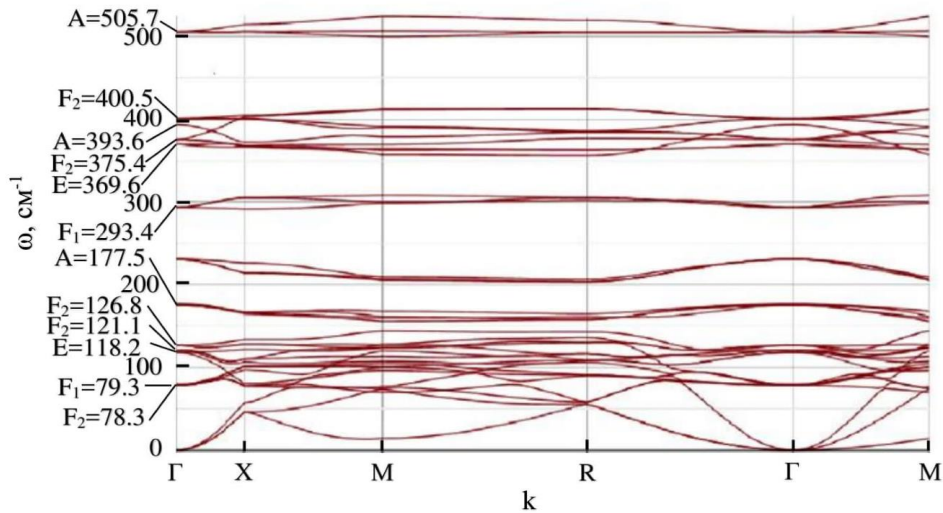


Рис.2. Фононий спектр кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$.

Проведено *ab initio* розрахунки електронних спектрів різних модельних структур кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, які вказують на якісну стабільність загальної картини енергетичних зон при зміні конфігурацій атомів S і положень іонів Cu, що забезпечують високу іонну провідність, що може корелювати із зміною величин забороненої зони. Так розрахунки показують, що зміна положень іонів Cu з позиції (0.865, 0.378, 0.378) до (0.976, 0.523, 0.523) приводить до зміни ширини забороненої зони від 0.39 eV до 1.31 eV. Ширина забороненої зони, розрахована для реальної структури, становить 0.19 – 0.59 eV, а експериментальне значення 0.3-0.4 eV.

Четвертий розділ присвячений опису в концепції надпросторової симетрії структур квазіфулеритів C_{30} і C_{42} як ПКР з $(8a \times 8a \times 8a)$ – надграткою. Отримано повну множину координат вузлів ґратки для трьохвимірної решітки типу $8a \times 8a \times 8a$ квазіфулерита (512 координат вузлів ґратки) та її модуляційні вектори (512 модуляційних векторів).

На базі ПКР з $(8a \times 8a \times 8a)$ – надграткою квазіфулеритів C_{42} і C_{30} розраховано фононі спектри у високосиметричних напрямках (Γ – X – M – R – Γ – M). Динамічні матриці протокристалу $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$ розраховувались, з врахуванням чотирьох координаційних груп та вибраних наступних силових постійних: $\alpha_1=1200$ Н/м, $\alpha_2=690$ Н/м, $\alpha_3=533$ Н/м та $\alpha_4=480$ Н/м відповідно. Порівняння отриманих дисперсійних кривих (рис. 3) із результатами обрахунків для двошарових вуглецевих нанотрубок (рис. 4), показує, що інтенсивність фононів у цих двох розрахунках близькі один до одного.

