

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

Шкирта Ігор Миколайович



УДК 538.9; 538.913; 538.911

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

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород - 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників, на кафедрі прикладної фізики та в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» Міністерства 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
Мельничук Степан Васильович,
Чернівецький національний університет ім.Юрія Федьковича
МОН України, завідувач кафедри комп'ютерних систем та
мереж

доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник

Гомоннай Олександр Васильович
Інститут електронної фізики НАН України, завідувач
відділу матеріалів функціональної електроніки

Захист відбудеться «03» липня 2019 р. о 11⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54, ауд. № 181.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «31» травня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



доктор фіз.-мат. наук,
проф. Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В сучасних умовах простежується підвищений інтерес до матеріалів, які є основними елементами в складі енергонезалежних та універсальних електронних запам'ятовуючих пристроїв [1*]. Серед них основними є ті, що знайшли застосування в сегнетоелектричних комірках пам'яті – це складні оксидні системи сімейства перовськіту. Тому, останнім часом увага звертається на створення сегнетоелектричних підкладок на базі перовськітів [1*]. Це зумовлено, насамперед, їхніми специфічними властивостями, а саме, високою діелектричною проникністю та можливістю змінювати напрям їхньої спонтанної поляризації і доменну структуру поблизу поверхні електричним полем або температурою.

Оскільки електрофізичні параметри підкладок пов'язані з їх структурними особливостями, стехіометрією, кристалографічною орієнтацією, станом поверхні, то при вивченні і дослідженні їх фізичних властивостей не можна обійти стороною питань, пов'язаних з динамікою ґратки.

Завдяки появі нових ідей, концепцій, багатому експериментальному матеріалу динаміка кристалічної ґратки набуває більш довшеного виду, а її висновки виступають критерієм достовірності. Незважаючи на однозначність та фундаментальність основних висновків, що слідує із теоретико-групових описів, фєдорівська симетрія складного кристалу не відображає максимальної симетрії взаємодіючих атомів, і тому питання про застосування нових узагальнень симетрії залишається відкритим.

У дисертаційній роботі перевага віддається концепції надпросторової симетрії - одному із еквівалентних узагальнень симетрії, яке дозволяє розглядати сімейства складних кристалів з єдиної точки зору, як $(3 + d)$ – мірні структури [2*], ізоморфні за симетрією реальним кристалічним утворенням.

Об'єктом досліджень вибрана фононна підсистема кристалів для якої можна сформулювати поняття базової структури (протокристал), вибрати основний стан коливної системи, як суперпозицію фононної системи протокристалу, що збурюється “масовим” псевдопотенціалом, а універсальне силове поле міжатомної взаємодії розглядається в різних наближеннях. Врахування узагальнень надпросторової симетрії накладає цілий ряд кореляційних зв'язків на значення фононних частот в різних точках зони Бриллюєна (ЗБ).

Розглянувши $(3 + d)$ – мірні надпростори і визначивши повну сукупність векторів модуляції, модуляційних функцій та компонент динамічних матриць протокристалу, розроблений механізм трансформаційних перетворень фононних спектрів складного кристалу. Методика визначення силових постійних реалізована шляхом порівняння ходу теоретичного розрахованих дисперсійних кривих фононного спектру із значеннями експериментальних даних та розрахунками інших авторів в певних точках ЗБ. Запропонована схема структурного ускладнення проведена для кристалів кубічної сингонії з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою типу $BaTiO_3$, кристалів тетрагональної сингонії з $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраткою типу $BaSrTi_2O_6$, та перовськітних твердих розчинів

типів $(A_{0.5}^I A_{0.5}^{II})BO_3$, $A(B_{0.5}^I B_{0.5}^{II})O_3$ і $(A_{0.5}^I A_{0.5}^{II})(B_{0.5}^I B_{0.5}^{II})O_3$ ($(A^I, A^{II}) = Ba, Sr, Pb, Li, Na$, $(B^I, B^{II}) = Ti, Zr, Nb, Ta, Sc$) і дозволила одержати трансформаційні співвідношення для дисперсійних залежностей фононів й провести детальний аналіз їх особливостей.

Аналіз сучасної наукової літератури свідчить про актуальність теоретичного дослідження фононних спектрів складних кристалів, шляхом проведення їх модельних розрахунків.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, 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: “Узагальнені симетрійно-топологічні аспекти реалізації і перебудови внаслідок впливу зовнішніх факторів і домішок складних кристалічних утворень та особливості їх одночастинкових спектрів” (державний реєстраційний номер 0103U001680), “Симетрійно-топологічні передумови будови кристалічних сполук змінного складу та їх одночастинкових спектрів” (державний реєстраційний номер 0105U009078), “Узагальнені симетрії та еволюція спектрів елементарних збуджень у складних кристалічних утвореннях і наноструктурах” (державний реєстраційний номер 0109U000859), “Вплив електронно-фононої взаємодії, ангармонізму та ефектів просторових обмежень на одночастинкові збудження складних кристалічних утворень” (державний реєстраційний номер 0112U001557) і в рамках НДР, які виконувалися на кафедрі машинобудування, природничих дисциплін та інформаційних технологій Мукачівського державного університету: “Дослідження та розробка напівпровідникових джерел інфрачервоного випромінювання та фотоприймачів” (державний реєстраційний номер 0115U006507), “Інноваційні технологічні процеси синтезу нових матеріалів та інформаційно-математичне моделювання” (державний реєстраційний номер 0118U000859).

Мета даної роботи полягає в теоретичному аналізі фононних спектрів складних кристалів та систем твердих розчинів, який передбачає:

- опис узагальненої симетрії складних кристалів та систем;
- розгляд внутрішньої замкнутої схеми опису ускладнення кристалічних структур $(3 + d)$ – мірними структурами, як надграток більш простих граток протокристалу, на прикладі структур $(2a \times 2a \times 2a)$ – та $(2a \times 2a \times 4c)$ – кристалів, а також оксидних систем перовськітних твердих розчинів як $(4a \times 4a \times 4a)$ – надграток;
- розробка методики розрахунку дисперсії одночастинкових збуджень в кристалах із врахуванням наслідків, які впливають з узагальненої симетрії.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1) дослідження характеру модуляції масових характеристик та силових постійних в моделях (еквідистантної та нееквідистантної) міжатомної парної взаємодії для ланцюгів генезису структурних ускладнень

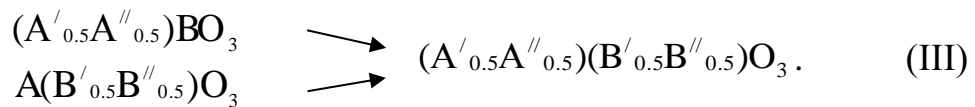
- кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою:



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



- перовськітних твердих розчинів з $(4a \times 4a \times 4a)$ – надграткою:



2) встановлення структури узагальненої динамічної матриці (УДМ) складного кристалу як суперпозиції динамічних матриць протокристалу, визначеними у точках ЗБ базової структури зв'язаних векторами модуляції, розробки програмного забезпечення для розрахунку дисперсійних залежностей і їх проведення.

Об'єкт досліджень – динаміка гратки складних кристалічних утворень композиційно-модульованих структур на прикладі кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою, природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток, оксидних систем перовськітних твердих розчинів як $(4a \times 4a \times 4a)$ – надграток.

Предмет досліджень – фононні спектри кристалів кубічної сингонії типу BaTiO_3 , кристалів тетрагональної сингонії типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$, систем перовськітних твердих розчинів заміщення типів $(A'_{0.5}A''_{0.5})\text{BO}_3$, $A(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$ і $(A'_{0.5}A''_{0.5})(B'_{0.5}B''_{0.5})\text{O}_3$ ($(A', A'') = \text{Ba, Sr, Pb, Li, Na}$, $(B', B'') = \text{Ti, Zr, Nb, Ta, Sc}$).

