

# 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<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

Проведений детальний симетрійний аналіз модельних перетворень структур перовскитних кристалічних утворень типу  $ABC_3$  із врахуванням дефектностей типів I ( $ABCC \otimes$ ) та II ( $AB \otimes \otimes C$ ) (де  $\otimes$  - вакансія) при можливій трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза; розраховані дисперсійні залежності фононних спектрів кристалу  $BaTiO_3$  та похідних від нього кристалічних утворень з  $(2a \times 2a \times 2c')$ - надграткою із врахуванням дефектностей типів I і II, а також досліджені їх особливості.

В лабораторіях світу щодня синтезується чимало нових матеріалів з особливими властивостями, які зумовлюють їх широке застосування в різноманітних областях сучасної техніки. До них відносяться високотемпературні надпровідники, сегнетоелектрики, сегнетоеластики, матеріали з характерним фазовим переходом типу метал-діелектрик, матеріали з комбінованими властивостями та інші, які раніше не можна було ні уявити, ні передбачити [1]. Саме виявлення багатьох нових структурних типів вищезгаданих матеріалів і стало поштовхом до активного пошуку їм подібних. Обширну групу складають кристали типу  $ABC_3$  (де  $A, B$  – катіони, а  $C$  - аніон), основними елементами яких є октаедри  $BC_6$ , а також похідні від  $ABC_3$  сполуки, які надзвичайно багаті шаруватими перовскитоподібними кристалами (ШПК), побудованими двомірними шарами, зв'язаними вершинами октаедрів  $BC_6$ , пірамід  $BC_5$ , квадратів  $BC_4$ , гантелей  $BC_2$  [2]. Ці утворення можуть бути представлені у вигляді систем проростання декількох типів пакетів, (наприклад,

пакетів типів A, B, C або D [2]), які можуть містити  $n$  шарів ( $n = 1, 2, \dots$ ) октаедрів або їх залишків, з проміжними різнотипними блоками, що дає змогу шляхом кристалохімічного аналізу можливих комбінацій пакетів та блоків прогнозувати нові типи ШПК.

Дослідження сегнетоелектриків зі структурою типу  $BaTiO_3$  дало змогу з'ясувати ряд важливих питань стосовно природи фазових переходів, нелінійних ефектів, розвинути уявлення про нерозмірну структурну впорядкованість. Подібні кристалічні утворення володіють корисними електричними, магнітними, каталітичними властивостями і в останній час викликають значний інтерес у спеціалістів з фізики твердого тіла та споріднених з нею розділів фізичної науки. Так, зокрема, сегнетоелектрики-напівпровідники [3], на основі складних оксидів титану, знаходять широке застосування при виготовленні активних елементів датчиків температури (від криогенних до  $400^\circ\text{C}$ ), елементів для високоефективного теплового та струмового захисту електрообладнання та електронних пристроїв, автотермостабілізуючих нагрі-

вачів різного призначення, активних елементів генераторів інфранизьких частот, конденсаторних матеріалів з надвисокою діелектричною проникністю [4].

Серед широкої різноманітності структурних типів, відомих на даний час, без попереднього проведення детального симетричного аналізу коливних представлень розібратися не так легко. Це ускладнює виявлення і встановлення в них певних закономірностей. Такий аналіз проведемо, виходячи з концепції надпросторової симетрії, згідно якої коливні представлення отримуємо під кожен позицію атома структури.

Розпочнемо аналіз з опису базової структури типу  $ABC_3$ , зокрема, кристалу  $BaTiO_3$ , а вже потім перейдемо до структур, похідних від  $BaTiO_3$  із врахуванням дефектностей типів I та II.

Узагальнена симетрія в складних кристалах проявляється через додаткову трансляційну інваріантність, що реалізується між позиціями природних надграток. Подальше узагальнення точкової симетрії реалізується через побудову модуляційних функцій масового, векторного та тензорного типу [5].

Структура багатокомпонентного кристалу  $BaTiO_3$  - представника оксидних систем складу  $ABO_3$ , моделюється як природна надгратка  $(2a \times 2a \times 2a)$  (рис. 1) [5].