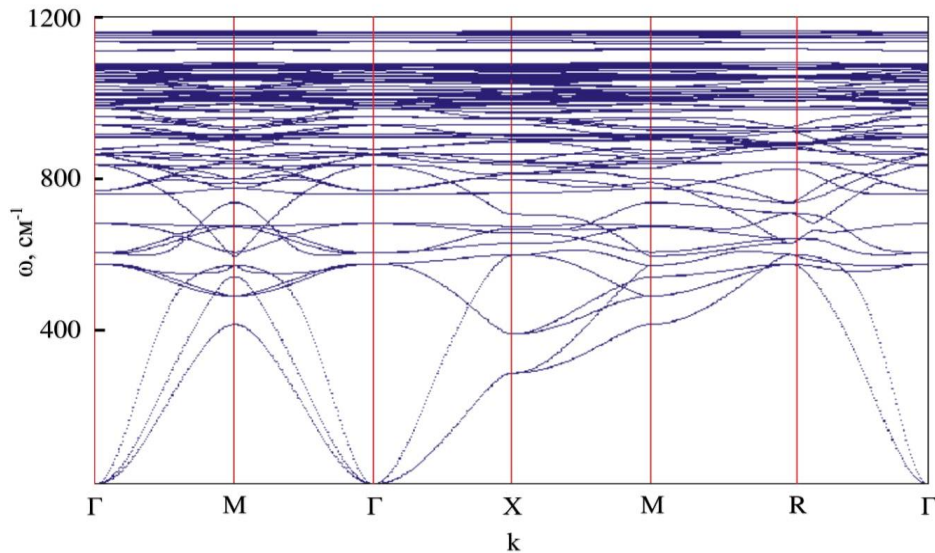


Рис. 3. Дисперсія фонових спектрів квазіфулериту C_{42} .

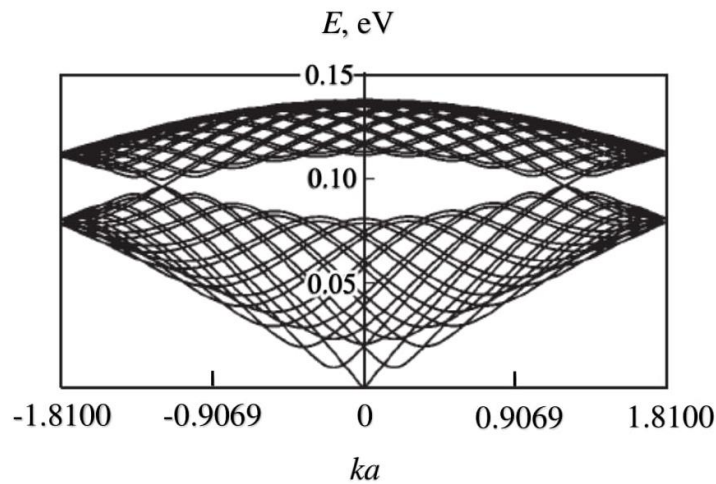


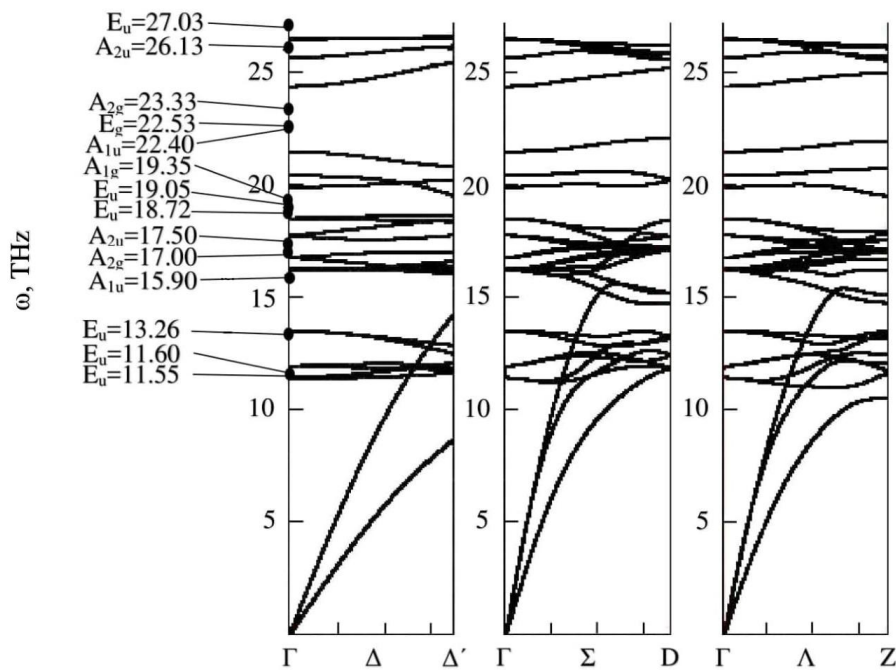
Рис. 4. Фоновий спектр двошарових вуглецевих нанотрубок.