Методи дослідження. В концепції надпросторової симетрії розглянуто опис та динаміку гратки $(2a \times 2a \times 2a)$ – кристалів, природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток і оксидних систем перовськітних твердих розчинів.

Динаміка гратки складних кристалів та систем твердих розчинів представлена в суперпозиційній моделі з урахуванням вимог концепції надпросторової симетрії з використанням аксіально-симетричних силових постійних міжатомної взаємодії. Для врахування модуляції силових постійних при побудові узагальненої динамічної матриці складного кристалічного утворення застосовано наближення нееквідистантного силового поля.

Наукова новизна одержаних результатів. В роботі вперше в концепції надпросторової симетрії проводилось моделювання фононних спектрів складних кристалів типу BaTiO_3 , природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$, а також систем перовськітних твердих розчинів $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$,

$\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$, $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ 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 за 4 зірками векторів модуляції: двома одновекторними $\{(0,0,0)\}$ і $\{(\pi/a, \pi/a, \pi/a)\}$ та двома трьохвекторними $\{(\pi/a, 0, 0)\}$ 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 $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою. Для кристалів AuCu_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , CdTiO_3 в еквідистантному та нееквідистантному наближеннях розраховані фононні спектри у високосиметричних напрямках ЗБ. Проаналізовано генезис фононних спектрів у ланцюгу структурних ускладнень (I).
5. 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 A в структурах типу $\otimes BC_3$ при граничних концентраціях вакансій приводить до занулення частоти в точках R і M.
6. 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).
7. Вперше показана можливість застосовності концепції надпросторової симетрії до узагальненого опису структур твердих розчинів на прикладі складних систем сімейства перовськіту. В моделі еквідистантної міжатомної взаємодії проведено розрахунки фононних спектрів для твердих розчинів $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, досліджено їх трансформаційні особливості при композиційному розупорядкуванні в ланцюгу ускладнень (III), оцінені силові постійні.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Застосування концепції надпросторової симетрії є зручним для опису, з єдиної точки зору, сімейств складних кристалів як $(3 + d)$ – мірних структур, які за симетрією ізоморфні реальним об'єктам. Надпросторові особливості кристалічної структури можуть бути успішно використані при розв'язанні різних проблем фізики твердого тіла, зокрема, для аналізу динаміки ґратки складних кристалів, структурних фазових переходів, при синтезі нових матеріалів з наперед заданими властивостями тощо.
2. Висновки та співвідношення, які відбивають наявність певного виду симетрії є точними і як фундаментальні використовуються в якості “реперних точок” для досліджень, незалежно від наближень.
3. З найбільш важливих наслідків, що слідують із узагальненої симетрії, є трансформаційні співвідношення. Останні відображають генезис структурного ускладнення кристалів і проявляються в особливостях УДМ при дослідженні спектрів одночастинкових елементарних збуджень.

Достовірність одержаних результатів підтверджується використанням фундаментальних законів теорії симетрії, апарату теорії груп, порівнянням теоретично розрахованих значень частот фононних спектрів з відповідними експериментальними значеннями і розрахунками інших авторів. Критерієм достовірності також виступає одночасне відтворення у модельних розрахунках великого числа експериментальних даних шляхом підгонки силових постійних.

Особистий внесок здобувача. Дисертація написана за матеріалами наукових досліджень, виконуваних як особисто автором, так і за його участю. Формулювання проблем і постановка задач дисертаційного дослідження, аналіз, обговорення та інтерпретація одержаних результатів, формулювання основних наукових положень і висновків здійснювались автором разом з науковим керівником.

Автором внесена ідея розробки методики розрахунку дисперсії одночастинкових елементарних збуджень для досліджень генезису структурного ускладнення і трансформації фононних спектрів складних кристалів та систем із врахуванням модуляції силових постійних.

В роботах [1-4] автором зроблений опис та аналіз динаміки ґратки складних кубічних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою та узагальнений $(3 + d)$ – мірний опис структур кристалів з $(4a \times 4a \times 4a)$ – надґраткою в концепції надпросторової симетрії. В ході виконання дисертаційної роботи в рамках математичної системи *Maple* автором особисто було розроблено ряд авторських комп'ютерних програм для проведення розрахунків законів дисперсії фононного спектру сімейств кубічних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою, тетрагональних кристалів з $(2a \times 2a \times 4c)$ – надґраткою та систем перовськітних твердих розчинів у концепції надпросторової симетрії. Результати комп'ютерного моделювання динаміки ґратки складних кристалів та систем опубліковані в роботах [5-8, 10-12, 14], відповідно. У роботах [5-9, 13-15] автор особисто провів теоретико-груповий аналіз і класифікацію

коливних мод складних кристалів кубічної сингонії типу BaTiO_3 та кристалів тетрагональної сингонії з $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграткою. Автору також належить ідея та участь у дослідженні впливу вакансій на трансформацію фононних спектрів кристалів структурного типу перовськіту [7,8, 10, 14].

Внесок дисертанта у дисертаційну роботу є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Дисертаційна робота є підсумком 30-річних досліджень складних кристалічних структур з використанням концепції надпросторової симетрії, проведених в ДВНЗ “Ужгородський національний університет”. Основні результати доповідалися на V науковій конференції молодих вчених (м. Ужгород, 1990), I радянсько-польському симпозиумі з фізики сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (м. Львів, 1990), Першій всесоюзній конференції “Химия и физика соединений внедрения” (м. Ростов-на-Дону, 1990), Всесоюзному семінарі “Енергетична структура неметалічних кристалів з різними типом хімічного зв’язку” (м. Ужгород, 1991), V Всесоюзній школі-семінарі з фізики сегнетоеластиків (м. Ужгород, 1991), I Українській науковій конференції молодих вчених і спеціалістів “Фізика і хімія складних напівпровідникових матеріалів” (Ужгород, 1992), Ukrainian-Polish & East European workshop on ferroelectricity and phase transitions (Uzhgorod – V. Remety, 1994), VI Ukrainian-Polish & II East European meeting on ferroelectrics physics (Uzhgorod – Sinjak, 2002), International meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM’2006) (Uzhgorod, 2006), International meeting “Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties - applications” (NSS’2008) (Uzhgorod, 2008), 7th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems” (Uzhgorod, 2017), The 19th Small triangle meeting on theoretical physics (Medzilaborce, 2017), V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (Uzhgorod, 2018), International meeting “Clusters and nanostructured materials” (Uzhgorod - Vodogray, 2018), а також щорічних наукових конференціях Мукачівського державного університету.

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 28 друкованих робіт, в тому числі 15 статей у фахових наукових журналах і 13 тез доповідей наукових конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, 7 додатків. Об’єм роботи складає 200 сторінок, які містять 52 рисунки і 24 таблиці. Список використаних джерел налічує 192 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено об’єкт, предмет і методи дослідження, сформульовано мету і завдання роботи, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також особистий внесок здобувача. Наведено зв’язок дисертаційної роботи з науковими темами та планами, дані про апробацію та кількість публікацій автора за темою дисертації, а також викладено зміст дисертації за розділами.

У першому розділі приведені основні положення концепції надпросторової симетрії – одного з еквівалентних узагальнень симетрії, який 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 внутрішнього “фазового” простору. Важливим кроком при симетрійному врахуванні внутрішніх ступенів вільності геометричних об'єктів є введення в теорію симетрії реальних кристалів груп сплетіння.

Для опису періодично спотворених кристалів запропонована модифікація узагальненої симетрії, яка для негеометричних змінних надає правила перетворення аналогічні перетворенням просторових груп з дотриманням зв'язку між позиційним та “фазовим” просторами.

