

УДК 548.3; 534.01; 539.123
PACS 63.20-e; 77.84-s; 74.25 Kc
DOI 10.24144/2415-8038.2020.48.14-22

І.М. Шкирта¹, А.Ф. Катаниця², Я.В. Пожо², І.І. Небола², І.І. Марьян²

¹Мукачівський державний університет, 89600, Мукачево, вул. Ужгородська, 26, Україна, e-mail: I.Shkyrta@mail.msu.edu.ua

²Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна, e-mail: ivan.nebola@uzhnu.edu.ua

МОДЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ ДИСПЕРСІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ СТРУКТУР ТИПУ BaTiO_3 З ЧАСТКОВОЮ ЗАСЕЛЕНІСТЮ РІЗНИХ КРИСТАЛОГРАФІЧНИХ ПОЗИЦІЙ

Представлено результати модельних досліджень фононного спектру кристалу BaTiO_3 . Побудовані (3+3)-мірні конструкції опису кристалічної структури перовськіту в метриці $(2a \times 2a \times 2a)$ та $(4a \times 4a \times 4a)$ -надґратки. Показана еквівалентність розрахунків дисперсійних залежностей фононного спектру в моделях різної метрики. Проаналізована можливість розрахунку фононних дисперсійних кривих вказаних конструкцій з частковою заселеністю кристалографічних позицій.

Ключові слова: перовськіти, кристалічна структура, протокристал, фононний спектр, Maple, заселеність кристалографічних позицій.

Вступ

Послідовне включення в симетрійний опис додаткових фізичних параметрів (кольору, фази, знаку заряду, спіну тощо) привело до створення теорії кольорової симетрії [1] та концепції надпросторової симетрії [2]. Серед різновидів узагальненої симетрії концепція надпросторової симетрії є досить зручною і наочною при побудові (3+d)-мірних моделей опису структури складних кристалів та систем, об'єднаних єдиною метрикою і масштабом функції носія протокристалу [3]. Формування (3+d)-мірної метрики протокристалу базується на його вищій симетрії та пов'язане з додатковим d-мірним простором, що дозволяє проводити опис реальних об'єктів (кристалів та систем) як природних $(sa \times sa \times sa)$ -надґраток.

Методика розрахунку

Композиційні особливості реалізації складних кристалів та систем за механізмом заповнення атомами різного сорту та вакансіями, трансляційно еквівалентних позицій, заданих базисом протокристалу, охоплюються концепцією надпросторової симетрії. При цьому можуть бути враховані різні комбінації базисів протокристалу та реального фізичного об'єкта разом з усіма можливими варіантами композиційного заповнення позицій. Використання повної сукупності векторів модуляції дозволяє визначити амплітуди масових модуляційних функцій і на їх основі згенерувати узагальнену динамічну матрицю (УДМ) сімейства складних кристалів у вигляді суперпозиції динамічних матриць протокристалу, визначених у різних точках зони Бриллюена (ЗБ), пов'язаних векторами модуляції, та матриці масового збудження, що описується амплітудами масових модуляційних функцій.

Цілий ряд сімейств кристалічних структур характеризується поєднанням декількох кристалографічних орбіт з частковим заповненням їх атомами одного сорту. Як приклад, сімейство аргіродиту [4]. Розглянемо вказану ситуацію, виходячи з більш простої моделі. Виберемо для аналізу модель кристалі-

чних структур сімейства перовськіту (рис. 1) для якої властиве еквідистантне розміщення різносортних атомів. В концепції надпросторової симетрії клас перовськіту може бути розглянутий як природна $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґратка [5].

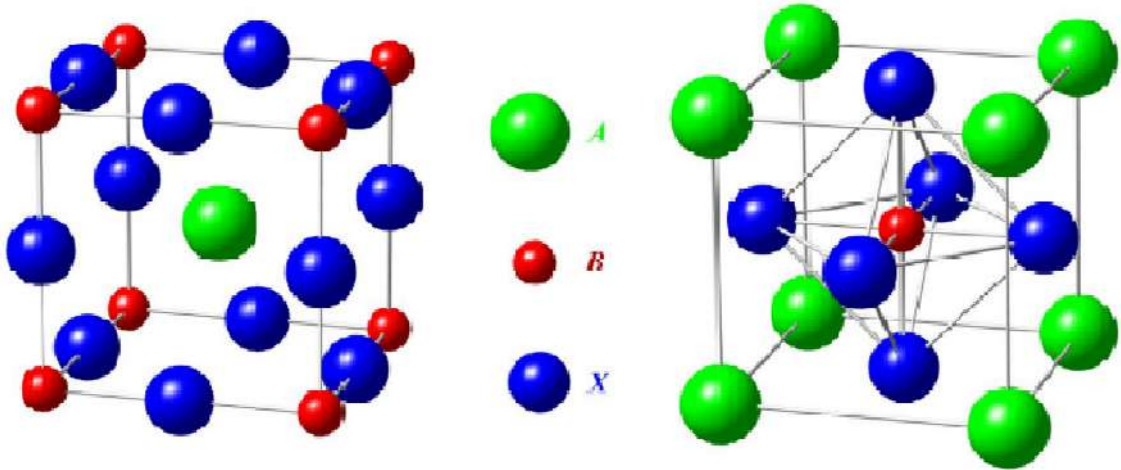


Рис. 1: Кристалічна структура типу ABX_3 ідеального кубічного перовськіту.

Оскільки нас цікавить аналіз ситуації з частковим заповненням різних кристалографічних орбіт атомами одного сорту, опишемо структуру перовськіту і в базисі $(4a \times 4a \times 4a)$ -надґратки, ввівши в розгляд цілий ряд додаткових кристалографічних орбіт. Таким чином, крім композиційної надґратки, отриманої модулюванням одноатомної ПКГ з допомогою 8 векторів модуляції [5] для $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґратки, розглянемо модульовану одноатомну ПКГ з допомогою 64 векторів модуляції в базисі $(4a \times 4a \times 4a)$ -надґратки.

