

# АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИРОДНИХ $(2a \times 2a \times 4c)$ -НАДГРАТОК ТА ЇХ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ

І.М. Шкирта<sup>1</sup>, І.І. Небола<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Мукачівський державний університет 89600, Мукачево, вул. Ужгородська, 26  
<sup>2</sup>Ужгородський національний університет 88000, Ужгород, вул. А.Волошина, 54

В концепції надпросторової симетрії проведений детальний аналіз коливних представлень модельних перетворень структур перовскитоподібних кристалічних утворень з  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграткою з базовою структурою  $BaTiO_3$  для випадків пакетів типів А, В, С та D, а також досліджені їх особливості.

У фізиці та хімії твердого тіла і надалі залишається актуальною проблема створення композиційних матеріалів різних структурних типів з різним характером залежностей електрофізичних властивостей від зовнішніх факторів. Великий відсоток серед них займають такі, в якості вихідних профаз в яких виступають легований  $BaTiO_3$  з характерним ефектом позитивного температурного коефіцієнта опору, манганіти зі структурою перовскиту, які характеризуються ефектом гігантського магнітоопору, силікати-титанати магнію, перспективні для створення термостабільних надвисокочастотних діелектричних композитів [1] тощо. Крім того, об'єднання різноманітних властивостей в подібних матеріалах важливо, оскільки взаємний вплив компонентів здатний привести до появи нових властивостей, яких не було в їх складових компонентів. Це, в свою чергу, слугує виявленню закономірностей при можливих структурних змінах в ієрархії подібних кристалічних утворень.

Кристалічні утворення таких композиційних матеріалів можна розглядати як природні  $(sa \times sa \times s'c)$ -надгратки [2], серед яких окрему групу складають  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надгратки з базовою структурою  $BaTiO_3$ . Останні можуть бути представлені системами проростання декількох типів пакетів, наприклад, А, В, С або D (рис. 1), побудованих у вигляді сукупності  $n$  двовірних шарів ( $n = 1, 2, \dots$ ), зв'язаних

вершинами октаедрів  $BC_6$  або їх залишків (пірамід  $BC_5$ , квадратів  $BC_4$ , гантелей  $BC_2$ ) [3-5]. У пакетах типів В, С та D, які є дефектними по відношенню до пакету типу А, позиції октаедрів, які займають атоми кисню, є вакантними, а саме:  $(a, a, 2c)$  - пакети типу В,  $(a, a, 0)$  - пакети типу С та їх комбінація  $(a, a, 0), (a, a, 2c)$  - пакети типу D.

При описі  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграток з базовою структурою типу  $BaTiO_3$  виходимо із  $(3+3)$ -вимірних прямого та оберненого базисів, вибравши в якості протокристалу просту кубічну ґратку (ПКГ):

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, 0, 0, -b/2, 0, 0) & a_1^* &= (2\pi a, 0, 0, 0, 0, 0) \\ a_2 &= (0, a, 0, 0, -b/2, 0) & a_2^* &= (0, 2\pi a, 0, 0, 0, 0) \\ a_3 &= (0, 0, c, 0, 0, -b'/4) & a_3^* &= (0, 0, 2\pi c, 0, 0, 0) \\ a_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0) & a_4^* &= (\pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0) \\ a_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0) & a_5^* &= (0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0) \\ a_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b') & a_6^* &= (0, 0, \pi/2c, 0, 0, 2\pi/b') \end{aligned} \quad (1)$$

Як видно з (1), для зовнішнього (позиційного)  $V_E$  та внутрішнього (фазового)  $V_d$  підпросторів вибрано також базиси ПКГ.

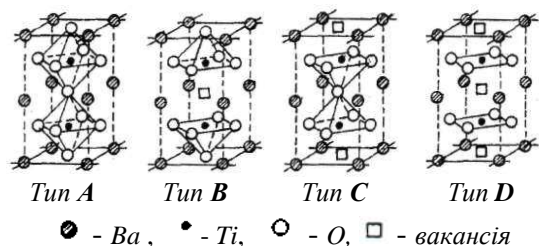


Рис. 1. Пакети природних  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграток.

Застосування концепції надпросторової симетрії дає можливість, з одного боку, досліджувати фізичні властивості модульованої надгратки в термінах базової структури, а, з іншого, дозволяє виявити приховану симетрію системи взаємодіючих атомів.