Побудовано повне коливне зображення в точці Γ зони Бріллюена для обох квазіфулеритів C_{30} і C_{42} , для C_{42} отримано 126 дисперсійних віток, а для C_{30} – 90. Розрахована схема дисперсійних залежностей схожа з розрахунками інших авторів [4*].

У п'ятому розділі зроблено детальний кристалографічний опис ґратки сапфіру ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), яка характеризується просторовою симетрією $R\text{-}3c$ (D_{3d}^6). В надпросторовому підході її описано як гексагональну кристалічну комірку, що належить до сімейства з природною $(3a \times 3a \times 12c)$ – надґраткою та як ромбоедричну кристалічну комірку, що належить до сімейства з $(3a \times 3a \times 4c)$ – надґраткою.

Таблиця 2. Частота нормальних мод сапфіра в точці $q = 0$.

Представлення	Експериментальні значення [5*] ω , ТГц	Розрахунок (наші дані) ω , ТГц
A_{1g}	19.35	20.432
A_{2u}	17.50, 26.13	19.932, 25.681
A_{2g}	23.33 ± 0.5 , 17.00	24.394, 16.240
A_{1u}	22.4 ± 0.5 , 15.9 ± 0.2	21.497, 16.224
E_g	22.53	26.501
E_u	19.05, 17.07, 13.26 11.55, 27.03, 18.72, 11.60	18.535, 16.785, 13.521 11.439, 26.511, 17.768, 11.969

Рис. 5. Дисперсія фононів кристалу α - Al_2O_3 .

Отримано повну множину векторів модуляції та позицій атомів сапфіру (α - Al_2O_3) як для гексагональної ґратки, це 108 хвильових векторів та позицій, так і для ромбоєдричної ґратки – 36 хвильових векторів та позицій. Та побудовано повне коливне зображення для ромбоєдричної комірки корунду.

Для розрахунку дисперсії фононів та отримання фононного спектру, узагальнено алгоритм побудови динамічної матриці складного кристалу α - Al_2O_3 , як композиційно впорядкованої надґратки з врахуванням модуляцій силових постійних ($\alpha_1=125$ Н/м, $\alpha_2=163$ Н/м, $\alpha_3=273$ Н/м та $\alpha_4=239$ Н/м), векторів

модуляції та позицій атомів у кристалічній структурі сапфіру. Результатом чого є одержання дисперсії фононів кристалу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5). Порівняння розрахованих дисперсних кривих з даними непружного нейтронного розсіювання, комбінаційного розсіювання та ІЧ-спектрів кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2) показало, що теоретичні та експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше, на базі моделі зв'язкової валентності, розроблено дві розрахункові схеми для прогнозування ідеальних структур оксидних пірохлорних структур та аналітичну методику розрахунку значень параметрів ЗВ ($r_0; b$), яку було використано для визначення надійних значень параметрів ЗВ для іонних пар $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ($r_0 = 1.62 \text{ \AA}$; $b = 0.42 \text{ \AA}$), $\text{V}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ($r_0 = 1.37 \text{ \AA}$; $b = 0.35 \text{ \AA}$) та $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$ ($r_0 = 2.125 \text{ \AA}$; $b = 0.37 \text{ \AA}$). З використанням одержаних нами параметрів ЗВ, встановлено, що розглядувані в цій роботі структури $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-I}$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-II}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($X - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) є стійкими, а їх структурні моделі встановлено з високою достовірністю.
2. В концепції надпросторової симетрії описані $(3+d)$ -мірні структури пірохлорів типу $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ та суперіоніки типу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ як природні $(4a \times 4a \times 0)$ -надгратки на гранецентрованому базисі, структури квазіфулеритів C_{30} і C_{42} як ПКР з $(8a \times 8a \times 8a)$ -надграткою, комірка сапфіра $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в гексагональній установці з природною $(3a \times 3a \times 12c)$ – надграткою та в ромбоєдричній установці з $(3a \times 3a \times 4c)$ – надграткою. Опис моделей всіх структур зводився до побудови сукупностей векторів модуляції, визначення масових модуляційних функцій
$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^{32} \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)},$$
 формування узагальненої динамічної матриці $|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$, як суперпозиції динамічних матриць одноатомних структур, а власні значення дисперсійних

залежностей одночастинкових збурень отримані на високосиметричних напрямках зони Бріллюена.