Розв'язок матричного рівняння відносно $\omega^2(k)$ дозволяє визначити дисперсійні залежності фононного спектру, а врахування різних варіантів композиційного заповнення – відслідкувати за їх генезисом [6].

Дисперсійні криві фононного спектру складних кристалів структурного типу перовськіту в концепції надпросторової симетрії визначаються як розв'язки матричного рівняння при умові рівності нулеві визна-

чника виду:

$$|D_{\alpha\beta}(k+q_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (1)$$

де $D_{\alpha\beta}(k+q_i)$ - динамічні матриці одноатомного протокристалу (ПКГ), визначені у $(k+q_i)$ точках ЗБ для кристалу $BaTiO_3$: $(i=1, \dots, 8)$ - в базисі $(2a \times 2a \times 2a)$, $(i=1, \dots, 64)$ - в базисі $(4a \times 4a \times 4a)$ -надґратки, відповідно, $\rho_{(i-j)} = \rho_i(q_i, \Delta^* b_{ij}^*)$ - амплітуди масової модуляційної функції, задані для векторів модуляції $(q_i - q_j)$, $\alpha, \beta = x, y, z$, k - хвильовий вектор, q_i - вектори модуляції [7].

Динамічні матриці протокристалу $D_{\alpha\beta}(k+q_i)$ визначаються із співвідношення:

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

де α_n - силова постійна між атомом у позиції $(0,0,0)$ і n сусідом, n_α, n_β - проєкції вектора \vec{n} на осі α, β .

Розрахунок частот фононних мод можна отримати, прирівнявши до нуля визначник, записаний в дещо іншому вигляді [7]:

$$|\rho_i^{(D)}(k - q_i, \Delta^* b_{ij}^*) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (3)$$

де $\rho_j^{(D)}(k - q_i, \Delta^* b_{ij}^*) = \rho_j^{(D)}$ - амплітуди модуляційних функцій УДМ складного кристалу. Розв'язуючи систему рівнянь

$$D_{\alpha\beta}^{r_k}(k + q_i) = \sum_{j=1}^n \rho_j^{(D)}(k - q_i, \Delta^* b_{ij}^*) e^{iq_j r_k}, \quad (4)$$

відносно амплітуд модуляційних функцій $\rho_j^{(D)}$ динамічної матриці, отримуємо розв'язки у вигляді суперпозиції динамічних матриць, визначених для кожної із n позицій: для $(2a \times 2a \times 2a)$ -надструктур $n = 8$; для $(4a \times 4a \times 4a)$ -надструктур $n=64$.

Реалізація поетапного ускладнення опису реальних кристалічних структур шляхом вибору найбільш очевидних $(3+d)$ -мірних базисів дозволяє ввести $(3+d)$ -мірний надпростір, який охоплює можливість заповнення всіх позицій ПКГ структур з $(sa \times sa \times sa)$ -надгратками.

Опис кристалічних утворень кубічної сингонії з $(sa \times sa \times sa)$ -надгратками закладений в $(3+d)$ -мірних базисах [5]:

прямого:

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, 0, 0, -b/s, 0, 0); \\ a_2 &= (0, a, 0, 0, -b/s, 0); \\ a_3 &= (0, 0, a, 0, 0, -b/s); \\ a_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0); \\ a_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0); \\ a_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b) \end{aligned} \quad (5)$$

і оберненого:

$$\begin{aligned} a_1^* &= (2\pi/a, 0, 0, 0, 0, 0); \\ a_2^* &= (0, 2\pi/a, 0, 0, 0, 0); \\ a_3^* &= (0, 0, 2\pi/a, 0, 0, 0); \\ a_4^* &= (2\pi/sa, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0); \\ a_5^* &= (0, 2\pi/sa, 0, 0, 2\pi/b, 0); \\ a_6^* &= (0, 0, 2\pi/sa, 0, 0, 2\pi/b). \end{aligned} \quad (6)$$

$(3+d)$ -мірний опис кристалів BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою охоплює сукупність із восьми векторів модуляції, яка може бути розкладена за 4 зірками:

1. $(0, 0, 0)$ - розмірність один;
2. $(\pi/a, \pi/a, 0)$ - розмірність три;
3. $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ - розмірність один;
4. $(\pi/a, 0, 0)$ - розмірність три.

Вони відповідають чотирьом орбітам, які визначені радіус-векторами: $r_{Ti} = (0, 0, 0)$, $r_O = 2a(1/2, 0, 0)$, $r_{Ba} = 2a(1/2, 1/2, 1/2)$, $r_{Vac} = 2a(1/2, 1/2, 0)$.

На рис. 1 представлені дві еквівалентні установки для опису структури кристалу BaTiO_3 , які демонструють еквівалентність орбіт $r_O = 2a(1/2, 0, 0)$ і $r_{Vac} = 2a(1/2, 1/2, 0)$. Очевидно, період мультиплікації композиційної надгратки рівний 2.

При переході від структури кристалу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою до структури кристалу BaTiO_3 з $(4a \times 4a \times 4a)$ -надграткою (рис. 2) об'єм прямої гратки збільшується у 8 разів, а об'єм зони Бриллюена, відповідно, зменшується у 8 разів (рис. 3).