Трьохмірні компоненти векторів  $a_4^*, a_5^*, a_6^*$  (1) оберненого базису визначають елементарні вектори модуляції, а саме:

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

Виходячи з базису ПКГ, видається можливим генерувати 16 вузлів для локалізації масових характеристик мотиву природної  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надгратки, що дозволяє сформулювати модель гіпотетичної 16-атомної щільно упакованої складної гратки (просторова симетрія  $D_{4h}^1$ ) (рис. 2).

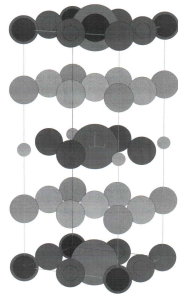


Рис. 2. Гіпотетична структура  $(2a \times 2a \times 4c)$ .

Всі 16 можливих комбінацій векторів (2) в межах об'єму зони Бриллюена (ЗБ) можна розбити на 9 зірок, з яких:

- чотири одновекторні зірки -  $(0,0,0)$ ,  $(0,0,\pi/c)$ ,  $(\pi/a,\pi/a,0)$ ,  $(\pi/a,\pi/a,\pi/c)$ ,
- чотири двовекторні зірки -  $[(\pi/a,0,0), (0,\pi/a,0)]$ ;  $[(\pi/a,0,\pi/c), (0,\pi/a,\pi/c)]$ ;  $[(0,0,\pi/2c), (0,0,\bar{\pi}/2c)]$ ;  $[(\pi/a,\pi/a,\pi/2c), (\pi/a,\pi/a,\bar{\pi}/2c)]$ ,
- та одну чотирьохвекторну зірку  $[(\pi/a,0,\pi/2c), (0,\pi/a,\pi/2c), (\pi/a,0,\bar{\pi}/2c), (0,\pi/a,\bar{\pi}/2c)]$ .

16 вузлів розподіляються по 9 орбітах із породжуючими позиціями  $(0,0,0)$ ,  $(a,0,0)$ ,  $(0,0,c)$ ,  $(a,a,0)$ ,  $(a,0,c)$ ,  $(a,a,c)$ ,  $(0,0,2c)$ ,  $(a,0,2c)$ ,  $(a,a,2c)$ ,  $(a,0,3c)$  та  $(a,a,3c)$ . В оберненому просторі формально це призводить до розпадання зірок на дві по відношенню до структури  $BaTiO_3$ , наприклад, зірки  $\{q_{100}\}$  - на одновекторну  $\{q_{001}\}$  та двохвекторну зірку  $\{q_{100}\}$ , відповідно.

Незалежний масовий стан у кожному вузлі описує система 16 рівнянь відносно амплітуд масових модуляційних функцій  $\rho(q_j) = \rho_j$  ( $j = 1, \dots, 16$ ) [2] виду:

$$M(r_k) = \sum_{j=1}^{16} \rho(q_j) \exp\{iq_j r_k\}, \quad (3)$$

де  $M(r_k)$  - маса атомів у позиціях  $r_k$ ;  $q_j$  - вектори модуляції ( $j, k = 1, 16$ ).

Розв'язок системи (3) дозволяє описувати природні  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надгратки з узагальненою структурною формулою:  $ABCD(EFGH)_2 I_4$ .

Відмітимо, що значення  $\rho(q_j)$  однакове для векторів однієї зірки.

В надпросторовому підході [1, 5], традиційно, квадрати фононних частот є розв'язками секулярного рівняння:

$$|D^{sp}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k})M| = 0, \quad (4)$$

де  $M$  - матриця оператора дефекту мас [2], а  $D^{sp}(\mathbf{k})$  - узагальнена динамічна матриця, побудована із динамічних матриць одноатомної базової структури, визначених у точках  $(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$  ЗБ.

В запропонованому підході вперше детально проведені дослідження симетрії коливних зображень та особливостей дисперсійних кривих природних перовскито-подібних  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграток для центру ЗБ, для граничних точок ЗБ та ліній симетрії.

Одержані розклади для векторів  $\vec{k}_i$  (для напрямків Г-Z, Г-M та Г-X) та повні коливні зображення для тетрагональних структур з просторовою групою  $D_{4h}^1$ .