3. Для розрахунку дисперсії фононних спектрів, побудовано програмні продукти, в яких динамічні матриці протокристалла $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}+\mathbf{q}_i)$ розраховувались, з врахуванням лиш ближніх впливових координаційних груп і силових постійних їхньої взаємодії: для пірохлора $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ $\alpha_1=3400$ Н/м, $\alpha_2=850$ Н/м; для суперіоніка $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ $\alpha_1=114$ Н/м, $\alpha_2=2.4$ Н/м, $\alpha_3=0.8$ Н/м, $\alpha_4=0.6$ Н/м, $\alpha_5=0.5$ Н/м, $\alpha_6=0.6$ Н/м; для квазіфулеритів C_{30} і C_{42} $\alpha_1=1200$ Н/м, $\alpha_2=690$ Н/м, $\alpha_3=533$ Н/м та $\alpha_4=480$ Н/м; для сапфіра $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha_1=125$ Н/м, $\alpha_2=163$ Н/м, $\alpha_3=273$ Н/м та $\alpha_4=239$ Н/м. Фононні спектри отримані у високосиметричних напрямках $\Gamma\text{-X-M-R-}\Gamma\text{-M}$. Для сапфіра $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фононний спектр побудовано в напрямках $\Gamma\text{-}\Lambda\text{-Z}$, $\Gamma\text{-}\Delta\text{-}\Delta'$, $\Gamma\text{-}\Sigma\text{-D}$. Порівняння розрахованих дисперсних кривих із теоретичними та експериментальними даними інших авторів вказує на добре узгодження, а саме, для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ теорія/експеримент/наші дані: $F_2 - 74.2 \text{ см}^{-1}/74 \text{ см}^{-1}/78.3 \text{ см}^{-1}$, $F_1 - 80.8 \text{ см}^{-1}/78 \text{ см}^{-1}/79.3 \text{ см}^{-1}$, $F_2 - 211.0 \text{ см}^{-1}/245 \text{ см}^{-1}/126.8 \text{ см}^{-1}$, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ експеримент/наші дані: $A_{1g} - 19.35 \text{ ТГц} /20.432 \text{ ТГц}$, $A_{2u} - 26.13 \text{ ТГц} /25.681 \text{ ТГц}$, $E_u - 11.55 \text{ ТГц} /11.439 \text{ ТГц}$.
4. Побудовано дисперсію фононів певних моделей композиційних структурних утворень кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, шляхом занулення деяких масових характеристик: а) – $M_{\text{Br}}=0$; б) – $M_{\text{Br}}=0$, $M_{\text{Cu}}=0$; в) – $M_{\text{Br}}=0$, $M_{\text{Cu}}=0$, $M_{\text{S}(1)}=0$.
5. Одержано розклад коливного зображення на незвідні зображення в точці Γ зони Бріллюена всіх досліджуваних нами кристалічних структур. Що стосується аргіродита $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, надпросторовий підхід дозволив нам оцінити вклад кожного атома в коливання кристалічної ґратки та отримати незвідне зображення для прафази структури $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ у високосиметричних точках зони Бріллюена в додаток до класичного підходу.
6. Проведено *ab initio* розрахунки електронних спектрів певних модельних структур кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, які відрізнялися різними конфігураціями атомів S і положень іонів Cu, що забезпечують високу іонну провідність. Проведені