Виходячи з базису ПКГ повна сукупність 64 комбінацій векторів модуляції може бути розкладена за 10 зірками [7]:

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

УДК 548.3; 534.01; 539.123
PACS 63.20-e; 77.84-s; 74.25 Kc
DOI 10.24144/2415-8038.2020.48.14-22

І.М. Шкирта¹, А.Ф. Катаниця², Я.В. Пожо², І.І. Небола², І.І. Марьян²

¹Мукачівський державний університет, 89600, Мукачево, вул. Ужгородська, 26, Україна, e-mail: I.Shkyrta@mail.msu.edu.ua

²Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна, e-mail: ivan.nebola@uzhnu.edu.ua

МОДЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ ДИСПЕРСІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ СТРУКТУР ТИПУ BaTiO₃ З ЧАСТКОВОЮ ЗАСЕЛЕНІСТЮ РІЗНИХ КРИСТАЛОГРАФІЧНИХ ПОЗИЦІЙ

Представлено результати модельних досліджень фононного спектру кристалу BaTiO₃. Побудовані (3+3)-мірні конструкції опису кристалічної структури перовськіту в метриці (2a×2a×2a) та (4a×4a×4a)-надґратки. Показана еквівалентність розрахунків дисперсійних залежностей фононного спектру в моделях різної метрики. Проаналізована можливість розрахунку фононних дисперсійних кривих вказаних конструкцій з частковою заселеністю кристалографічних позицій.

Ключові слова: перовськіти, кристалічна структура, протокристал, фононний спектр, Maple, заселеність кристалографічних позицій.

Вступ

Послідовне включення в симетрійний опис додаткових фізичних параметрів (кольору, фази, знаку заряду, спіну тощо) привело до створення теорії кольорової симетрії [1] та концепції надпросторової симетрії [2]. Серед різновидів узагальненої симетрії концепція надпросторової симетрії є досить зручною і наглядною при побудові (3+d)-мірних моделей опису структури складних кристалів та систем, об'єднаних єдиною метрикою і масштабом функції носія протокристалу [3]. Формування (3+d)-мірної метрики протокристалу базується на його вищій симетрії та пов'язане з додатковим d-мірним простором, що дозволяє проводити опис реальних об'єктів (кристалів та систем) як природних (sa×sa×sa)-надґраток.

Методика розрахунку

Композиційні особливості реалізації складних кристалів та систем за механізмом заповнення атомами різного сорту та вакансіями, трансляційно еквівалентних позицій, заданих базисом протокристалу, охоплюються концепцією надпросторової симетрії. При цьому можуть бути враховані різні комбінації базисів протокристалу та реального фізичного об'єкта разом з усіма можливими варіантами композиційного заповнення позицій. Використання повної сукупності векторів модуляції дозволяє визначити амплітуди масових модуляційних функцій і на їх основі згенерувати узагальнену динамічну матрицю (УДМ) сімейства складних кристалів у вигляді суперпозиції динамічних матриць протокристалу, визначених у різних точках зони Бриллюена (ЗБ), пов'язаних векторами модуляції, та матриці масового збудження, що описується амплітудами масових модуляційних функцій.

Цілий ряд сімейств кристалічних структур характеризується поєднанням декількох кристалографічних орбіт з частковим заповненням їх атомами одного сорту. Як приклад, сімейство аргіродиту [4]. Розглянемо вказану ситуацію, виходячи з більш простої моделі. Виберемо для аналізу модель кристалі-

чних структур сімейства перовськіту (рис. 1) для якої властиве еквідистантне розміщення різносортих атомів. В концепції надпросторової симетрії клас перовськіту може бути розглянутий як природна $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґратка [5].

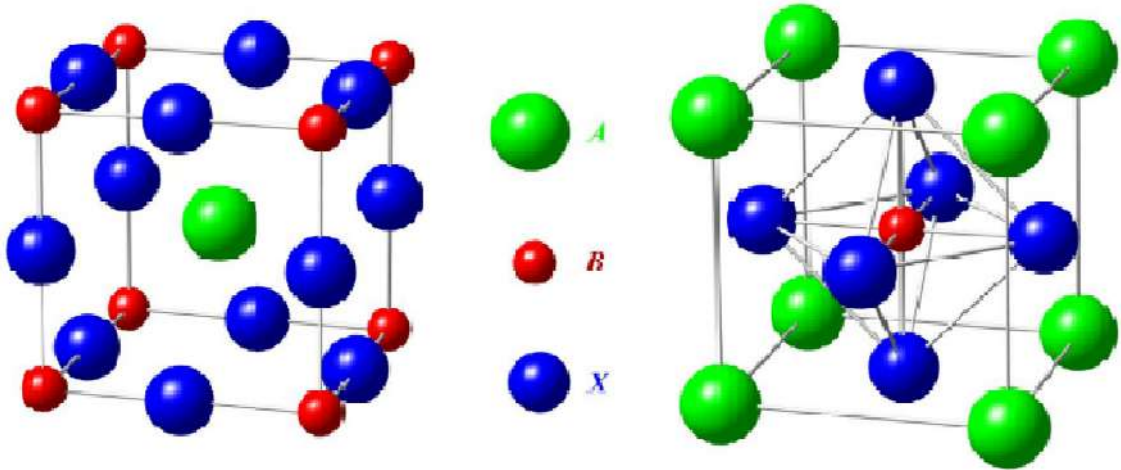


Рис. 1: Кристалічна структура типу ABX_3 ідеального кубічного перовськіту.

Оскільки нас цікавить аналіз ситуації з частковим заповненням різних кристалографічних орбіт атомами одного сорту, опишемо структуру перовськіту і в базисі $(4a \times 4a \times 4a)$ -надґратки, ввівши в розгляд цілий ряд додаткових кристалографічних орбіт. Таким чином, крім композиційної надґратки, отриманої модулюванням одноатомної ПКГ з допомогою 8 векторів модуляції [5] для $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґратки, розглянемо модульовану одноатомну ПКГ з допомогою 64 векторів модуляції в базисі $(4a \times 4a \times 4a)$ -надґратки.

Розв'язок матричного рівняння відносно $\omega^2(k)$ дозволяє визначити дисперсійні залежності фононного спектру, а врахування різних варіантів композиційного заповнення – відслідкувати за їх генезисом [6].