Суть методу класифікації коливних мод полягає в знаходженні повного коливного зображення з послідовним його розкладом за незвідними зображеннями фактор-групи кристалу.

Для отримання розкладу повного коливного зображення за незвідними зображеннями в надпросторовому підході достатньо знати характери, які визначаються наступним чином:

$$\chi(g_3, g_d) = \frac{1}{p} \chi(R_3) \sum_{\substack{j, j'=j \\ R_d b^*=b^*}} \exp\{i(k - \Delta^* b^*)u(j)\},$$

(5)

де  $p$  – число векторів модуляції,  $(g_3, g_d)$  – просторові елементи,  $(R_3, R_d)$  – точкові елементи,  $\Delta^* b^* = q$ ,  $b^*$  – обернений базовий вектор фазового простору,  $u(j)$  служить для узгодження трансляційних та точкових операцій симетрії при їх дії на модуляційні функції [7].

Таблиця 1

Напрямок  $\Gamma \xrightarrow{A} Z$

Позиції атомів	Вектори $\vec{k}_i$					
	$\vec{k}_{17}$		$\vec{k}_{13}$		$\vec{k}_{19}$	
		По орбіті		По орбіті		По орбіті
$Va(0,0,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$O_1(a,a,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$O_2(a,0,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 2\tau_9 + 2\tau_{10}$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$	$2\tau_1 + 2\tau_3 + 4\tau_5$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 2\tau_9 + 2\tau_{10}$
$O_3(0,a,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_5(a,0,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_6(0,a,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 + \frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_4(a,a,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$Sr(0,0,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_1 + \tau_5$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$Ti(a,a,c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_5$	$2\tau_1 + 2\tau_3$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$
$Ti(a,a,3c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \tau_5$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	

Таблиця 2

Напрямок  $\Gamma \xrightarrow{\Sigma} M$

Позиції атомів	Вектори $\vec{k}_i$					
	$\vec{k}_{17}$		$\vec{k}_8$		$\vec{k}_{18}$	
		По орбіті		По орбіті		По орбіті
$Va(0,0,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$

$O_1(a,a,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$O_2(a,0,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_5 +$ $+\tau_8 + 2\tau_9 + 2\tau_{10}$	$\frac{3}{4}\tau_1 + \frac{3}{4}\tau_2 +$ $+\frac{3}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$	$3\tau_1 + 3\tau_2 +$ $+3\tau_3 + 3\tau_4$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_5 +$ $+\tau_8 + 2\tau_9 + 2\tau_{10}$
$O_3(0,a,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{3}{4}\tau_1 + \frac{3}{4}\tau_2 +$ $+\frac{3}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_5(a,0,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{3}{4}\tau_1 + \frac{3}{4}\tau_2 +$ $+\frac{3}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_6(0,a,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\frac{3}{4}\tau_1 + \frac{3}{4}\tau_2 +$ $+\frac{3}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_4(a,a,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$Sr(0,0,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$Ti(a,a,c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 +$ $+\frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+\frac{1}{2}\tau_3 + \tau_4$	$2\tau_1 + \tau_2 +$ $+\tau_3 + 2\tau_4$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 +$ $+\frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$
$Ti(a,a,3c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 +$ $+\frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+\frac{1}{2}\tau_3 + \tau_4$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 +$ $+\frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	

Таблиця 3

Напрямок  $\Gamma \xrightarrow{\Delta} X$

Позиції атомів	Вектори $\vec{k}_i$					
	$\vec{k}_{17}$		$\vec{k}_{10}$		$\vec{k}_{15}$	
		По орбіті		По орбіті		По орбіті
$Ba(0,0,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$
$O_1(a,a,0)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$
$O_2(a,0,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_5 +$ $+\tau_8 + 2\tau_9 + 2\tau_{10}$	$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$	$4\tau_1 + 2\tau_2 +$ $+4\tau_3 + 2\tau_4$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_5 +$ $+\tau_8 + 2\tau_9 + 2\tau_{10}$
$O_3(0,a,c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_5(a,0,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_6(0,a,3c)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 +$ $+\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$		$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5 +$ $+\frac{1}{4}\tau_8 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	
$O_4(a,a,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$
$Sr(0,0,2c)$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$