розрахунки вказують на істотну зміну величини забороненої зони в залежності від позиційного впорядкування кристалічної ґратки аргіродитів. Так розрахунки показують, що зміна положень іонів Cu з позиції (0.865, 0.378, 0.378) до (0.976, 0.523, 0.523) приводить до зміни ширини забороненої зони від 0.39 eV до 1.31 eV. Ширина забороненої зони, розрахована для реальної структури, становить 0.19 – 0.59 eV, а експериментальне значення 0.3-0.4 eV.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1.* Brown S. Lattice dynamical study of optical modes in $Tl_2Mn_2O_7$ and $In_2Mn_2O_7$ pyrochlores / S. Brown, H.C. Gupta, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69. – P.054434-1–054434-6.
- 2.* Haznar, A., Pietraszko, A. and Studenyak, I.P. (1999), “X-ray Study of the Superionic Phase Transition in Cu_6PS_5Br ”, *Solid State Ionics*, vol.119, no.1-4, pp.31-36.
- 3.* Studenyak I.P. Phonon spectra of Cu_6PS_5Br superionic ferroelastic: experimental and theoretical studies / I.P. Studenyak, K.Z. Rushchanskii, R.Yu. Buchuk, V.O. Stephanovich // *Condensed Matter Physics.* – 2007. – V.10, No.1(49). – P.11-16.
- 4.* Иванченко Г.С. Фононный спектр двухслойных углеродных нанотрубок / Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев // *ФТТ.* – 2006. – Т.48, №12. – С.2223-2227.
- 5.* Kappus W. Lattice dynamics of sapphire (corundum). Part II: calculation of the phonon dispersion / W. Kappus // *Z. Phys. B.* – 1975. – V. 21, No.4. – P.325-331.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Nebola I.I. Model research of phonon spectra of argyrodites family / I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2018. – V. 21, N 2. – P. 134-138.

2. Небола І.І. Фононні спектри сімейства аргіродитів / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, А.Ф. Катаниця, І.П. Студеняк. // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2017. – Вип.42. – С. 47-53.
3. Sidey V. Revised bond valence parameters for the P^{+5}/S^{-2} ion pair / V. Sidey, A. Shteyfan // J. Phys. Chem. Solids. – 2017. – V.103. – P.73-75.
4. Грабарь С.І. Модельні розрахунки енергетичної структури кристалів типу Cu_6PS_5Br / С.І. Грабарь, А.Я. Штейфан, К.Є. Глухов, І.П. Студеняк, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2016. – Вип.40. – С. 62-67.
5. Sidey V.I. Predicting the structures of the ideal ternary oxide pyrochlores: The bond valence model and distance least squares / V.I. Sidey, A. Ya. Shteyfan // J. Alloys Compd. – 2016. – V.660. – P.433-436.
6. Сідей В.І. Щодо кристалічної структури фази γ - Al_2O_3 / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2013. – Вип.29. – С.7-9.
7. Штейфан А.Я. Параметри зв'язкової валентності для іонної пари Al^{3+}/O^{2-} / А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Фізика". – 2013. – Вип.33. – С.87-90.
8. Штейфан А.Я. Опис та коливне зображення кристалів пірохлору типу $A_2B_2X_6Y$ / Штейфан А.Я., Небола І.І., Сідей В.І. // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – 2012. – Вип.32.– С.14-17.
9. Сідей В.І. Прогнозування пірохлорних структур $A_2B_2X_6Y$: модель зв'язкової валентності / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2011. – Вип.25. – С.17–21.
10. Штейфан А.Я. Структура кристалічної ґратки сапфірів α - Al_2O_3 / А.Я. Штейфан, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – № 28. – 2010. – С. 7-12.
11. Штейфан А.Я. Фононні спектри квазіфулеритів C_{30} і C_{42} / А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – № 26. – 2009. – С. 176-180.

12. Сідей В.І. Спрощена схема визначення параметрів зв'язкової валентності для зв'язків В–О / В.І. Сідей, А.Я. Штейфан // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2009. – Вип.22. – С.92-95.
13. Блецкан Д.І. Дослідження дисперсії фононних спектрів кристалів α -Al₂O₃ в концепції надпросторової симетрії / Д.І. Блецкан, А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Маргітич, І.І. Небола // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Фізика". – 2008. – №.23. – С154-157.
14. 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.
15. Buletsa E.P. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in Li_{1+x}Ti_{2+x}O₄ 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.
16. Shteyfan A.Ya. Structure analysis and phonon spectra of the Cu₆PS₅X (X = Cl, Br, I) crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.I.Maryan, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'5), Uzhgorod (Ukraine), 22-26 October 2018, Program and Materials. – Uzhhorod, 2018 – P. 237-239.
17. Небола І.І. Дисперсійні залежності фононів суперіоніка Cu₆PS₅I / І.І. Небола, А.Ф. Катаниця, А.Я. Штейфан, І.П. Студеняк, І.М. Шкірта // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН – 8, Ужгород, Україна, 2-4 жовтня 2018. – С. 235-236.
18. Katanytsia A.F. 3-dimensional description and lattice dynamics of Cu₆PS₅Br superionics / A.F. Katanytsia, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola // XIII International Conference "Electronics and Applied Physics". – Kyiv, Ukraine, October 24-27, 2017. – P.121-122.
19. Shteyfan A.Ya. On the crystal structure verification of the Cu₆PS₅X (X = Cl, Br, I) argyrodites *via* the bond valence model / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola , I.P. Studenyak // 6-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 17-18 листопада 2016 р. – С.75-76.