Введення в симетрійний опис додаткових фізичних параметрів з допомогою модуляційних функцій у $(3+d)$ –мірному базисі в концепції надпросторової симетрії дозволяє розглядати складні кристалічні утворення як “масово-збурений” стан протокристалу [3*]. Рівноймовірне заміщення еквівалентних (за федорівською групою Φ) позицій атомами і вакансіями [4*] дозволяє ввести в розгляд суперпозиційну модель $\rho_0(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n}) + \delta\rho(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n})$, яка складається із протокристалу (n -підграткових структур), в якому реалізується однорідний розподіл мас $\rho_0(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n})$ односортих атомів у всіх n -підгратках і структури $\delta\rho(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n})$, яка реалізує просторову модуляцію вибраних фізичних характеристик гіпотетичного основного стану $\rho_0(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n})$.

В наступній частині розділу приведена систематика та узагальнений опис $(3+d)$ –мірних ґраток $(2a \times 2a \times 2a)$ –кристалів. Симетрійний опис модульованих кристалів включає опис протокристалічної ґратки і опис поля фізичного збурення. Останній може бути здійснений шляхом врахування векторів модуляції \mathbf{q} та модуляційних функцій $\rho_j = \rho(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*)$. Сукупність векторів модуляції \mathbf{q} може розглядатись як додаткові негеометричні змінні. В зв'язку з цим, повний опис модульованого кристалу можна проводити шляхом введення $(3+d)$ –мірного надпростору $V_E \oplus V_d$.

У другому розділі сформульовані загальні симетрійні співвідношення, що накладаються узагальненою симетрією на динаміку ґратки модульованих кристалів та розглянуто принципи динамічної теорії з врахуванням наслідків надпросторової симетрії. Схема розрахунку динаміки кристалів кубічної сингонії дозволяє розглядати загальний генезис фононних спектрів, що слідує з $(3+d)$ –мірного опису структур з $(2a \times 2a \times 2a)$ –надґраткою.

Формування $(3+d)$ –мірної метрики протокристалу пов'язане з вищою симетрією ПК ґратки і додатковим d –мірним простором, який забезпечує можливість опису $(sa \times sa \times sa)$ – та $(sa \times sa \times s'c)$ –надґраток.

Потенція опису кристалічних утворень кубічної сингонії з $(2a \times 2a \times 2a)$ –надґраткою закладена в прямому й оберненому базисах:

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}_1 &= (a, 0, 0, -b/2, 0, 0) & \mathbf{a}_1^* &= (2\pi/a, 0, 0, 0, 0, 0) \\
\mathbf{a}_2 &= (0, a, 0, 0, -b/2, 0) & \mathbf{a}_2^* &= (0, 2\pi/a, 0, 0, 0, 0) \\
\mathbf{a}_3 &= (0, 0, a, 0, 0, -b/2) & \mathbf{a}_3^* &= (0, 0, 2\pi/a, 0, 0, 0) \\
\mathbf{a}_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0) & \mathbf{a}_4^* &= (\pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0) \\
\mathbf{a}_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0) & \mathbf{a}_5^* &= (0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0) \\
\mathbf{a}_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b) & \mathbf{a}_6^* &= (0, 0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b)
\end{aligned} \tag{2.1}$$

Визначений через трьохмірні компоненти $\mathbf{a}_4^* - \mathbf{a}_6^*$ базис векторів модуляції

$$\mathbf{q}_1 = (\pi/a, 0, 0); \quad \mathbf{q}_2 = (0, \pi/a, 0); \quad \mathbf{q}_3 = (0, 0, \pi/a) \tag{2.2}$$

дозволяє описати їх повну сукупність, сформувані мотиви складних кристалів кубічної сингонії у вигляді суперпозиційної моделі

$$\rho(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n}) = \rho_0(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n}) + \delta\rho(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n}), \tag{2.3}$$

де $\rho_0(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n})$ – мотив протокристалу, $\delta\rho(\mathbf{n}, \Delta\mathbf{n})$ – модулюючий “масовий” доданок.

Вибір базису ПК гратки вихідним визначає параметри примітивних комірок складних кристалів як йому кратні. Тоді примітивні комірки кристалічних структур



можуть розглядатися як $(2a \times 2a \times 2a)$ – надгратки.

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

$$|\mathbf{A} - \mathbf{B}\omega^2| = 0, \tag{2.4}$$

де \mathbf{A} - динамічна матриця (ДМ) реальної структури, яка задається у вигляді суперпозиції ДМ протокристалу.

УДМ $\mathbf{A} = \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_l, \mathbf{q}_l - \mathbf{q}_{l'})$ може бути сформована в еквідистантному або нееквідистантному наближенні для силових постійних α_n . При еквідистантному наближенні універсальне силове поле моделюється заданням однакових силових постійних для атомів, що знаходяться на однакових віддальх. При нееквідистантному наближенні універсальне силове поле модифікується сортом взаємодіючих атомів.

$$\text{Динамічні матриці протокристалу } \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \mathbf{k} - \mathbf{q}_l) = \sum_{(n \neq 0)} \alpha_n \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} (1 - e^{(\mathbf{k} - \mathbf{q}_l) \cdot \mathbf{n}})$$

розраховуються а усіх позиціях надгратки і як розв'язки отримуються значення $\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_l, \mathbf{q}_l - \mathbf{q}_{l'})$, які формують матрицю \mathbf{A} . Для кристалу BaTiO_3 \mathbf{A} має вид:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_1)} & \mathbf{D}_{q_2}^{(k-q_1)} & \mathbf{D}_{q_3}^{(k-q_1)} & \mathbf{D}_{q_4}^{(k-q_1)} & \mathbf{D}_{q_5}^{(k-q_1)} & \mathbf{D}_{q_6}^{(k-q_1)} & \mathbf{D}_{q_7}^{(k-q_1)} & \mathbf{D}_{q_8}^{(k-q_1)} \\ \mathbf{D}_{q_2}^{(k-q_2)} & \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_2)} & \mathbf{D}_{q_6}^{(k-q_2)} & \mathbf{D}_{q_7}^{(k-q_2)} & \mathbf{D}_{q_8}^{(k-q_2)} & \mathbf{D}_{q_3}^{(k-q_2)} & \mathbf{D}_{q_4}^{(k-q_2)} & \mathbf{D}_{q_5}^{(k-q_2)} \\ \mathbf{D}_{q_3}^{(k-q_3)} & \mathbf{D}_{q_6}^{(k-q_3)} & \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_3)} & \mathbf{D}_{q_8}^{(k-q_3)} & \mathbf{D}_{q_7}^{(k-q_3)} & \mathbf{D}_{q_2}^{(k-q_3)} & \mathbf{D}_{q_5}^{(k-q_3)} & \mathbf{D}_{q_4}^{(k-q_3)} \\ \mathbf{D}_{q_4}^{(k-q_4)} & \mathbf{D}_{q_7}^{(k-q_4)} & \mathbf{D}_{q_8}^{(k-q_4)} & \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_4)} & \mathbf{D}_{q_6}^{(k-q_4)} & \mathbf{D}_{q_5}^{(k-q_4)} & \mathbf{D}_{q_2}^{(k-q_4)} & \mathbf{D}_{q_3}^{(k-q_4)} \\ \mathbf{D}_{q_5}^{(k-q_5)} & \mathbf{D}_{q_8}^{(k-q_5)} & \mathbf{D}_{q_7}^{(k-q_5)} & \mathbf{D}_{q_6}^{(k-q_5)} & \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_5)} & \mathbf{D}_{q_4}^{(k-q_5)} & \mathbf{D}_{q_3}^{(k-q_5)} & \mathbf{D}_{q_2}^{(k-q_5)} \\ \mathbf{D}_{q_6}^{(k-q_6)} & \mathbf{D}_{q_3}^{(k-q_6)} & \mathbf{D}_{q_2}^{(k-q_6)} & \mathbf{D}_{q_5}^{(k-q_6)} & \mathbf{D}_{q_4}^{(k-q_6)} & \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_6)} & \mathbf{D}_{q_8}^{(k-q_6)} & \mathbf{D}_{q_7}^{(k-q_6)} \\ \mathbf{D}_{q_7}^{(k-q_7)} & \mathbf{D}_{q_4}^{(k-q_7)} & \mathbf{D}_{q_5}^{(k-q_7)} & \mathbf{D}_{q_2}^{(k-q_7)} & \mathbf{D}_{q_3}^{(k-q_7)} & \mathbf{D}_{q_8}^{(k-q_7)} & \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_7)} & \mathbf{D}_{q_6}^{(k-q_7)} \\ \mathbf{D}_{q_8}^{(k-q_8)} & \mathbf{D}_{q_5}^{(k-q_8)} & \mathbf{D}_{q_4}^{(k-q_8)} & \mathbf{D}_{q_3}^{(k-q_8)} & \mathbf{D}_{q_2}^{(k-q_8)} & \mathbf{D}_{q_7}^{(k-q_8)} & \mathbf{D}_{q_6}^{(k-q_8)} & \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_8)} \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

де $\mathbf{D}_{q_j}^{(k-q_i)} = \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i, \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$ утворені Фур'є-перетворенням з елементів ДМ околів атомів примітивної комірки у точках \mathbf{q}_i ($i = 1, 2, \dots, 8$) ЗБ, $\mathbf{q}_j = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{j'}$.