$Ti(a,a,c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$	$2\tau_1 + \tau_2 + 2\tau_3 + \tau_4$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_9 + \tau_{10}$
$Ti(a,a,3c)$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$		$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$		$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{2}\tau_9 + \frac{1}{2}\tau_{10}$	

Неважно бачити, що повні коливні зображення для природних  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграток мають, відповідно, види:

— для пакету типу *A*:

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

— для пакету типу *B* або *C*:

$$2\tau_1 + 5\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 3\tau_9 + 6\tau_{10}, \quad (7)$$

— для пакету *D*:

$$2\tau_1 + 4\tau_4 + \tau_5 + \tau_8 + 3\tau_9 + 5\tau_{10}. \quad (8)$$

Проведено детальний теоретико-груповий аналіз для тетрагональних кристалічних утворень з  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграткою на прикладі моделі структури типу  $BaSrTi_2O_6$ , яка є прикладом пакету типу *A*.

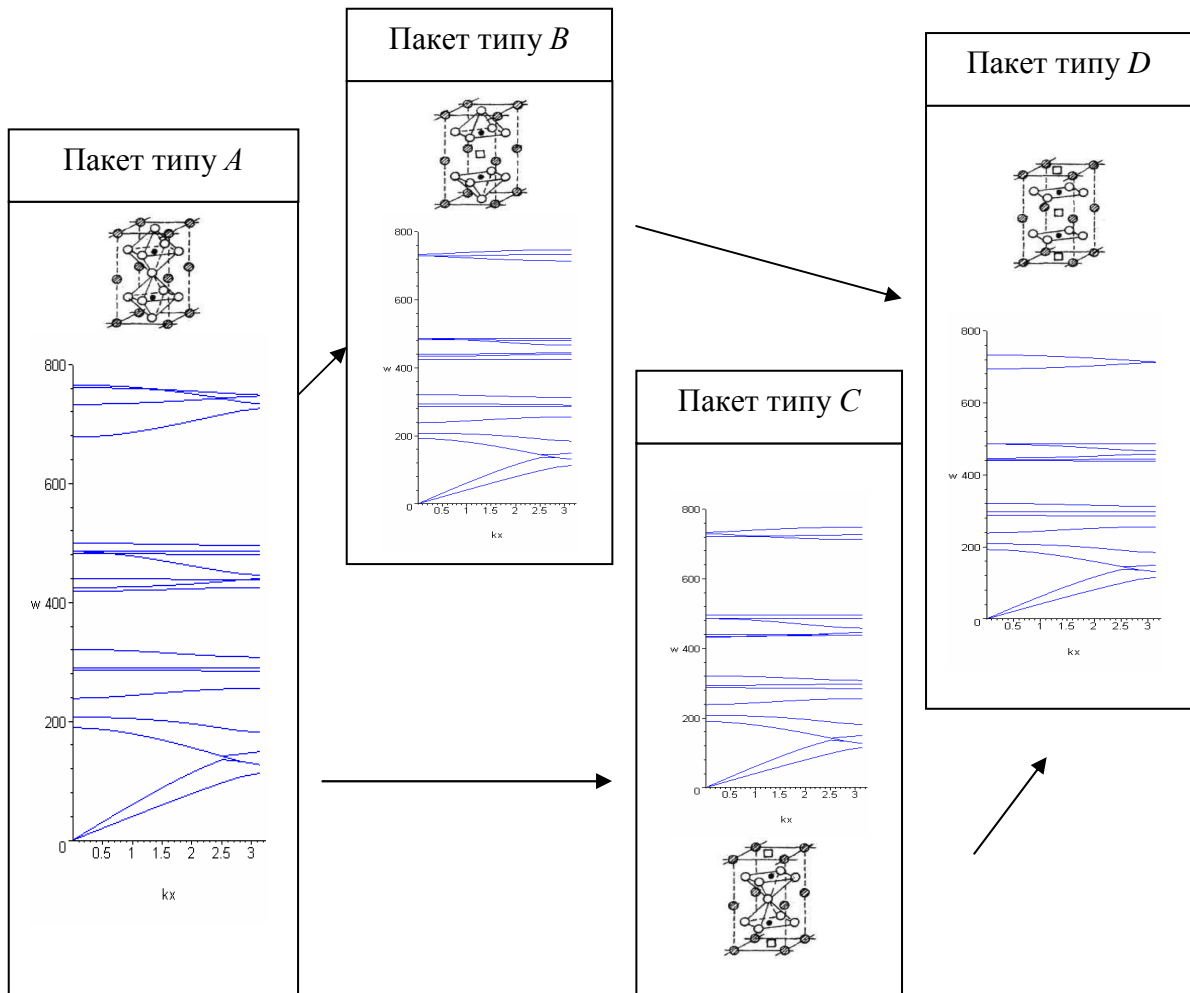


Рис. 3. Генезис фононного спектру пакетів природних перовскитоподібних  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграток для  $\Gamma - Z$  напрямку зони Бриллюєна вздовж лінії симетрії  $\Lambda$ .

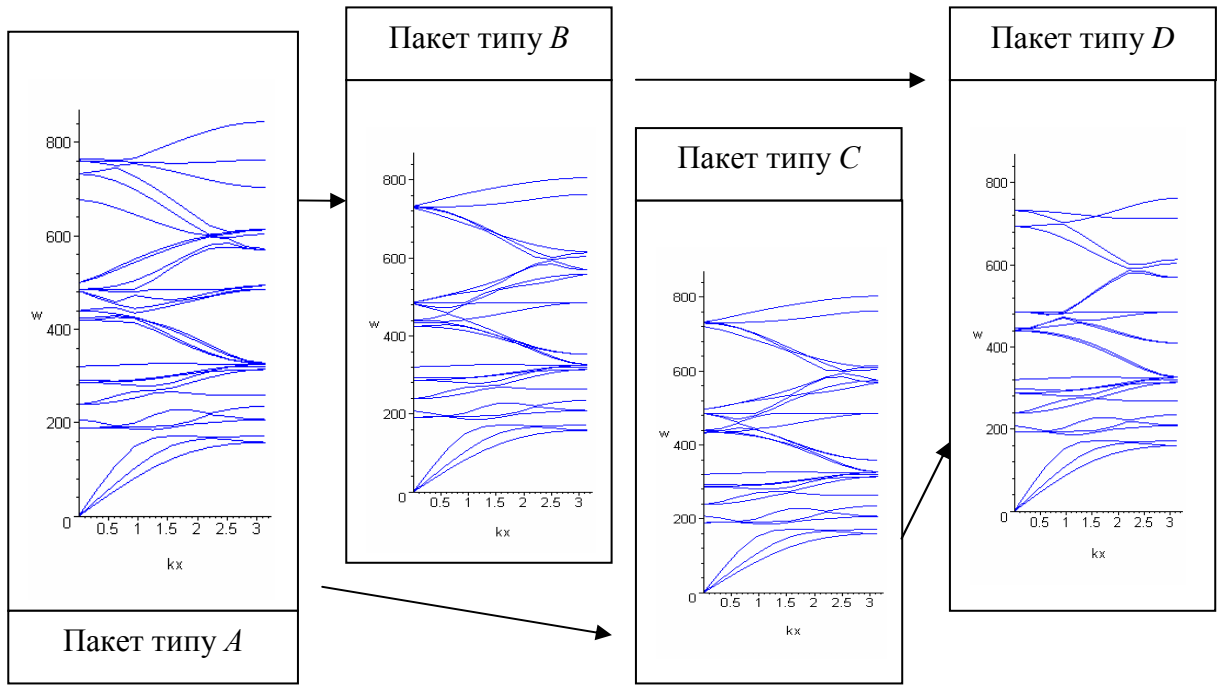


Рис. 4. Генезис фононного спектру пакетів природних перовскитоподібних  $(2a \times 2a \times 4c)$  - надграток для  $\Gamma - M$  напрямку зони Бриллюена вздовж лінії симетрії  $\Sigma$ .