Дисперсійні криві фононного спектру складних кристалів структурного типу перовськіту в концепції надпросторової симетрії визначаються як розв'язки матричного рівняння при умові рівності нулеві визна-

чника виду:

$$|D_{\alpha\beta}(k+q_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (1)$$

де $D_{\alpha\beta}(k+q_i)$ - динамічні матриці одноатомного протокристалу (ПКГ), визначені у $(k+q_i)$ точках ЗБ для кристалу $BaTiO_3$: $(i=1, \dots, 8)$ - в базисі $(2a \times 2a \times 2a)$, $(i=1, \dots, 64)$ - в базисі $(4a \times 4a \times 4a)$ -надґратки, відповідно, $\rho_{(i-j)} = \rho_i(q_i, \Delta^* b_{ij}^*)$ - амплітуди масової модуляційної функції, задані для векторів модуляції $(q_i - q_j)$, $\alpha, \beta = x, y, z$, k - хвильовий вектор, q_i - вектори модуляції [7].

Динамічні матриці протокристалу $D_{\alpha\beta}(k+q_i)$ визначаються із співвідношення:

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

де α_n - силова постійна між атомом у позиції $(0,0,0)$ і n сусідом, n_α, n_β - проєкції вектора \vec{n} на осі α, β .

Розрахунок частот фононних мод можна отримати, прирівнявши до нуля визначник, записаний в дещо іншому вигляді [7]:

$$|\rho_i^{(D)}(k - q_i, \Delta^* b_{ij}^*) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (3)$$

де $\rho_j^{(D)}(k - q_i, \Delta^* b_{ij}^*) = \rho_j^{(D)}$ - амплітуди модуляційних функцій УДМ складного кристалу. Розв'язуючи систему рівнянь

$$D_{\alpha\beta}^{r_k}(k + q_i) = \sum_{j=1}^n \rho_j^{(D)}(k - q_i, \Delta^* b_{ij}^*) e^{iq_j r_k}, \quad (4)$$

відносно амплітуд модуляційних функцій $\rho_j^{(D)}$ динамічної матриці, отримуємо розв'язки у вигляді суперпозиції динамічних матриць, визначених для кожної із n позицій: для $(2a \times 2a \times 2a)$ -надструктур $n = 8$; для $(4a \times 4a \times 4a)$ -надструктур $n=64$.

Реалізація поетапного ускладнення опису реальних кристалічних структур шляхом вибору найбільш очевидних $(3+d)$ -мірних базисів дозволяє ввести $(3+d)$ -мірний надпростір, який охоплює можливість заповнення всіх позицій ПКГ структур з $(sa \times sa \times sa)$ -надгратками.

Опис кристалічних утворень кубічної сингонії з $(sa \times sa \times sa)$ -надгратками закладений в $(3+d)$ -мірних базисах [5]:

прямого:

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, 0, 0, -b/s, 0, 0); \\ a_2 &= (0, a, 0, 0, -b/s, 0); \\ a_3 &= (0, 0, a, 0, 0, -b/s); \\ a_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0); \\ a_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0); \\ a_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b) \end{aligned} \quad (5)$$

і оберненого:

$$\begin{aligned} a_1^* &= (2\pi/a, 0, 0, 0, 0, 0); \\ a_2^* &= (0, 2\pi/a, 0, 0, 0, 0); \\ a_3^* &= (0, 0, 2\pi/a, 0, 0, 0); \\ a_4^* &= (2\pi/sa, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0); \\ a_5^* &= (0, 2\pi/sa, 0, 0, 2\pi/b, 0); \\ a_6^* &= (0, 0, 2\pi/sa, 0, 0, 2\pi/b). \end{aligned} \quad (6)$$

$(3+d)$ -мірний опис кристалів BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою охоплює сукупність із восьми векторів модуляції, яка може бути розкладена за 4 зірками:

1. $(0, 0, 0)$ - розмірність один;
2. $(\pi/a, \pi/a, 0)$ - розмірність три;
3. $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ - розмірність один;
4. $(\pi/a, 0, 0)$ - розмірність три.

Вони відповідають чотирьом орбітам, які визначені радіус-векторами: $r_{Ti} = (0, 0, 0)$, $r_O = 2a(1/2, 0, 0)$, $r_{Ba} = 2a(1/2, 1/2, 1/2)$, $r_{Vac} = 2a(1/2, 1/2, 0)$.

На рис. 1 представлені дві еквівалентні установки для опису структури кристалу BaTiO_3 , які демонструють еквівалентність орбіт $r_O = 2a(1/2, 0, 0)$ і $r_{Vac} = 2a(1/2, 1/2, 0)$. Очевидно, період мультиплікації композиційної надгратки рівний 2.

При переході від структури кристалу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою до структури кристалу BaTiO_3 з $(4a \times 4a \times 4a)$ -надграткою (рис. 2) об'єм прямої гратки збільшується у 8 разів, а об'єм зони Бриллюена, відповідно, зменшується у 8 разів (рис. 3).