20. Shteyfan A.Ya. The vibration representation and crystal structures of $A_2B_2X_6Y$ pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak // International Meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-4), 12-16 October 2015, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2015. – P.127.
21. Небола І.І. Надпросторовий опис кристалічних структур сполук типу Cu_6PS_5Br , $A_2B_2X_6Y$ та Tl_3TaS_4 / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, К.Й. Кіс, І.І. Таркович // 4th Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhgorod, Ukraine, 28.X. 2013. – P.35-36.
22. Shteyfan A.Ya. The vibrational representation for the $A_2B_2X_6Y$ pyrochlore crystals / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola, V.I. Sidey // International Meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM-3), 14-17 October 2012, Uzhhorod (Ukraine), Program and Materials. – Uzhhorod, 2012. – P.127
23. Сідей В. Кристалічна структура фази високого тиску V_2O_3 –II: повторне уточнення / В. Сідей, А. Штейфан // Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2011", збірник наукових праць. – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – С.Н67.
24. Shteyfan A.Ya. Crystal lattice of sapphires ($\alpha-Al_2O_3$) from superspace symmetry concept / A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola // 3rd seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (26 – 27.XI.2010), Uzhgorod, Ukraine. – 2010. – P.49.
25. Shteyfan A.Ya. Phonon spectra of crystal phase of the C_{30} and C_{42} quasifullerenes / A.Ya. Shteyfan, Z.V. Tsuranych, I.I. Nebola // International meeting " Clusters and Nanostructured Materials" (CNM - 2), Uzhgorod, 2009. – P.72.
26. Shteyfan A.Ya. Theoretical–group description of some crystal structures with variable composition / A.Ya. Shteyfan, O.V. Bokotey, I.P. Shkirta, I.I. Nebola // International meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM'2006), Uzhgorod, 2006. – P. 219-220.
27. Kaynts D.I. Lattice dynamics in superionic ferroelastic crystals Cu_6PS_5Br / Kaynts D.I., Buletsa E.P., Studenyak I.P., I.I. Nebola , O.J. Shtejfan // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P.107.

АНОТАЦІЯ

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

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

Дисертаційна робота присвячена дослідженню параметрів стійкості кристалічної структури в рамках моделі зв'язкової валентності (МЗВ), а також модельним розрахункам дисперсії фононів: суперіоніка $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, сапфіру (корунду) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, квазіфулеритів C_{30} і C_{42} , пірохлорів з стехіометрією $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ та борних ангідридів B_2O_3 . Вперше розроблено дві розрахункові схеми на базі МЗВ для прогнозування ідеальних оксидних пірохлорних структур типу $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$.

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

Проаналізовані на кристалічну стійкість структури були покладені в основу побудови моделей для розрахунку їх одночастинкових спектрів.

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

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

$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^{32} \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)},$$