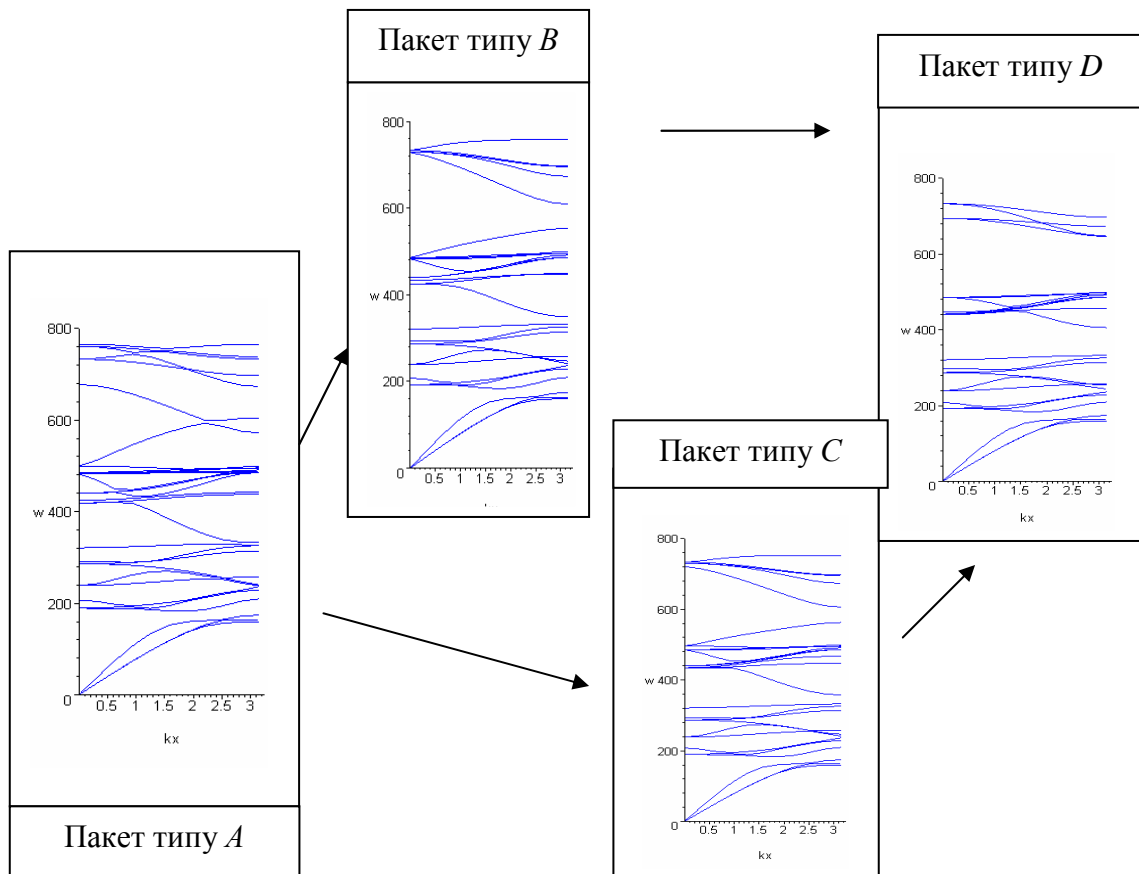


Рис. 5. Генезис фононного спектру пакетів природних перовскитоподібних  $(2a \times 2a \times 4c)$  - надграток для  $\Gamma - X$  напрямку зони Бриллюена вздовж лінії симетрії  $\Delta$ .

Зауважимо, що перша ЗБ має форму прямокутного паралелепіпеда (рис. 6) з

особливими точками  $\Gamma(0,0,0)$ ,  $Z(0,0,\pi/2c)$ ,  $M(\pi/a, \pi/a, 0)$ ,  $X(\pi/a, 0, 0)$ .

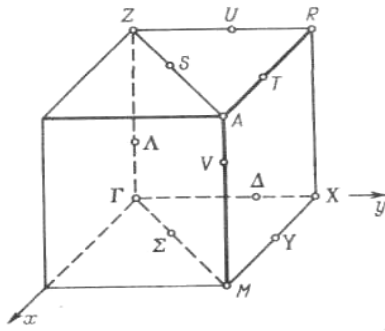


Рис. 6. ЗБ тетрагональних кристалів з  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграткою.

Зазвичай, виділяють напрямки  $\Lambda(\Gamma - Z)$ ,  $\Sigma(\Gamma - M)$ ,  $\Delta(\Gamma - X)$ . Для них в надпросторовому підході одержані

умови сумісності, від яких приведено в таблицях 1-3.