Еквідистантне наближення для силових постійних зводить (2.5) до діагонального виду:

$$\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_1)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_2)} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \mathbf{D}_{q_1}^{(k-q_8)} \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Врахувавши, що $(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{i'})$ і \mathbf{q}_i належать до одного масиву, матриця “масового” псевдопотенціалу $\mathbf{V} = \rho(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{i'})$, представлена у вигляді циркулянта, має вид:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \rho(\mathbf{q}_1) & \rho(\mathbf{q}_2) & \rho(\mathbf{q}_3) & \rho(\mathbf{q}_4) & \rho(\mathbf{q}_5) & \rho(\mathbf{q}_6) & \rho(\mathbf{q}_7) & \rho(\mathbf{q}_8) \\ \rho(\mathbf{q}_2) & \rho(\mathbf{q}_1) & \rho(\mathbf{q}_6) & \rho(\mathbf{q}_7) & \rho(\mathbf{q}_8) & \rho(\mathbf{q}_3) & \rho(\mathbf{q}_4) & \rho(\mathbf{q}_5) \\ \rho(\mathbf{q}_3) & \rho(\mathbf{q}_6) & \rho(\mathbf{q}_1) & \rho(\mathbf{q}_8) & \rho(\mathbf{q}_7) & \rho(\mathbf{q}_2) & \rho(\mathbf{q}_5) & \rho(\mathbf{q}_4) \\ \rho(\mathbf{q}_4) & \rho(\mathbf{q}_7) & \rho(\mathbf{q}_8) & \rho(\mathbf{q}_1) & \rho(\mathbf{q}_6) & \rho(\mathbf{q}_5) & \rho(\mathbf{q}_2) & \rho(\mathbf{q}_3) \\ \rho(\mathbf{q}_5) & \rho(\mathbf{q}_8) & \rho(\mathbf{q}_7) & \rho(\mathbf{q}_6) & \rho(\mathbf{q}_1) & \rho(\mathbf{q}_4) & \rho(\mathbf{q}_3) & \rho(\mathbf{q}_2) \\ \rho(\mathbf{q}_6) & \rho(\mathbf{q}_3) & \rho(\mathbf{q}_2) & \rho(\mathbf{q}_5) & \rho(\mathbf{q}_4) & \rho(\mathbf{q}_1) & \rho(\mathbf{q}_8) & \rho(\mathbf{q}_7) \\ \rho(\mathbf{q}_7) & \rho(\mathbf{q}_4) & \rho(\mathbf{q}_5) & \rho(\mathbf{q}_2) & \rho(\mathbf{q}_3) & \rho(\mathbf{q}_8) & \rho(\mathbf{q}_1) & \rho(\mathbf{q}_6) \\ \rho(\mathbf{q}_8) & \rho(\mathbf{q}_5) & \rho(\mathbf{q}_4) & \rho(\mathbf{q}_3) & \rho(\mathbf{q}_2) & \rho(\mathbf{q}_7) & \rho(\mathbf{q}_6) & \rho(\mathbf{q}_1) \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

яка діагоналізується матрицями $e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{n}}$ і $e^{-i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{n}}$ до вигляду:

$$\mathbf{V}' = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & m_8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & m_8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & m_8 \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

В даному розділі для кристалу NaCl розглянуто випадок, при якому силові постійні можуть бути модифіковані за рахунок врахування LO-TO розщеплення. Співвідношення Ліддена-Сакса-Теллера задає відмінності між силовими постійними α_{iL} і α_{iT} тільки для тих сусідніх атомів, які вносять вклад у коливання в точках типу Γ (R) ПК ґратки, зокрема, $\alpha_1, \alpha_3, \dots, \alpha_{2n+1}$.

Вздовж високосиметричних напрямків ЗБ це дозволяє визначити функціональну залежність $\alpha_i^*(\mathbf{k})$. Так, для напрямку Γ -X маємо:

$$\alpha_i^*(k_x) = \alpha_i + (\alpha_i^* - \alpha_i) \cos \frac{k_x a}{2}, \quad (2.9)$$

що пояснюється тим, що повздовжні хвилі в точці X супроводжуються повздовжніми зміщеннями підґраток атомів із сумарним зарядом, рівним нулеві, тоді як для напрямку Γ (R) – R' повздовжня хвиля супроводжується відносним антифазним зміщенням протилежно заряджених підґраток.

Для кристалів типу AuCu_3 встановлено тензорний тип модуляції силових постійних. 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 має у елементах матриці оператора дефекту маси \mathbf{V} . Силова характеристика околу атомів другої координаційної сфери змінюватиметься дещо складніше.

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 ($i = \overline{1,4}$):

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_n | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum_{j=1}^4 \alpha_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j | \mathbf{k} + \mathbf{q}_i) \exp\{i \mathbf{q}_j \mathbf{r}_n\}, \quad (2.10)$$

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.

При $\alpha_{\text{Au-Cu}}^{(2)} \approx \alpha_{\text{Cu-Cu}}^{(2)}$ та $\alpha_{\text{Au-Au}}^{(4)} \approx \alpha_{\text{Cu-Cu}}^{(4)}$ ДМ $\mathbf{D}_E^{\text{SP}}(\mathbf{k})$ в еквідистантному наближенні виступає граничним випадком ДМ $\mathbf{D}_N^{\text{SP}}(\mathbf{k})$ в нееквідистантному наближенні. В разі рівності силових постійних взаємодії атомів другої ($\alpha_{\text{Au-Cu}}^{(2)} \approx \alpha_{\text{Cu-Cu}}^{(2)}$) та четвертої ($\alpha_{\text{Au-Au}}^{(4)} \approx \alpha_{\text{Cu-Cu}}^{(4)}$) координаційної сфер, відповідно,

модуляція силових постійних відсутня. Це приводить до занулення недіагональних блоків узагальненої ДМ $\mathbf{D}_N^{\text{SP}}(\mathbf{k})$.

У третьому розділі сформульована схема розрахунку динаміки ґратки складних кристалів типу BaTiO_3 в концепції надпросторової симетрії, що дозволяє розглядати генезис ускладнення фононних спектрів і аналізувати вплив вакансій на їх трансформацію.

Проведено теоретико-груповий аналіз нормальних мод у високосиметричних точках ЗБ для просторової групи O_h^1 , якою описується кубічна фаза структури кристалу BaTiO_3 . Встановлено, що 15 нормальних мод, з яких 12 є оптичними, описуються незвідними зображеннями $\tau_8 + 4\tau_{10}$. В концепції надпросторової симетрії отримано повні коливні зображення для високосиметричних напрямків і точок ЗБ (табл. 1).