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

Розроблене програмне забезпечення дозволило розрахувати фононні спектри для розглядуваних кристалів. Достовірність результатів розрахунку забезпечувалася використанням підгонки експериментальних значень фононних частот в точці Γ зони Бріллюена, шляхом підбору відповідних величин силових постійних. Динамічні матриці протокристалу $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ розраховувались з врахуванням певної кількості силових постійних впливових координаційних груп; так: для пірохлору $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ $\alpha_1=3400$ Н/м, $\alpha_2=850$ Н/м; для суперіоніка $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ $\alpha_1=114$ Н/м, $\alpha_2=2.4$ Н/м, $\alpha_3=0.8$ Н/м, $\alpha_4=0.6$ Н/м, $\alpha_5=0.5$ Н/м, $\alpha_6=0.6$ Н/м; для квазіфулеритів C_{30} і C_{42} $\alpha_1=1200$ Н/м, $\alpha_2=690$ Н/м, $\alpha_3=533$ Н/м та $\alpha_4=480$ Н/м; для сапфіра $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha_1=125$ Н/м, $\alpha_2=163$ Н/м, $\alpha_3=273$ Н/м та $\alpha_4=239$ Н/м. Порівняння розрахованих дисперсних кривих із теоретичними розрахунками та експериментальними даними інших авторів вказує на їх добре узгодження між собою, а саме, для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ теорія/експеримент/наші дані: $F_2 - 74.2 \text{ см}^{-1}/74 \text{ см}^{-1}/78.3 \text{ см}^{-1}$, $F_1 - 80.8 \text{ см}^{-1}/78 \text{ см}^{-1}/79.3 \text{ см}^{-1}$, $F_2 - 211.0 \text{ см}^{-1}/245 \text{ см}^{-1}/126.8 \text{ см}^{-1}$, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ експеримент/наші дані: $A_{1g} - 19.35 \text{ ТГц} /20.432 \text{ ТГц}$, $A_{2u} - 26.13 \text{ ТГц} /25.681 \text{ ТГц}$, $E_u - 11.55 \text{ ТГц} /11.439 \text{ ТГц}$.

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

Для кристалів суперіоніка $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ було проведено *ab initio* розрахунки електронних спектрів різних модельних структур. Розрахунки показують, що зміна положень іонів Cu з позиції (0.865, 0.378, 0.378) до (0.976, 0.523, 0.523) приводить до зміни ширини забороненої зони від 0.39 eV до 1.31 eV. Ширина забороненої зони, розрахована для реальної структури, становить 0.19-0.59 eV, а експериментальне значення 0.3-0.4 eV.

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

ABSTRACT

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

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

The thesis is devoted to the investigation of the stability parameters of the crystal structures within the framework of the bond valence model (BVM), and also to the model calculations of the dispersions of the phonons for the superionic materials $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, sapphire $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, quasifullerites C_{30} and C_{42} , pyrochlores of the $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ stoichiometry, and boric anhydrides B_2O_3 . For the first time, the two BVM-based calculation schemes have been developed for predicting the structures of the ideal $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ oxide pyrochlores.

In order to analyze the stability of the investigated crystal structures within the framework of the BVM, the bond valence (BV) parameters (r_0 ; b) have been calculated for the ion pairs $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ($r_0 = 1.62 \text{ \AA}$; $b = 0.42 \text{ \AA}$), $\text{B}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ($r_0 = 1.37 \text{ \AA}$; $b = 0.35 \text{ \AA}$),

and $\text{P}^{5+}/\text{S}^{2-}$ ($r_0 = 2.125 \text{ \AA}$; $b = 0.37 \text{ \AA}$). The bond valence sums Σs_{AX} (the BVS values) measured in valence units (v.u.) have been calculated: (a) for the atoms of corundum: Al ($\Sigma s_{AX} = 3.015 \text{ v.u.}$), O ($\Sigma s_{AX} = 2.010 \text{ v.u.}$); (b) for the atoms of boric anhydride B_2O_3 -I: B ($\Sigma s_{AX} = 3.018 \text{ v.u.}$), O1 ($\Sigma s_{AX} = 1.980 \text{ v.u.}$), O2 ($\Sigma s_{AX} = 2.07 \text{ v.u.}$); (c) for the atoms of boric anhydride B_2O_3 -II: B ($\Sigma s_{AX} = 3.012 \text{ v.u.}$), O1 ($\Sigma s_{AX} = 1.982 \text{ v.u.}$), O2 ($\Sigma s_{AX} = 2.021 \text{ v.u.}$); (d) for the atoms of argyrodite $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$: P ($\Sigma s_{AX} = 4.884 \text{ v.u.}$); (e) for the atoms of argyrodite $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$: P ($\Sigma s_{AX} = 4.912 \text{ v.u.}$); (f) for the atoms of argyrodite $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$: P ($\Sigma s_{AX} = 4.808 \text{ v.u.}$). The departures of the obtained BVS values from the ideal ones are 1-4% and lie within the experimental error of structure determinations. The above results indicate that the considered structures of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, B_2O_3 -I, B_2O_3 -II and Cu_6PS_5X ($X = \text{Cl, Br, I}$) are stable and their structural models have been determined with a high level of accuracy.