Для вищезгаданих тетрагональних кристалів є тільки одно- та двомірні незвідні зображення. В порівнянні зі структурою кристалу  $BaTiO_3$ , в даному випадку кількість фононних віток подвоюється. Зокрема, для тетрагональних кристалів у вигляді пакетів типу А число їх складає 30. В напрямках  $\Gamma \xrightarrow{\Delta} X$  та  $\Gamma \xrightarrow{\Sigma} M$ , як показав аналіз, для атомів  $Ba(0,0,0)$ ,  $Sr(0,0,2c)$ ,  $O_1(a,a,0)$  та  $O_4(a,a,2c)$  характерним є розщеплення двомірного незвідного зображення  $\tau_{10}$  на два одномірні незвідні зображення  $\tau_1$  та  $\tau_3$ .

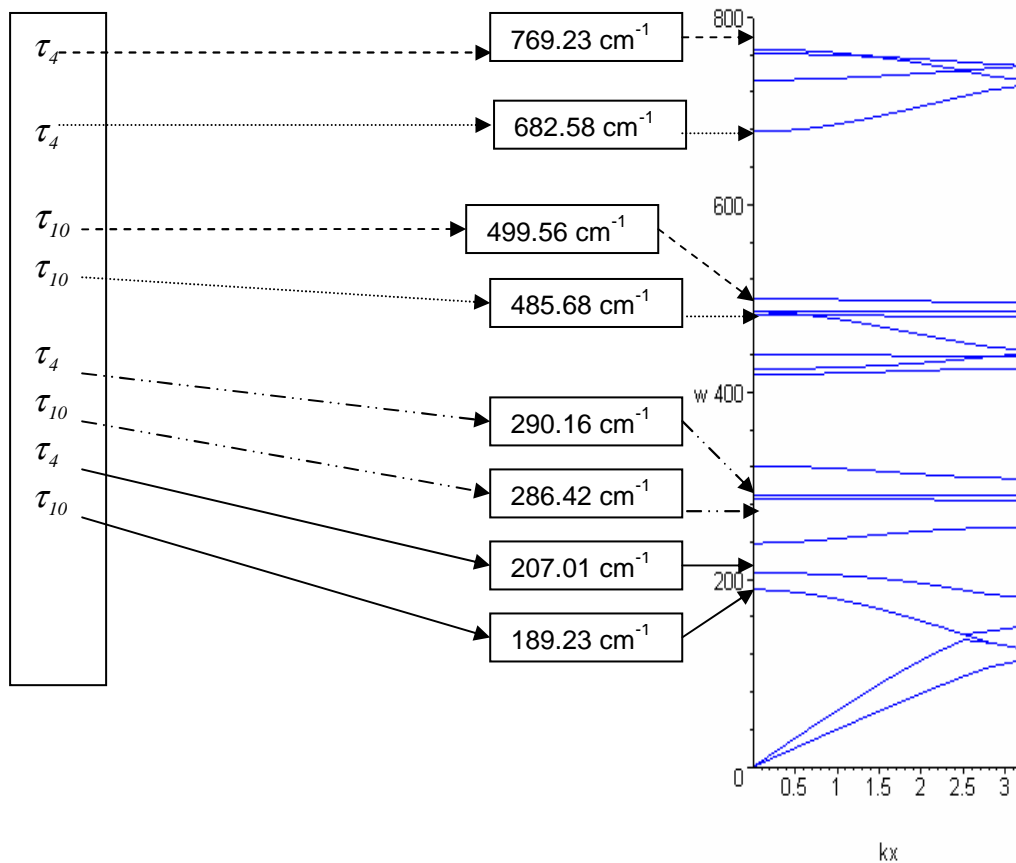


Рис. 7. Класифікація коливних мод природних  $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграток для випадку центру зони Бриллюєна - точки  $\Gamma$ .

Таким чином, дана методика дозволяє проводити детальний симетрійний аналіз по вивченню особливостей будови кристалічних утворень будь-якої сингонії, в тому числі і нових синтезованих матеріалів, раніше зовсім невідомих, з

метою виявлення, вивчення та прогнозування їх фізичних властивостей, досліджувати генезис їх фононних спектрів при врахуванні можливих дефектностей, характерних для них, і, в решті-решт, оцінювати симетрійний

вклад кожного атому в коливний спектр кристалу.