Таблиця 1.
Повні коливні зображення для векторів \mathbf{k}_i ЗБ

Вектор \mathbf{k}_i	Повне коливне зображення
$\mathbf{k}_{12}, \mathbf{k}_{13}$ (Γ, R)	$\tau_{10}[\text{Ba}] + \tau_{10}[\text{Ti}] + (\tau_8 + 2\tau_{10})[\text{O}] = \tau_8 + 4\tau_{10}$
$\mathbf{k}_{10}, \mathbf{k}_{11}$ (M, X)	$(\tau_4 + \tau_{10})[\text{Ba}] + (\tau_4 + \tau_{10})[\text{Ti}] + (2\tau_4 + \tau_8 + 3\tau_{10})[\text{O}] = 4\tau_4 + \tau_8 + 5\tau_{10}$
\mathbf{k}_9 (Λ)	$(\tau_1 + \tau_3)[\text{Ba}] + (\tau_1 + \tau_3)[\text{Ti}] + (2\tau_1 + \tau_2 + 3\tau_3)[\text{O}] = 4\tau_1 + \tau_2 + 5\tau_3$
$\mathbf{k}_7, \mathbf{k}_8$ (Δ, T)	$(\tau_1 + \tau_5)[\text{Ba}] + (\tau_1 + \tau_5)[\text{Ti}] + (2\tau_1 + \tau_3 + 3\tau_5)[\text{O}] = 4\tau_1 + \tau_3 + 5\tau_5$
\mathbf{k}_6 (Z)	$(\tau_1 + \tau_3 + \tau_4)[\text{Ba}] + (\tau_1 + \tau_3 + \tau_4)[\text{Ti}] + (3\tau_1 + 3\tau_3 + 3\tau_4)[\text{O}] =$ $= 5\tau_1 + 5\tau_3 + 5\tau_4$
$\mathbf{k}_4, \mathbf{k}_5$ (Σ, S)	$(\tau_1 + \tau_3 + \tau_4)[\text{Ba}] + (\tau_1 + \tau_3 + \tau_4)[\text{Ti}] + (3\tau_1 + \tau_2 + 3\tau_3 + 2\tau_4)[\text{O}] =$ $= 5\tau_1 + \tau_2 + 5\tau_3 + 4\tau_4$

Визначено умови сумісності віток коливань для виходів з різних точок і напрямків у ЗБ.

В розділі застосовано надпросторовий підхід для досліджень динаміки ґратки кристалів типу BaTiO_3 . Значення силових постійних розраховувались на основі порівняння розрахованих частот фононних мод в точці $\Gamma(0,0,0)$ з експериментальними даними та розрахунками інших авторів.

На рис.1,2 наведені результати розрахунків фононного спектру кристалу BaTiO_3 у різних наближеннях: на рис.1 - в еквідистантному наближенні, на рис.2 - в нееквідистантному наближенні, відповідно.

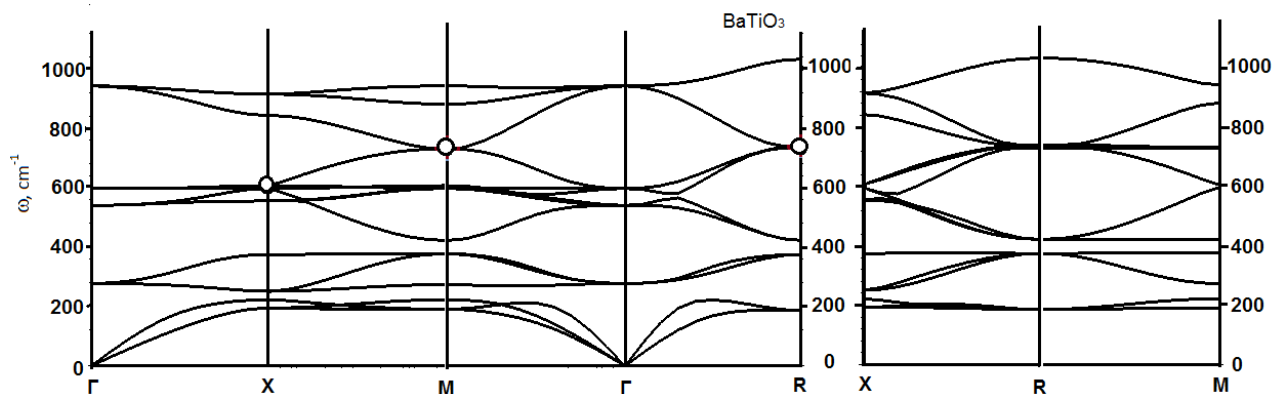


Рис. 1. Фононный спектр кристаллу BaTiO_3
 $(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_2 = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м}, \alpha_4 = 5 \text{ Н/м})$.

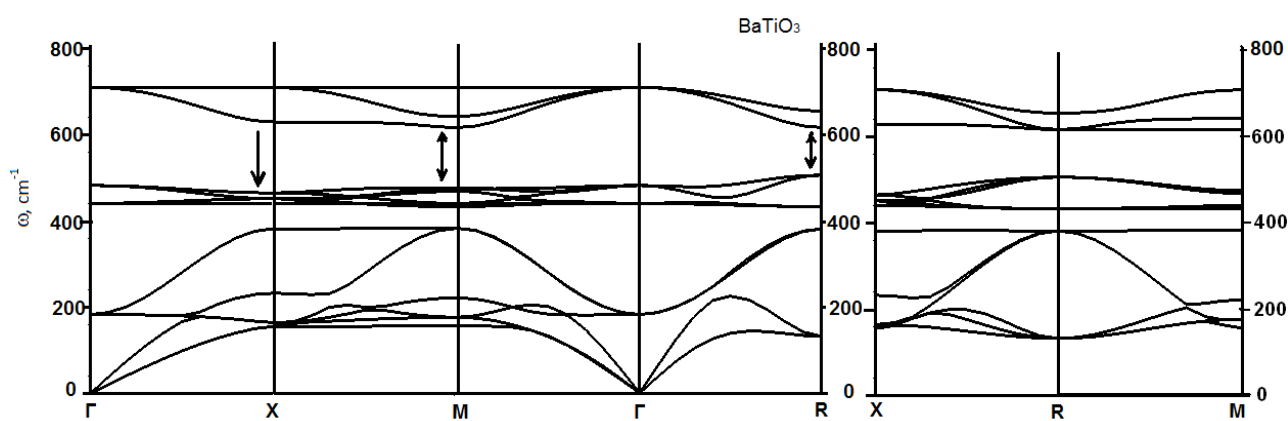


Рис. 2. Фононный спектр кристаллу BaTiO_3
 $(\alpha_1 = 220 \text{ Н/м}, \alpha_{21} = 110.5 \text{ Н/м}, \alpha_{22} = 10 \text{ Н/м}, \alpha_3 = 30.5 \text{ Н/м}, \alpha_{41} = 5 \text{ Н/м},$
 $\alpha_{42} = 3 \text{ Н/м}, \alpha_{43} = 13 \text{ Н/м})$.

На рис 3, 4 наведено симетрію віток фононного спектру кристаллу BaTiO_3 у високосиметричних точках ЗБ Γ , X та R , відповідно, де в дужках вказана кратність виродження фононних частот.