Виходячи з базису ПКГ повна сукупність 64 комбінацій векторів модуляції може бути розкладена за 10 зірками [7]:

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

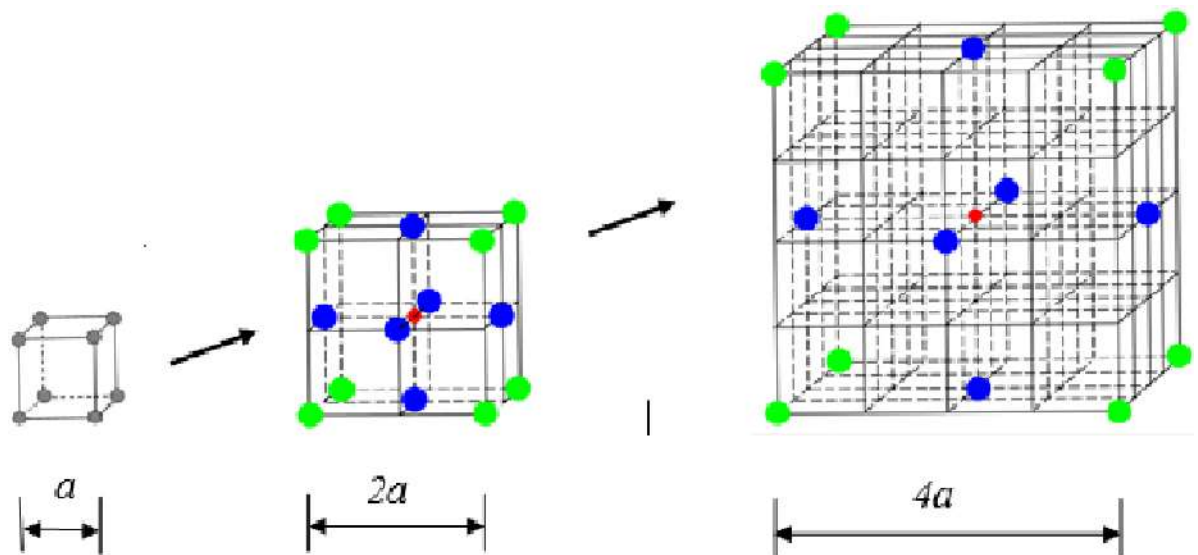


Рис. 2: Структура кристалу BaTiO_3 : а) з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою; б) з $(4a \times 4a \times 4a)$ -надграткою.

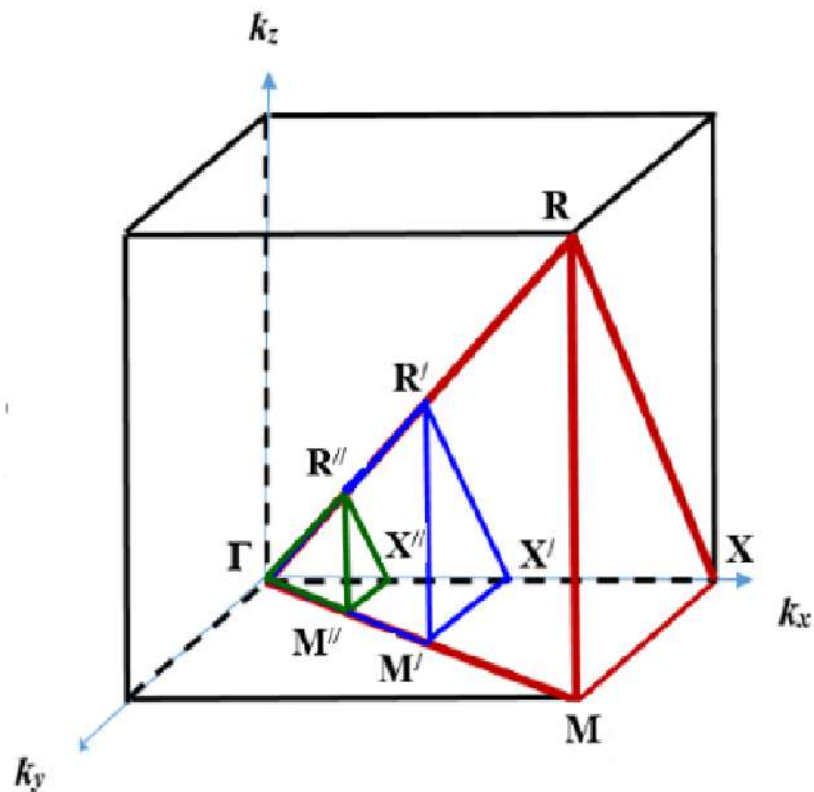


Рис. 3: Трансформація ЗБ ПКГ з періодом a (червоні лінії) при переході до $(2a \times 2a \times 2a)$ -надгратки (сині лінії), до $(4a \times 4a \times 4a)$ -надгратки (зелені лінії)

Розрахунок фононних спектрів проводиться у програмному середовищі Maple. На рис. 4 наведено розрахований модельний фононний спектр кристалу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою у наближенні екви-

дистантного силового поля вздовж ліній X- Γ -M-R- Γ із врахуванням взаємодії в межах шести перших координаційних груп для ідеальної структури.