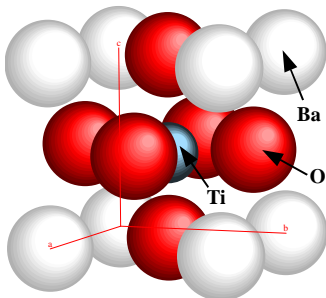


Рис. 1. Кристалічна структура  $BaTiO_3$ .

Кристал  $BaTiO_3$  є одним з основних компонентів сегнетоелектричних матеріалів, оскільки його електричні властивості можна змінювати шляхом введення в кристалічну гратку легуючих домішок.

Опис кубічного кристалу  $BaTiO_3$  з  $(2a \times 2a \times 2a)$ - надграткою закладено в  $(3+3)$  - вимірному базисі, а саме:

- прямому

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (a, 0, 0, -b/2, 0, 0) \\ \mathbf{a}_2 &= (0, a, 0, 0, -b/2, 0) \\ \mathbf{a}_3 &= (0, 0, a, 0, 0, -b/2) \\ \mathbf{a}_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0) \\ \mathbf{a}_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0) \\ \mathbf{a}_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b) \end{aligned} \quad (1)$$

та - оберненому

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= (2\pi/a, 0, 0, 0, 0, 0) \\ \mathbf{a}_2^* &= (0, 2\pi/a, 0, 0, 0, 0) \\ \mathbf{a}_3^* &= (0, 0, 2\pi/a, 0, 0, 0) \\ \mathbf{a}_{3+1}^* &= (\pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0) \\ \mathbf{a}_{3+2}^* &= (0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b, 0) \\ \mathbf{a}_{3+3}^* &= (0, 0, \pi/a, 0, 0, 2\pi/b) \end{aligned} \quad (2)$$

Трьохмірні компоненти векторів  $\mathbf{a}_{3+1}^*$ ,  $\mathbf{a}_{3+2}^*$ ,  $\mathbf{a}_{3+3}^*$  оберненого базису визначають елементарні вектори модуляції, тобто,

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= (\pi/a, 0, 0) \\ \mathbf{q}_2 &= (0, \pi/a, 0) \\ \mathbf{q}_3 &= (0, 0, \pi/a) \end{aligned} \quad (3)$$

Оскільки структура ідеального  $BaTiO_3$  є кубічною, то елементи точкової групи об'єднують позиції іонів в елементарній комірниці складного кристалу в орбіти. В оберненому просторі сукупність векторів модуляції об'єднуються в зірки.

Повний набір векторів модуляції визначається сукупністю лінійних комбінацій елементарних векторів модуляції (3) в межах об'єму зони Бриллюена (ЗБ) і містить 8 векторів модуляції виду:

$$\begin{aligned} q_1 &= q_{000} = (0, 0, 0) \\ q_2 &= q_{100} = (\pi/a, 0, 0) \\ q_3 &= q_{010} = (0, \pi/a, 0) \\ q_4 &= q_{001} = (0, 0, \pi/a) \\ q_5 &= q_{110} = q_{100} + q_{010} = (\pi/a, \pi/a, 0) \\ q_6 &= q_{101} = q_{100} + q_{001} = (\pi/a, 0, \pi/a) \\ q_7 &= q_{011} = q_{010} + q_{001} = (0, \pi/a, \pi/a) \\ q_8 &= q_{111} = q_{100} + q_{010} + q_{001} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a) \end{aligned} \quad (4)$$

що розпадаються на 4 зірки, з яких: дві одновекторні -  $(0, 0, 0)$  та  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  і

дві трьохвекторні –  $(\pi/a, \pi/a, 0)$  та  $(\pi/a, 0, 0)$ .

При виборі базису (1) зірки відповідають восьми орбітам, які визначені радіус-векторами:  $(0, 0, 0)$ ,  $(a, 0, 0)$ ,  $(0, a, 0)$ ,  $(0, 0, a)$ ,  $(a, a, a)$ ,  $(a, a, 0)$ ,  $(a, 0, a)$ ,  $(0, a, a)$ . Очевидно, що період мультиплікації композиційної надгратки дорівнює двом.