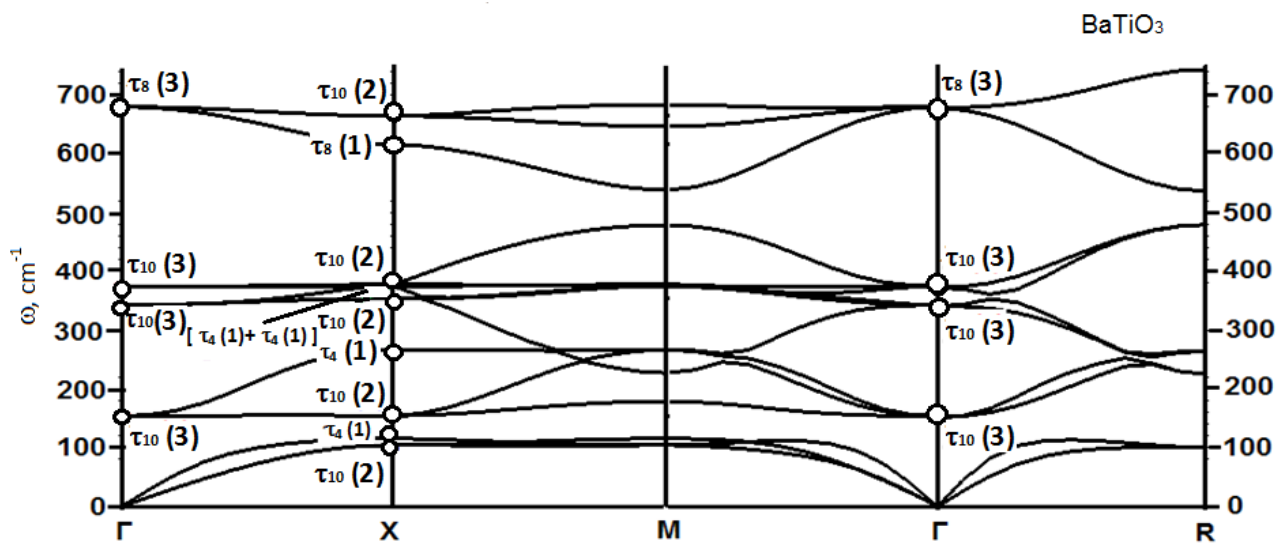


Рис. 3. Фононный спектр кристаллу BaTiO_3
 $(\alpha_1=125 \text{ Н/м}, \alpha_{21[\text{Ba-O}]}=32 \text{ Н/м}, \alpha_{22[\text{O-O}]}=55 \text{ Н/м}, \alpha_{3[\text{Ti-Ba}]}=5 \text{ Н/м})$.

На рис 4 наведено корекцію силових постійних міжатомної взаємодії перших чотирьох координаційних груп до найкращого узгодження з експериментальними даними [5*].

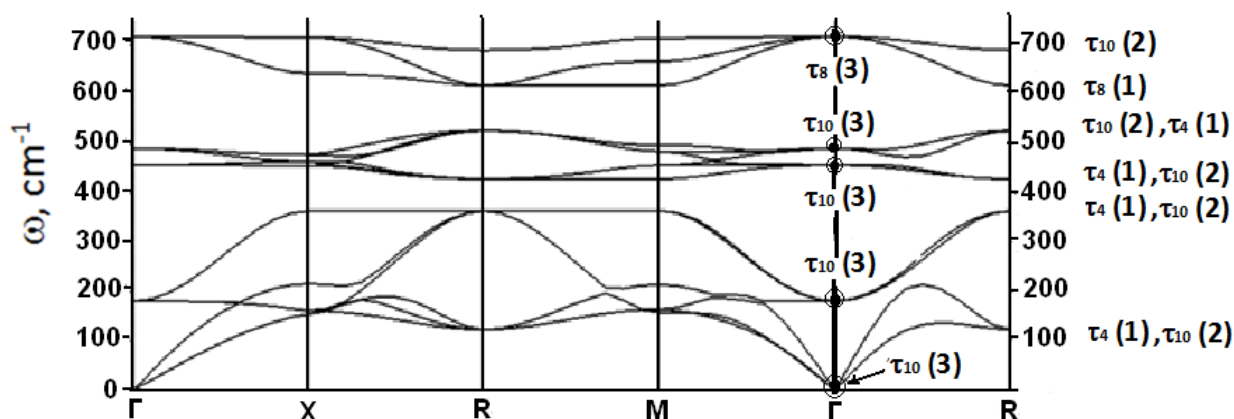


Рис.4. Фононний спектр кристалу BaTiO_3

$$(\alpha_1=212,8 \text{ Н/м}, \alpha_{21[\text{Ba-O}]}=109,6 \text{ Н/м}, \alpha_{22[\text{O-O}]}=19,43 \text{ Н/м}, \alpha_{3[\text{Ti-Ba}]}=18,8 \text{ Н/м}, \\ \alpha_{41[\text{Ti-Ti}]}=4,1 \text{ Н/м}, \alpha_{42[\text{O-O}]}=2,05 \text{ Н/м}, \alpha_{43[\text{Ba-Ba}]}=2,05 \text{ Н/м}).$$

Співпадання розрахунків в різних підходах із затравочними частотами [4-6] свідчить про еквівалентність побудованої узагальненої динамічної матриці $\mathbf{D}^{\text{SP}}(\mathbf{k})$ класичній динамічній матриці $\mathbf{D}^{\text{CL}}(\mathbf{k})$. Наявне розходження з експериментальними даними вказує на доцільність врахування далекодіючої кулонівської взаємодії.

Розраховані значення частот фононних мод в точці $\Gamma(0,0,0)$ ЗБ приведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Значення частот фононів у точці $\Gamma(0,0,0)$ (cm^{-1}) для кристалів типу BaTiO_3

Кристал	Джерело	τ_{10}	τ_{10}	τ_{10}	τ_8
BaTiO_3	Експеримент [6*]	181	487	468	717
	[7*]	175	471	439	683
	[8*]	166	455	434	657
	Розрахунок	180.73	490.42	456.07	717.18
SrTiO_3	[5*]	175	544	475	796
	[7*]	162	549	428	792
	Розрахунок	172.90	544.25	475.84	796.73

PbTiO ₃	[7*]	116	499	394	693
	Розрахунок	104.16	497.04	462.28	673.16

Приведено розраховані фононні спектри кристалів типу BaTiO₃ з вакансіями у позиціях атомів А (структура $\otimes BC_3$, \otimes - вакансія) та у позиціях атомів В (структура $A \otimes C_3$), проведені шляхом зменшення масової і/або силової характеристик катіону до граничного значення. В структурі $\otimes BC_3$ при граничних концентраціях вакансій із-за відсутності важких катіонів А, як стабілізуючого фактора, деформація мотиву з октаєдрів BC_6 , на відміну від структури $A \otimes C_3$, приводить до занулення частоти в точках R і M ЗБ, усунення якого можливе за рахунок збільшення періоду мультиплікації примітивної комірки.

У **четвертому розділі** приведено узагальнений (3+d)-мірний опис природних (2a × 2a × 4c)-надграток, виходячи з ПК ґратки протокристалу. У еквідистантному та нееквідистантному наближеннях розраховано фононний спектр кристалів типу BaSrTi₂O₆, використовуючи в якості параметрів підгонки значення силових постійних, використаних при розрахунках фононного спектру кристалу BaTiO₃.

Проаналізовано власні вектори коливань в центрі ЗБ, що відповідають розрахованим нормальним коливанням, що, в свою чергу, підтверджує їх розділення за типами симетрії. Більшість коливань являє собою змішаний характер рухів. При віддаленні від центру ЗБ характер власних векторів змінюється.

Проаналізовано генезис структурного ускладнення ланцюга (II). Для різних пакетів природних (2a × 2a × 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.

У **п’ятому розділі** розглянуто опис та динаміку ґратки твердих розчинів сімейства перовськіту в концепції надпросторової симетрії. При переході до твердих розчинів змінюється ЗБ. Виписаний (3+d)-мірний базис, який починається з ПК структури, в той же час, додатковий d-мірний базис формується на (4a × 4a × 0) ГЦК ґратці. В цьому випадку маємо мультиплікацію 1:16, на відміну від кристалу BaTiO₃, для якого наявна мультиплікація 1:8.