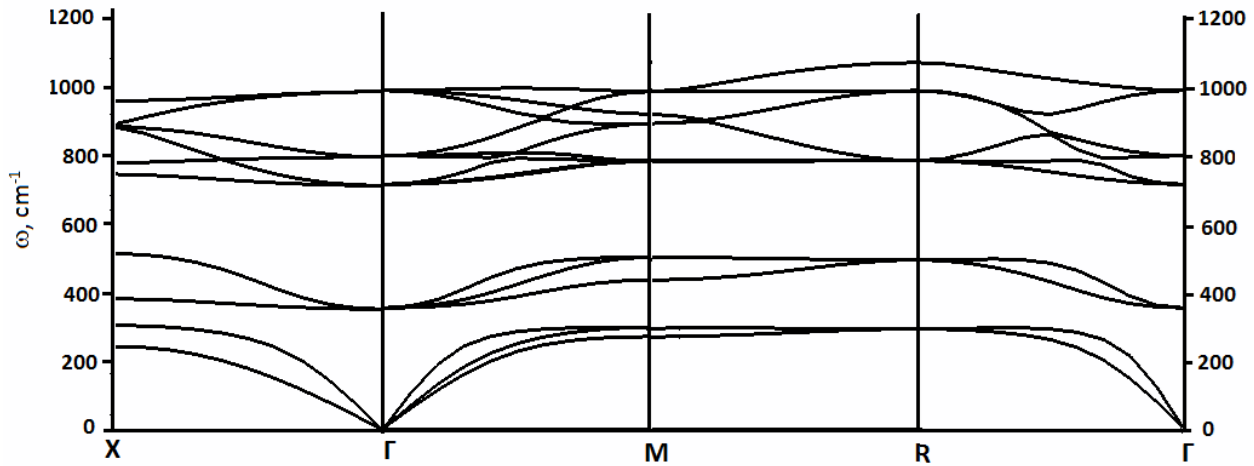


Рис. 4: Фононий спектр кристалу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґраткою (ідеальна структура) ($\alpha_1 = 220(\text{Н/м})$, $\alpha_2 = 110.5(\text{Н/м})$, $\alpha_3 = 10(\text{Н/м})$, $\alpha_4 = 5(\text{Н/м})$, $\alpha_5 = 3.5(\text{Н/м})$, $\alpha_6 = 2(\text{Н/м})$).

На рис. 5 представлено модельний фононий спектр кристалу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґраткою для випадку кон-струкції з двома частково заповненими екві-валентними орбітами $(0, a, 0)$ та $(a, 0, a)$ атомами кисню.

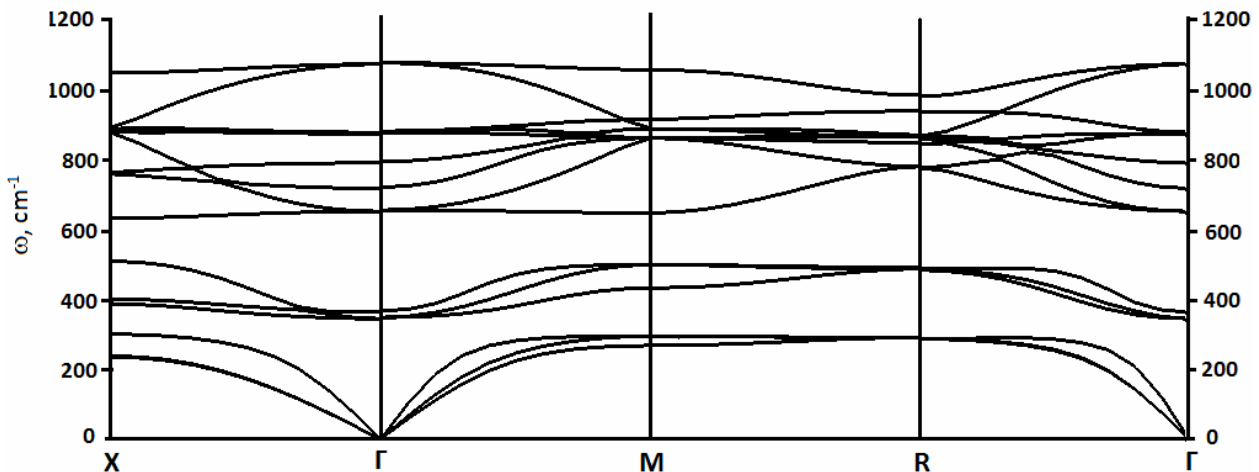


Рис. 5: Модельний фононий спектр кристалу BaTiO_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґраткою (випадок конструкції з двома частково заповненими орбітами атомами кисню).

На рис. 6 зображено зміну дисперсійних залежностей в напрямку Γ -R ЗБ в $(4a \times 4a \times 4a)$ метриці при заселеності атомами кисню орбіти $(2a, 2a, 0)$ (ідеальна структура) (а), частковій заселеності орбіт (два атоми локалізовані в трикратній орбіті $(2a, 2a, 0)$, а один в шестикратній $(2a, 2a, a)$ орбіті) (б) і (два атоми локалізовані в трикратній орбіті $(2a, 2a, 0)$, а один в дванадцятикратній $(2a, a, 0)$ орбіті) (в).

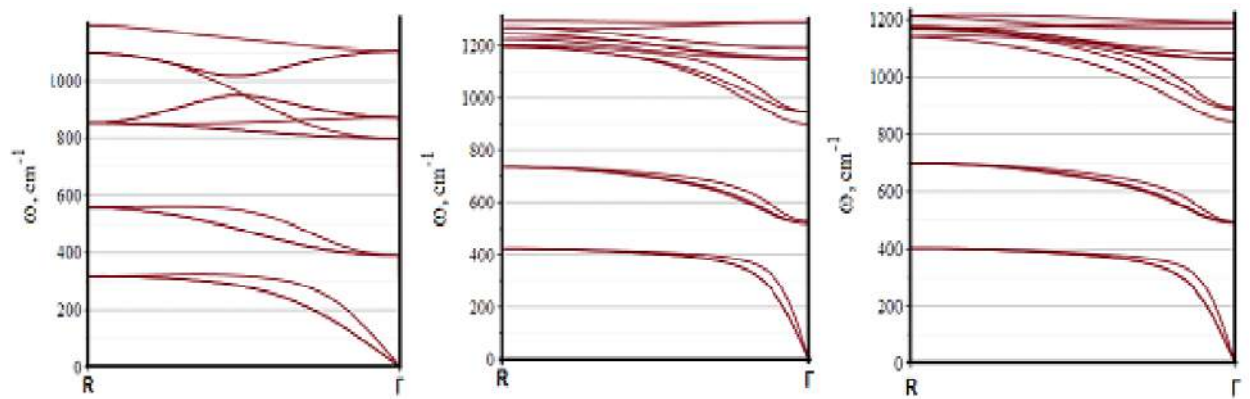


Рис. 6: Дисперсійні залежності фононного спектру кристалу BaTiO_3 в метриці $(4a \times 4a \times 4a)$ а) ідеальна структура; б) локалізація одного атома кисню в $(2a, 2a, a)$ орбіті; в) локалізація одного атома кисню в $(2a, a, 0)$ орбіті.