Рівність потужностей множин векторів модуляції і позицій атомів дозволяє записати для кристалів кубічної сингонії з  $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою систему рівнянь відносно амплітуд масових модуляційних функцій  $\rho(q_j) = \rho_j$  ( $j=1, 2, \dots, s$ ;  $s=8$ ) [5-7] у вигляді:

$$M(r_k) = \sum_{j=1}^s \rho(q_j) \exp\{iq_j r_k\}, \quad (5)$$

де  $M(r_k)$  - маса атомів у позиціях  $r_k$ ;  $q_j$  - вектори модуляції ( $j, k = \overline{1, s}$ ).

Система (5) у явному вигляді має вид:

$$\begin{aligned} M_1 &= \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 + \rho_5 + \rho_6 + \rho_7 + \rho_8 \\ M_2 &= \rho_1 - \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 - \rho_5 - \rho_6 - \rho_7 + \rho_8 \\ M_3 &= \rho_1 + \rho_2 - \rho_3 + \rho_4 - \rho_5 - \rho_6 + \rho_7 - \rho_8 \\ M_4 &= \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 - \rho_4 - \rho_5 + \rho_6 - \rho_7 - \rho_8, \quad (6) \\ M_5 &= \rho_1 - \rho_2 - \rho_3 - \rho_4 - \rho_5 + \rho_6 + \rho_7 + \rho_8 \\ M_6 &= \rho_1 - \rho_2 - \rho_3 + \rho_4 + \rho_5 + \rho_6 - \rho_7 - \rho_8 \\ M_7 &= \rho_1 - \rho_2 + \rho_3 - \rho_4 + \rho_5 - \rho_6 + \rho_7 - \rho_8 \\ M_8 &= \rho_1 + \rho_2 - \rho_3 - \rho_4 + \rho_5 - \rho_6 - \rho_7 + \rho_8 \end{aligned}$$

де  $M_i$  – маси атомів у позиціях  $(0, 0, 0)$ ,  $(a, 0, 0)$ ,  $(0, a, 0)$ ,  $(0, 0, a)$ ,  $(a, a, a)$ ,  $(a, a, 0)$ ,  $(a, 0, a)$ ,  $(0, a, a)$ , відповідно.

Її розв'язок:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + M_5 + M_6 + M_7 + M_8}{8} \\ \rho_2 &= \frac{M_1 - M_2 - M_3 + M_4 + M_5 + M_6 - M_7 - M_8}{8} \\ \rho_3 &= \frac{M_1 - M_2 + M_3 - M_4 + M_5 - M_6 + M_7 - M_8}{8} \\ \rho_4 &= \frac{M_1 + M_2 - M_3 - M_4 + M_5 - M_6 - M_7 + M_8}{8} \\ \rho_5 &= \frac{M_1 - M_2 - M_3 - M_4 - M_5 + M_6 + M_7 + M_8}{8} \\ \rho_6 &= \frac{M_1 - M_2 + M_3 + M_4 - M_5 - M_6 - M_7 + M_8}{8} \\ \rho_7 &= \frac{M_1 + M_2 - M_3 + M_4 - M_5 - M_6 + M_7 - M_8}{8} \\ \rho_8 &= \frac{M_1 + M_2 + M_3 - M_4 - M_5 + M_6 - M_7 - M_8}{8} \end{aligned} \quad (7)$$

Функція масової модуляції  $M(r_k)$  визначена на дискретній множині точок

кристалічного простору, що задаються радіус-вектором вузлів базової структури  $r_k$ .

(3+3)-вимірні базиси (1, 2) із врахуванням масових співвідношень:

$$\begin{aligned} M_1 &= m_{Ba}, \quad M_5 = m_{Ti}, \\ M_6 &= M_7 = M_8 = m_o, \\ M_2 &= M_3 = M_4 = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

дозволяють записати мотив кристалу  $BaTiO_3$  через мотив протокристалу

$$\rho_1 = \frac{m_{Ba} + m_{Ti} + 3m_o}{8} \quad (9)$$

та модулюючі добавки

$$\begin{aligned} \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 &= \frac{m_{Ba} + m_{Ti} - m_o}{8}; \\ \rho_5 &= \frac{m_{Ba} - m_{Ti} + 3m_o}{8}; \\ \rho_6 = \rho_7 = \rho_8 &= \frac{m_{Ba} - m_{Ti} - m_o}{8}. \end{aligned} \quad (10)$$

Узагальнена динамічна матриця складного кристалу  $BaTiO_3$  визначається композиційним складом його елементарної комірки, симетрією ґратки та характером моделей силових постійних. Врахування узагальненої надпросторової симетрії накладає ряд фундаментальних обмежень на фоновні спектри складних кристалів [9-12].