Розраховано фононний спектр перовськітних твердих розчинів типів $(A_{0.5}^I A_{0.5}^{II})BO_3$, $A(B_{0.5}^I B_{0.5}^{II})O_3$ і $(A_{0.5}^I A_{0.5}^{II})(B_{0.5}^I B_{0.5}^{II})O_3$ ($(A^I, A^{II}) = Ba, Sr, Pb, Li, Na, (B^I, B^{II}) = Ti, Zr, Nb, Ta, Sc$) в еквідистантному наближенні. В розрахованих фононних спектрах для всіх типів твердих розчинів в центрі ЗБ спостерігається п'ятикратне виродження частот фононних мод, що пояснюється завищеною симетрією силового поля, оскільки в рамках моделі взаємодія атомів у першій ($B^I - O, B^{II} - O$), другій ($A^I - O, A^{II} - O, O - O$), третій ($A^I - B^I, A^{II} - B^{II}, A^I - B^{II}, A^{II} - B^I$) та четвертій ($A^I - A^I, A^{II} - A^{II}, B^I - B^I, B^{II} - B^{II}, O - O$) координаційній сферах ототожнювались.

Для всіх розглянутих вище оксидних систем твердих розчинів 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 (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.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА 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 перовськітних твердих розчинів, 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 перовскітоподібних 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 перовскітів 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 ґратки складних кристалів типу $BaTiO_3$ та природних надґраток типу $BaSrTi_2O_6$ 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 ($2a \times 2a \times 4c$) – надґраток 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*. 6-та Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції. – Чернівці: Рута, 2013. – 242 с.
- 2*. 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.
- 3*. 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.
- 4*. Небола И.И. Сверхпространственно-групповой подход к изучению сложных кристаллов. I. Симметрия / И.И. Небола, Н.Р. Хархалис. – 1987. – 47 с. – Деп. В УкрНИИТИ 29.12.87, № 315.
- 5*. Servoin J.L. Infrared dispersion in $SrTiO_3$ at high temperature / J.L. Servoin, Y. Luspain, and F. Gervais // Phys. Rev. B. – 1980. - Vol. 22, № 11. – p.5501 – 5506.
- 6*. Nakamura T. Soft phonon in $BaTiO_3$ / T. Nakamura // Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 137, № 1. – p. 65-88.
- 7*. 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 // ФТТ. – 2009. – Т.51, №2. – С. 341-350.

- 8*. Ghosez Ph. *Ab initio* phonon dispersion curves and interatomic force constants of barium titanate // Ph.Ghosez, X. Gonze, J.-P. Michenaud. *Ferroelectrics*. - 1998. - 206-207, №2. - p.205-217.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових фахових виданнях

1. Сверхпространственно-групповая концепция и физическое моделирование в динамике кубических кристаллов / [Довка Н.Д., Иваняс А.Ф., Небола И.И., Шкирта И.Н.] // *Материалы оптоэлектроники*. – 1992. – №1. – С. 3–11.
2. $(3+d)$ -мерное обобщенное описание структуры некоторых кристаллов с $(4a \times 4a \times 4a)$ – сверхрешеткой / [Небола И.И., Иваняс А.Ф., Довка Н.Д., Шкирта И.Н.] // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. № 1. – 1997. – С. 37-43.
3. Трансформаційні особливості узагальненої динамічної матриці складних кристалів сімейства з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою / [Шкирта І.М.] // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. № 2. – 1998. – С. 111-115.
4. Композиційні закономірності структури та особливості фононних спектрів сімейства кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою / [Небола І.І., Иваняс О.Ф., Шкирта І.М., Кайнци Д.І., Довка М.Д.] // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. № 3. – 1998. – С. 104-113.
5. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in $Li_{1+x}Ti_{2+x}O_4$ system / [Buletsa E.P., Ivanyas O.F., Kindrat V.J., Nebola I.I., Shkirta I.M., Shtejfan O.J.] // *Condensed matter physics*. – 2004. – v. 7, № 1(37). – p. 53-62.
6. Теоретико-груповий опис кристалічних сполук змінного складу / [Штейфан А.Я., Бокотей О.В., Шкирта І.М., Небола І.І.] // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2007. – Т.5, № 2. – С. 339-348.
7. Аналіз перетворень структури та фононних спектрів в кристалічних утвореннях з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою при трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза / [Шкирта І.М., Небола І.І.] // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. № 25. – 2009. – С. 31-38.
8. Аналіз структурних перетворень природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток та їх фононних спектрів / [Шкирта І.М., Небола І.І.] // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. № 26. – 2009. – С. 167-175.
9. Умови сумісності кристалів типу $BaTiO_3$ / [Шкирта І.М.] // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. № 33. – 2013. – С. 45-49.
10. Шкирта І.М. Трансформація фононних спектрів кристалів типу ABC_3 з катіонними вакансіями / [Шкирта І.М., Небола І.І.] // *Науковий вісник*

Ужгородського університету. Серія Фізика. № 39. – 2016. – С. 28-35.

11. 3+D Dimensional bases for the complex crystals lattice dynamics modeling / [Nebola I.I., **Shkirta I.M.**, Katanytsia A.F., Dolynai A.K.V.] // The 19th Small triangle meeting on theoretical physics. – Medzilaborce, 2017.– P. 141-148.
12. Model research of phonon spectra of argyrodites family / [Nebola I.I., Shteyfan A.Ja., Sidey V.I., Katanytsia A.F., Studenyak I.P., **Shkirta I.M.**] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2018. – v. 21, № 2. – P. 134-138.
13. Надпросторово-груповий аналіз коливних мод в кристалі $BaTiO_3$ / [**Шкирта І.М.**, Небола І.І.] // Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. № 3. – 2007. – С. 29-35.
14. Аналіз трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза в кристалічних утвореннях з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою / [**Шкирта І.М.**, Небола І.І.] // Науковий вісник Мукачівського державного університету. № 6(1). – 2009. – С. 55-64.
15. Аналіз співвідношень сумісності для кристалу $BaTiO_3$ / [**Шкирта І.М.**] // Науковий вісник Мукачівського державного університету. № 10(5). – 2011. – С. 34-41.

Матеріали наукових конференцій

16. Исследование дисперсионных зависимостей фононного спектра кристаллов типа $NaCl$ в концепции сверхпространственной симметрии. / [**Шкирта И.Н.**] // V научная конференция молодых ученых. - Ужгород, 1990. – с. 95.
17. Расчет дисперсии колебательных спектров сложных кристаллов в концепции сверхпространственной симметрии. / [Небола И.И., Иваняс А.Ф., **Шкирта И.Н.**] / Первая Всесоюзная конференция “Химия и физика соединений внедрения”. - Ростов-на-Дону, 1990. – с. 110.
18. Концепция сверхпространственной симметрии и описание колебательных спектров сложных кристаллов в области фазовых переходов. / [Небола И.И., Иваняс А.Ф., **Шкирта И.Н.**] // I Советско-Польский симпозиум по физике сегнетоэлектриков и родственных материалов. - Львов, 1990. – С. 132.
19. Структура и динамика решетки кристаллов титаната бария в концепции сверхпространственной симметрии. / [Небола И.И., Иваняс А.Ф., Довка Н.Д., **Шкирта И.Н.**] // V Всесоюзная школа-семинар по физике сегнетоэластиков. - Ужгород, 1991. – с. 23.
20. Надпросторова концепція у теорії коливних спектрів складних кристалів. / [**Шкирта І.М.**] // I Українська наукова конференція молодих вчених і спеціалістів “Фізика і хімія складних напівпровідникових матеріалів”. - Ужгород, 1992. – С. 119-120.
21. LO-TO расщепление фононных ветвей в сложных кубических кристаллах типа $NaCl$ / [**Шкирта И.Н.**] // Семинар “Энергетическая