В табл. 1, 2, 3 наведені координати віддалей для різних конструкцій структури зайнятих позицій в $(4a \times 4a \times 4a)$ -надгратці і кристалу BaTiO_3 . значення модельних силових постійних на

Табл. 1: Координати зайнятих позицій в $(4a \times 4a \times 4a)$ -надгратці та значення модельних силових постійних на віддалях для ідеальної структури кристалу BaTiO_3

Ідеальна структура	Зв'язок: (позиція 1) - (позиція 2)	Значення силової постійної α_i (Н/м)
Ba(0,0,0)	(0,0,0) - (2a,0,0)	$\alpha_4 = 220$ (Н/м)
O(2a,0,0)	(0,0,0) - (2a,2a,0)	$\alpha_8 = 110$ (Н/м)
O(0,2a,0)	(0,0,0) - (2a,2a,2a)	$\alpha_{12} = 10$ (Н/м)
O(0,0,2a)		
Ti(2a,2a,2a)		

Табл. 2: Координати зайнятих позицій в $(4a \times 4a \times 4a)$ -надгратці та значення модельних силових постійних на віддалях для структури кристалу BaTiO_3 (конструкція 1)

Конструкція 1	Зв'язок: (позиція 1) - (позиція 2)	Значення силової постійної α_i (Н/м)
Ba(0,0,0)	(0,0,0) - (a,0,0)	$\alpha_1 = 70$ (Н/м)
O(2a,0,2a)	(0,0,0) - (2a,0,0)	$\alpha_4 = 220$ (Н/м)
O(0,2a,2a)	(0,0,0) - (2a,a,0)	$\alpha_5 = 100$ (Н/м)
O(2a,2a,a)	(0,0,0) - (2a,2a,0)	$\alpha_8 = 10$ (Н/м)
Ti(2a,2a,2a)	(0,0,0) - (2a,2a,a)	$\alpha_9 = 4$ (Н/м)
	(0,0,0) - (2a,2a,2a)	$\alpha_{12} = 10$ (Н/м)

Табл. 3: Координати зайнятих позицій в $(4a \times 4a \times 4a)$ -надгратці та значення модельних силових постійних на віддалях для структури кристалу BaTiO_3 (конструкція 2)

Конструкція 2	Зв'язок: (позиція 1) - (позиція 2)	Значення силової постійної α_i (Н/м)
Ba(0,0,0)	(0,0,0) - (2a,0,0)	$\alpha_4 = 220$ (Н/м)
O(2a,a,0)	(0,0,0) - (2a,a,0)	$\alpha_5 = 100$ (Н/м)
O(2a,0,2a)	(0,0,0) - (2a,2a,0)	$\alpha_8 = 10$ (Н/м)
O(0,2a,2a)	(0,0,0) - (2a,2a,a)	$\alpha_9 = 4$ (Н/м)
Ti(2a,2a,2a)		

Висновки

Проведені дослідження продемонстрували незначну перебудову фононного спектру кристалу BaTiO_3 при зміні заселеності між еквівалентними орбітами в $(2a \times 2a \times 2a)$ метриці і досить істотну перебудову – при зміні заселеності між орбітами різної кратності в $(4a \times 4a \times 4a)$ метриці. Відмітимо, що модельні розрахунки в $(4a \times 4a \times 4a)$ метриці пов'язані з включенням в розгляд додаткових модельних силових постійних, що зада-

ють силову взаємодію на додаткових відстанях. У випадку $(2a \times 2a \times 2a)$ метрики додаткові силові постійні не виникають, оскільки всі вони включені в розгляд ідеальної структури. Цікавим, при цьому, є майже відсутній вплив на реалізацію низькочастотної ділянки спектру в $(4a \times 4a \times 4a)$ метриці і істотна перебудова високочастотних віток фононного спектру. Поряд з цим, моделювання в $(4a \times 4a \times 4a)$ метриці пов'язане істотно меншою величиною віддалі “перескоку” атомів кисню між розглядуваними орбітами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Копцик В.А. Теоретико-групповые методы в физике реальных кристаллов и теории фазовых переходов / В. А. Копцик // Теоретико-групповые методы в физике.: Труды международного семинара. – М.: Наука. - 1980. – С. 368–381.
- [2] Janssen T. On the lattice dynamics of incommensurate crystal phases/ T. Janssen. // [J. Phys. C: Solid State Phys.](#) – 1979. – V. 12, No. 24. – P. 5381– 5392.
- [3] Шкирта І.М. Аналіз перетворень структури та фононних спектрів в кристалічних утвореннях з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою при трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза / І.М. Шкирта, І.І. Небола. // [Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика.](#) - 2009. – № 25. – С. 31– 38.
- [4] Небола І. І. Фононні спектри сімейства аргіродитів / І.І. Небола, А.Я. Штейфан, А.Ф. Катаниця, І.П. Студеняк // [Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика.](#) - 2017. - №42. – С. 47– 53.
- [5] Небола И.И. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с $(sa \times sa \times sa)$ -сверхрешеткой / И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, В.Я. Киндрат // [Физ. тверд. тела.](#) – 1993. – Т.35, № 7. – С. 1852 – 1866.
- [6] Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм. – М.: Наука. - 1978. – 616 С.
- [7] Шкирта І. М. [Дослідження дисперсійних залежностей фононного спектру складних кубічних кристалів в концепції надпросторової симетрії](#) : дис. канд.: 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків/ Шкирта Ігор Миколайович – Ужгород, 2019. – 200 с.