Комбінації елементарних модуляційних векторів (3) приводять до системи восьми трьохмірних рівнянь руху, що виражається в узагальненій динамічній матриці розмірності  $(24 \times 24)$ . Закони дисперсії фоновного спектру  $\omega^2(k)$  є розв'язками задачі на власні значення:

$$|D^{cl}(k) - \omega^2(k)M| = 0, \quad (11)$$

де  $M$  - діагональна матриця, елементами якої є відповідні маси атомів, а динамічна матриця складного кристалу традиційно [8] записується у вигляді:

$$D_{\alpha\beta}^{cl}(k, k' | \mathbf{k}) = -\sum_{l'} K_{\alpha\beta}(lk, l'k') \exp\{i\mathbf{k}[\mathbf{x}(l') - \mathbf{x}(l)]\}. \quad (12)$$

Повний набір векторів модуляції (4) разом з амплітудами модуляційних векторів (7) дозволяє записати рівняння руху в надпросторовому підході [5-7], в якому квадрати фононних частот також є розв'язками секулярного рівняння:

$$|D^{sp}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k})M| = 0, \quad (13)$$

$$D_N^{sp}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} D_1^1(\mathbf{k}) & D_1^2(\mathbf{k}) & D_1^3(\mathbf{k}) & D_1^4(\mathbf{k}) & D_1^5(\mathbf{k}) & D_1^6(\mathbf{k}) & D_1^7(\mathbf{k}) & D_1^8(\mathbf{k}) \\ D_2^1(\mathbf{k}) & D_2^2(\mathbf{k}) & D_2^6(\mathbf{k}) & D_2^8(\mathbf{k}) & D_2^7(\mathbf{k}) & D_2^3(\mathbf{k}) & D_2^5(\mathbf{k}) & D_2^4(\mathbf{k}) \\ D_3^3(\mathbf{k}) & D_3^6(\mathbf{k}) & D_3^1(\mathbf{k}) & D_3^7(\mathbf{k}) & D_3^8(\mathbf{k}) & D_3^2(\mathbf{k}) & D_3^4(\mathbf{k}) & D_3^5(\mathbf{k}) \\ D_4^4(\mathbf{k}) & D_4^8(\mathbf{k}) & D_4^7(\mathbf{k}) & D_4^1(\mathbf{k}) & D_4^6(\mathbf{k}) & D_4^5(\mathbf{k}) & D_4^3(\mathbf{k}) & D_4^2(\mathbf{k}) \\ D_5^5(\mathbf{k}) & D_5^7(\mathbf{k}) & D_5^8(\mathbf{k}) & D_5^6(\mathbf{k}) & D_5^1(\mathbf{k}) & D_5^4(\mathbf{k}) & D_5^2(\mathbf{k}) & D_5^3(\mathbf{k}) \\ D_6^6(\mathbf{k}) & D_6^3(\mathbf{k}) & D_6^2(\mathbf{k}) & D_6^5(\mathbf{k}) & D_6^4(\mathbf{k}) & D_6^1(\mathbf{k}) & D_6^8(\mathbf{k}) & D_6^7(\mathbf{k}) \\ D_7^7(\mathbf{k}) & D_7^5(\mathbf{k}) & D_7^4(\mathbf{k}) & D_7^3(\mathbf{k}) & D_7^2(\mathbf{k}) & D_7^8(\mathbf{k}) & D_7^1(\mathbf{k}) & D_7^6(\mathbf{k}) \\ D_8^8(\mathbf{k}) & D_8^4(\mathbf{k}) & D_8^5(\mathbf{k}) & D_8^2(\mathbf{k}) & D_8^3(\mathbf{k}) & D_8^7(\mathbf{k}) & D_8^6(\mathbf{k}) & D_8^1(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (14)$$

В запропонованому підході розраховано фононний спектр кристалу  $BaTiO_3$  (рис. 2). При цьому мають місце як модуляція маси, так і модуляція силових постійних. Відмічається хороше узгодження розрахованих дисперсійних кривих з експериментом [13].