- структура неметаллических кристаллов с разным типом химической связи”. - Ужгород, 1991. – С. 188-189.
22. The generalized symmetry of $BaTiO_3$ crystals and vibration spectra genesis in the phase transition vicinity / [Nebola I.I., Ivanjas A.F., **Shkirta I.N.**] // Ukrainian-Polish & East European workshop on ferroelectricity and phase transitions. – Uzhgorod – V. Remety, 1994. – P. 66.
 23. Phonon spectra near metal-insulator phase transition in $Li_{1-x}Ti_{2+x}O_4$ system / [Buletsa E.P., Ivanjas O.F., Kindrat V.J., Nebola I.I., **Shkirta I.M.**, Stejfan O.J.] // VI Ukrainian-Polish & II East European meeting on ferroelectrics physics. – Uzhgorod – Sinjak, 2002. – P. 106.
 24. Theoretical-group description of some crystal structures with variable composition / [Nebola I.I., Stejfan O.J., Bokotey O.V., **Shkirta I.M.**] // International meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM’2006). – Uzhgorod, 2006. – p. 219-220.
 25. Фононний спектр квазіфулеренів C_{30} і C_{42} / [Цуранич З.В., Штейфан А.Я., Небола І.І., **Шкирта І.М.**] // International meeting “Nanostructured systems: Clusters technology – structure – properties - applications” (NSS’2008). – Uzhgorod, 2008. – p. 63.
 26. Суперіонні кристали структурного типу перовськіту / [**Шкирта І.М.**, І.І.Небола] // 7th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – Uzhhorod, 2017. – P.24-25.
 27. (3+d)-dimensional bases for modeling the dynamics of ferroids crystalline lattice with the perovskite structure / [**Shkyrta I.M.**, Nebola I.I., Dolynai A.K.V., Pozho Ya.] // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics. – Uzhgorod, 2018. – p. 66-67.
 28. Phonon spectrum of composite oxide systems of the perovskite family in the concept of superspace symmetry / [**Shkyrta I.M.**, Nebola I.I., Katanytsia A.F., Ochkaï I.I.] // 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.

АНОТАЦІЯ

Шкирта І.М. Дослідження дисперсійних залежностей фононного спектру складних кубічних кристалів в концепції надпросторової симетрії. – 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» 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 гратки 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 Бриллюена (ЗБ).

Застосовано надпросторовий підхід для досліджень динаміки гратки перовськітних природних $(2a \times 2a \times 4c)$ –надграток. 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 $(2a \times 2a \times 4c)$ –надграток 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 $(\text{A}_{1-x}^I\text{A}_x^II)(\text{B}_{1-y}^I\text{B}_y^II)\text{O}_3$, $(\text{A}_{1-x}^I\text{A}_x^II)\text{BO}_3$ і $\text{A}(\text{B}_{1-y}^I\text{B}_y^II)\text{O}_3$ ($x, y = 0.5$)), 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 апіорі.

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, перовськіт.

АННОТАЦІЯ

Шкирта И.Н. Исследование дисперсионных зависимостей фононного спектра сложных кубических кристаллов в концепции сверхпространственной симметрии. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет» Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2019.

Диссертация посвящена последовательному применению концепции сверхпространственной симметрии к описанию структур кристаллов кубической сингонии с $(2a \times 2a \times 2a)$ – сверхрешеткой, природных

$(2a \times 2a \times 4c)$ – сверхрешеток и перовскитных твердых растворов замещения, разработке и применению оригинальной методики расчета дисперсии одночастичных элементарных возбуждений, проведению, исходя из нее, вычислений законов дисперсии $\omega^2(\mathbf{k})$ ряда конкретных кристаллов и систем в эквидистантном и неэквидистантном приближениях, а также исследованию трансформации фононных спектров при появлении вакансий.

Применен способ определения структуры сложного кристалла, как $(3+d)$ – мерной структуры, в виде свертки мотива с механизмом повторения. Рассмотрено поэтапное усложнение кристаллов с $(2a \times 2a \times 2a)$ – и $(2a \times 2a \times 4c)$ – сверхрешеткой, исходя из простой кубической (ПК) решетки протокристалла, приведены Фурье-компоненты матрицы оператора дефекта масс.

Рассмотрены принципы теории динамики кристаллической решетки, в том числе с учетом следствий сверхпространственной симметрии для кристаллов структурных типов NaCl , AuCu_3 та BaTiO_3 . Сформулированы общие симметричные соотношения, накладываемые обобщенной симметрией на описание динамики решетки модулированных кристаллов.

Проанализированы структуры обобщенных динамических матриц (ОДМ) сложных кристаллов в традиционном и сверхпространственном подходах с учетом амплитуд модуляционных функций массового и силового возмущения.

Рассмотрена динамика решетки кристаллов типа BaTiO_3 в концепции сверхпространственной симметрии. На основании построенной ОДМ проанализировано общую схему расчета фононных спектров сложных кристаллов в эквидистантном и неэквидистантном приближениях.

Приведено полное колебательное представление (ПКП) в точке Γ и его разложение по неприводимым представлениям (НП) фактор-группы O_h^1 . Проведен анализ симметрии веток фононного спектра для высокосимметричных точек и направлений ЗБ.

Применен сверхпространственный подход к исследованию динамики решетки перовскитных природных $(2a \times 2a \times 4c)$ – сверхрешеток. Рассмотрена классификация колебательных мод в точке Γ и приведено разложение полного колебательного представления (ПКП) по неприводимым представлениям (НП) фактор-группы D_{4h}^1 .

Исходя из построенной ОДМ сложных кристаллов типа $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ тетрагональной сингонии, проведены расчеты модельных фононных спектров природных $(2a \times 2a \times 4c)$ – сверхрешеток в эквидистантном и неэквидистантном приближениях для цепочки генезиса структурных усложнений: 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 ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$) – $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$.

Применен сверхпространственный подход к исследованию динамики решетки систем перовскитных твердых растворов для различных моделей замещения в катионных сверхрешетках (типов $(A_{1-x}^I A_x^{II})(B_{1-y}^I B_y^{II})O_3$,

$(A_{1-x}^I A_x^II)BO_3$ и $A(B_{1-y}^I B_y^II)O_3$ ($x, y = 0.5$)), проанализировано общую схему трансформации фононных веток сложных систем твердых растворов, как $(4a \times 4a \times 4a)$ – сверхрешеток, исходя из гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки протокристалла. Путем подгонки расчетных значений частот фононных мод в точке Γ (0,0,0) с экспериментальными значениями и расчетами других авторов определены силовые постоянные межатомного взаимодействия, в связи с чем, вопрос согласования расчета с экспериментом обеспечивается априори.

Для всех рассмотренных кристаллов и оксидных систем семейства перовскита построены ОДМ являются эрмитовыми, что обеспечивает получение, в результате расчетов, действительных значений $\omega^2(\mathbf{k})$, а это, в свою очередь, не допускает существования отрицательных значений $\omega(\mathbf{k})$. Симметрично обусловленное построение ОДМ обеспечивает физическую корректность полученных результатов. Усложнение характера межатомного взаимодействия корректирует результаты расчетов и обеспечивает все требования теоретико-группового анализа, а также дает возможность изменять значения частот фононных веток в значительном энергетическом диапазоне в целом ряде высокосимметричных направлений и точек ЗБ. Это стимулирует проведение экспериментальных исследований, направленных на получение значений фононных частот в разных точках ЗБ, что позволит улучшить параметры модельных расчетов, приблизив их к достоверным.

Ключевые слова: (3+d)-мерный базис, вектор модуляции, модуляционная функция, динамика решетки, фононный спектр, динамическая матрица, обобщенная динамическая матрица, протокристалл, сверхрешетка, перовскит.

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, AuCu₃ and BaTiO₃ 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 BaTiO₃ 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}^1 .

On the basis of the constructed GDM of the BaSrTi₂O₆ 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 (Ba₂Ti₂O₄) - package B (C) (Ba₂Ti₂O₅) - package A (Ba₂Ti₂O₆) - BaSrTi₂O₆.

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, protocystal, superlattice, perovskite.

Підписано до друку
10.05.2019. Формат 60x84/16 Гарн.тип Таймс.
Папір офсетний №1. Ум.-друк. Арк.1,3
Обл.-вид. арк 1,4. Наклад 100 прим. Замовл. №17.
Віддруковано з готового оригінал макету

Приватне підприємство “Інватор”
Свідоцтво серія А00 № 385608
88000, м. Ужгород, вул. Мукачівська,20
тел.: 050 68 38 783