Стаття надійшла до редакції 20.07.2020

И.Н. Шкирта¹, А.Ф. Катаница², Я.В. Пожо², И.И. Небола², И.И. Марьян²

¹Мукачевский государственный университет, 89600, Мукачево, ул. Ужгородская, 26, Украина,
e-mail: I.Shkyrta@mail.msu.edu.ua

²Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина,
e-mail: ivan.nebola@uzhnu.edu.ua

МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ДИСПЕРСИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СТРУКТУР ТИПА BaTiO₃ С ЧАСТИЧНОЙ ЗАСЕЛЕННОСТЬЮ РАЗНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЙ

Представлены результаты модельных исследований фононного спектра кристалла BaTiO₃. Построены (3+3)-мерные конструкции описания кристаллической структуры перовскита в метрике (2a×2a×2a) и (4a×4a×4a) сверхрешетки. Показана эквивалентность расчетов дисперсионных зависимостей фононного спектра в моделях различной метрики. Проанализирована возможность расчета фононных дисперсионных кривых указанных конструкций с частичной заселенностью кристаллографических позиций.

Ключевые слова: перовскиты, кристаллическая структура, протокристалл, фононный спектр, Maple, заселенность кристаллографических позиций.

I.M. Shkyrta¹, A.F. Katanytsia², Ya.V. Pozho², I.I. Nebola², I.I. Marian²

¹Mukachevo State University, 26, Uzhgorodska str., 89600, Mukachevo, Ukraine,
e-mail: I.Shkyrta@mail.msu.edu.ua

²Uzhgorod National University, 54, Voloshina str., 88000, Uzhgorod, Ukraine,
e-mail: ivan.nebola@uzhnu.edu.ua

MODEL CALCULATIONS OF DISPERSION DEPENDENCIES OF STRUCTURES OF TYPE BaTiO₃ WITH PARTIAL POPULATION OF DIFFERENT CRYSTALLOGRAPHIC POSITIONS

Purpose. The results of model studies of the phonon spectrum of the crystalline structure of the BaTiO₃ type are presented. (3+3)-dimensional structures for describing the crystal structure of the perovskite in (2a×2a×2a) a metric and (4a×4a×4a) a superlattice are constructed. The equivalence of the calculations of the dispersion dependences of the phonon spectrum in models of different metrics is shown. The possibility of calculating the phonon dispersion curves of these structures with partial population of crystallographic positions is analysed.

The main goal of the present work was to develop (within the superspace symmetry concept) the program suitable for theoretical calculation of the phonon spectra for BaTiO₃ perovskite and to conduct the relevant calculations.

Methods. In the present study, the crystal structure of BaTiO₃ perovskite have been analysed and described by using the superspace symmetry concept.

Results. The program operating under the Maple environment and suitable for theoretically calculating the phonon spectra of the BaTiO₃ perovskite crystals has been developed. The eigenvalues of the generalized dynamic matrix

have been found, and the dispersion dependencies have been built for the directions X- Γ -M-R- Γ of the Brillouin zone. **Conclusions.** Model calculations in the $(4a \times 4a \times 4a)$ metric are related to the inclusion in the consideration of additional model power constants. Interestingly, there is almost no effect on the implementation of the low-frequency region of the spectrum in the $(4a \times 4a \times 4a)$ metric and significant restructuring of the high-frequency phonon spectrum. The simulation in the $(4a \times 4a \times 4a)$ metric is due to the significantly smaller distance of the "jump" of oxygen atoms between the considered orbits.

Keywords: perovskite, crystal structure, protocystal, phonon spectrum, Maple, population of crystallographic positions.

REFERENCES

- [1] Koptsik, V.A., (1980), "Group theoretical methods in the physics of real crystals and the theory of phase transitions" ["Hrupovi teoretychni metody z fizyky real'nykh krystaliv ta teoriyi fazovykh perekhodiv"], Mosc.: Nauka, pp. 368–381.
- [2] Janssen, T., (1979), "On the lattice dynamics of incommensurate crystal phases", [J. Phys. C: Solid State Phys., V. 12, No. 24, pp. 5381–5392.](#)
- [3] Shkyrta, I.M., Nebola, I.I., (2009), "Analysis of transformations of structure and phonon spectra in crystalline structures with a $(2a \times 2a \times 2a)$ -superlattice during transformation cubic phase - tetragonal phase" ["Analiz peretvoren' struktury ta fononnykh spektriv u krystalichnykh utvorenniyakh z $(2a \times 2a \times 2a)$ -nadhratkoyu pry transformatsiyi kubichna faza - tetrahonal'na faza"], [Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, No. 25, pp. 31-38.](#)
- [4] Nebola, I.I., Shtejfan, A.Ya., Kataniczya, A.F., Studenyak, I.P., (2017), "Phonon spectra of the argyrodite family" ["Fononni spektry simeystva arhirodytiv"], [Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, No. 42, pp. 47-53.](#)
- [5] Nebola, I.I., Ivanyas, A.F., Kindrat, V.YA., (1993), "Genesis of the structure and vibrational spectra of crystals with a $(sa \times sa \times sa)$ -superlattice" ["Genezis struktury i kolebatel'nykh spektrov kristallov s $(sa \times sa \times sa)$ -sverkhreshetkoy"], [Sol. St. Phys., V. 35, No. 7, pp.1852-1866.](#)
- [6] "Introduction to Semiconductor Theory" ["Vvedeniye v teoriyu poluprovodnikov"]. Pod red. A.I. Anselm. (1978), Mosc.: Nauka, 616 p.
- [7] Shkyrta, I.M., (2019), ["Studies of dispersion dependences of complex cubic crystals phonon spectrum in the concept of superspace symmetry"](#) ["Doslidzhennya dyspersiynykh zalezhnostey fononnoho spektru skladnykh kubichnykh krystaliv v kontseptsiyi nadprostorovoyi symetriyi"]: diss. cand.: 01.04.10 - Physics of semiconductors and dielectrics, Uzhgorod, 200 p.

©Ужгородський національний університет