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

The description of the models of all the structures was reduced to the construction of the proper sets of modulation vectors, the definition of the mass modulation function $M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^{32} \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)}$, the construction of the generalized dynamic matrix $|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$ taken as the superposition of the dynamic matrixes of single-atom structures; the eigenvalues of the dispersion dependences of the single-particle perturbations were obtained for the high-symmetry directions of the Brillouin zone.

The developed software allowed one to calculate the phonon spectra for the considered crystals. The reliability of the calculated results was ensured by the use of

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

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

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

Диссертационная работа посвящена исследованию параметров устойчивости структуры в рамках модели связевой валентности (МСВ), а также модельным расчетам дисперсии фононов: суперионика $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, сапфира (корунда) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, квазифуллеритов C_{30} и C_{42} , пироксенов со стехиометрией $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$ и борных ангидридов B_2O_3 . Впервые разработаны две расчетные схемы на базе МСВ для прогнозирования идеальных оксидных пироксеновых структур типа $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$.

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

Проанализированные на устойчивость кристаллические структуры были положены в основу построения моделей для расчета их одноэлементных спектров. Расчет дисперсионных зависимостей фононов этих структур был проведен в концепции сверхпространственной симметрии, которая

использовалась для построения их (3+d)-мерных моделей, основываясь на метрике протокристалла, которая усложнялась возмущениями разного типа. На первом этапе определялось массовое возмущение, обеспечивающее адекватное распределение массовых характеристик, при этом образованное силовое поле межатомного взаимодействия было зависимым от одного параметра – r_0 .

Описание моделей всех структур сводилось к построению совокупностей векторов модуляции, определению массовых модуляционных функций $M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^{32} \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j n - \mathbf{b}_j^* \Delta n)}$, формированию обобщённой динамической матрицы $|D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)|$, как суперпозиции динамических матриц одноатомных структур, а собственные значения дисперсионных зависимостей одноэлементных возмущений получены на высокосимметричных направлениях зоны Бриллюэна.

Разработанное программное обеспечение позволило рассчитать фоновые спектры для рассматриваемых кристаллов. Достоверность результатов расчета обеспечивалась использованием подгонки экспериментальных значений фоновых частот в точке Γ зоны Бриллюэна, путем подбора соответственных величин силовых постоянных. Динамические матрицы протокристалла $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ рассчитывались с учетом определенного количества силовых констант влиятельных координационных групп; так: для пирохлора $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ $\alpha_1=3400$ Н/м, $\alpha_2=850$ Н/м; для суперионика $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ $\alpha_1=114$ Н/м, $\alpha_2=2.4$ Н/м, $\alpha_3=0.8$ Н/м, $\alpha_4=0.6$ Н/м, $\alpha_5=0.5$ Н/м, $\alpha_6=0.6$ Н/м; для квазифуллеритов C_{30} и C_{42} $\alpha_1=1200$ Н/м, $\alpha_2=690$ Н/м, $\alpha_3=533$ Н/м и $\alpha_4=480$ Н/м; для сапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha_1=125$ Н/м, $\alpha_2=163$ Н/м, $\alpha_3=273$ Н/м и $\alpha_4=239$ Н/м. Сравнение рассчитанных дисперсионных кривых с полученными теоретически и с экспериментальными данными других авторов указывает на их хорошее согласие между собой, а именно, для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ теория/эксперимент/наши данные: $F_2 - 74.2 \text{ см}^{-1}/74 \text{ см}^{-1}/78.3 \text{ см}^{-1}$, $F_1 - 80.8 \text{ см}^{-1}/78 \text{ см}^{-1}/79.3 \text{ см}^{-1}$, $F_2 - 211.0 \text{ см}^{-1}/245 \text{ см}^{-1}/126.8 \text{ см}^{-1}$, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ эксперимент/наши данные: $A_{1g} - 19.35 \text{ ТГц}/20.432 \text{ ТГц}$, $A_{2u} - 26.13 \text{ ТГц}/25.681 \text{ ТГц}$, $E_u - 11.55 \text{ ТГц}/11.439 \text{ ТГц}$.

Для всех исследованных структур получено разложение колебательного представления на неприводимые представления в точке Γ зоны Бриллюэна.

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

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