Проведені чисельні модельні розрахунки фононних спектрів в нееквідистантному наближенні [6] для всіх типів пакетів та для силових постійних:

$$\begin{aligned} \alpha_1(Ti - O) &= 150.5 \text{ Н/м}, & \alpha_1(Ti - O_1) &= 160.5 \text{ Н/м}, \\ \alpha_2(Ba - O) &= 75 \text{ Н/м}, & \alpha_2(Sr - O) &= 90 \text{ Н/м}, \\ \alpha_2(O - O) &= 100 \text{ Н/м}, & \alpha_3(Ba - Ti) &= 55 \text{ Н/м}, \\ \alpha_3(Sr - Ti) &= 62 \text{ Н/м}, \end{aligned}$$

досліджено генезис їх фононних спектрів (рис. 3-5) при розгляді пакетів типу *A*, *B*, *C* та *D*.

На рис. 7 приведений фрагмент класифікації коливних мод, а саме, показані вітки фононного спектру із симетрією  $\tau_4 + \tau_{10}$  для випадку точки  $\Gamma$  згідно запропонованої методики для пакетів типу *A*. Згідно аналізу (табл. 1),

однаковими стрілками показані вітки даної симетрії, які є характерними для атомів в позиціях (0,0,0), (a,0,0), (0,0,2c) та (a,a,2c).

Отже, дослідження генезису фононних спектрів природних ( $2a \times 2a \times 4c$ )-надграток показали, що з врахуванням композиційних та силових варіацій в кристалічних утвореннях з базовою структурою  $BaTiO_3$  спостерігається трансформація фононного спектру, а їх деталізація – інтерпретацію коливних віток, пов'язаних із врахуванням можливих дефектностей. Причому, розроблена процедура модельних розрахунків дисперсії фононів дає досить непогане узгодження як для кубічних кристалів, так і для тетрагональних кристалічних структур, що робить можливим її застосування до вивчення структур довільної сингонії з різним рівнем складності їх структури.

## Література

1. Дурилін Д.О. Синтез, структура та властивості композиційних матеріалів на основі складних оксидів титану та мангану. Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Інститут заг. та неорг. хімії ім. В.І. Вернадського НАН України. Київ, - 2007.- 20 с.
2. Небола І.І., Іваняс А.Ф., Кіндрат В.Я. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с ( $sa \times sa \times sa$ )-сверхрешеткой // ФТТ. – 1993. – Т.35, №7. – С. 1852-1866.
3. Александров К.С., Безносиков Б.В. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор) // ФТТ. – 1997. – Т.39, №5. – С. 785-808.
4. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1997. - 216 с.
5. <http://zhurnal.apelarn.ru/articles/2002/067.pdf>.
6. Небола І.І., Булеца Е.П., Кіндрат В.Я., Іваняс О.Ф. Нееквідистантне наближення в динаміці гратки структур типу  $AuCu_3$  // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – №9. - 2001. – С. 89-93.
7. Шкирта І.М., Небола І.І. Надпросторово-груповий аналіз коливних мод в кристалі  $BaTiO_3$  // Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту, №3. - 2007. – С. 29-35.



# **ANALYSIS of STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF NATURAL $(2a \times 2a \times 4c)$ -SUPERLATTICE AND THEIR PHONON SPECTRUMS**

**I.N. Shkirta<sup>1</sup>, I.I. Nebola<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Mukachevo State University, 26 Uzhhorodska Str., 89600, Mukachevo, Ukraine

<sup>2</sup>Uzhhorod National University, 52 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

In conception of superspace symmetry the detailed analysis of hesitating presentations of models transformations of structures of perovscits of crystalline formations is conducted from  $(2a \times 2a \times 4c)$ -superlattice with a base structure  $BaTiO_3$  for the cases of packages of types A, B, C, D and also their features are investigated.

# **АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ЕСТЕСТВЕННЫХ $(2a \times 2a \times 4c)$ -СВЕРХРЕШЕТОК И ИХ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ**

**И.М. Шкирта<sup>1</sup>, И.И. Небола<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Мукачевский государственный университет, 89600, Мукачево, ул. Ужгородская, 26

<sup>2</sup>Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. А.Волошина, 54

В концепции сверхпространственной симметрии проведен детальный анализ колебательных представлений модельных структур перовскитоподобных кристаллических образований с  $(2a \times 2a \times 4c)$ -сверхрешеткой с базовой структурой  $BaTiO_3$  для случаев пакетов типа А, В, С та D, а также исследованы их особенности.