Теоретико-груповий аналіз фазових переходів в кристалах типу  $BaTiO_3$  проводився в ряді робіт [9-12]. Однак, опис фаз в термінах теорії федорівських просторових груп, не можна вважати вичерпним. В зв'язку з цим проведено розділення коливань за типами симетрії, використовуючи метод класифікації коливних мод в надпросторовому підході.

Суть методу класифікації коливних мод полягає в знаходженні повного коливного зображення, яке для кристалу  $BaTiO_3$  має розмірність 15 з послідовним його розкладом за незвідними зображеннями фактор-групи кристалу.

Для отримання розкладу повного коливного зображення за незвідними зображеннями в надпросторовому підході

де  $M$  - матриця оператора дефекту мас [5], а  $D^{sp}(\mathbf{k})$  - узагальнена динамічна матриця, побудована на динамічних матрицях одноатомної базової структури, визначених у точках  $(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$  ЗБ. Власні значення матриці  $D^{sp}(\mathbf{k})$  визначають енергетично вироджений стан протокристалу [5, 6].

Узагальнена динамічна матриця для кристалів типу  $BaTiO_3$  має вигляд:

достатньо знати характери, які визначаються наступним чином:

$$\chi(g_3, g_d) = \chi(R_3) \sum_{\substack{j,j'=1 \\ R_d b^*=b^*}} \exp\{i(k - \Delta^* b^*)u(j)\}, \quad (15)$$

де  $(g_3, g_d)$  – 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.

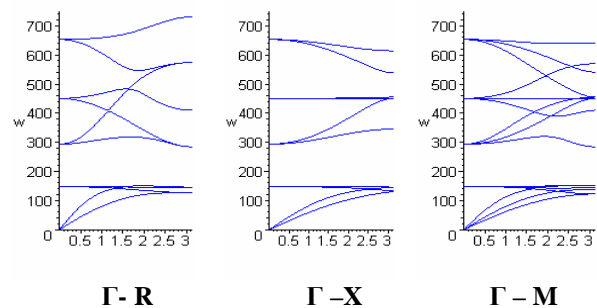


Рис. 2. Фононний спектр кристалу  $BaTiO_3$

$$\alpha_1(Ti - O) = 28.5 \text{ Н/м}, \quad \alpha_2(Ba - O) = 50.15 \text{ Н/м}, \\ \alpha_2(O - O) = 75.8 \text{ Н/м}, \quad \alpha_3(Ba - Ti) = 8.19 \text{ Н/м}.$$

Проведений теоретико-груповий аналіз особливостей поведінки фононних

віток в околі точки  $\Gamma$ . Коливне зображення при цьому має вигляд:

$$\Gamma_{vibr}(O_h^1) = \tau_{10}(Ba) + \tau_{10}(Ti) + \tau_8(O) + 2\tau_{10}(O) = (16) \\ = \tau_8 + 4\tau_{10}$$

При переході з кубічної фази в тетрагональну в центрі та на границі зони Бриллюена спостерігається зняття трьохкратного виродження для незвідного зображення  $\tau_{10}$  (таблиця 1) з розщепленням його на однократне  $\tau_4$  та двократне  $\tau_{10}$  і незвідного зображення  $\tau_8$  з розщепленням його на однократні  $\tau_4$  та  $\tau_8$ .

При цьому (16) набуде вигляду:

$$\Gamma_{vibr}(D_{4h}^1) = \tau_4(Ba) + \tau_{10}(Ba) + \tau_4(Ti) + \tau_{10}(Ti) + (17) \\ + \tau_8(O) + 2\tau_{10}(O) = 4\tau_4 + \tau_8 + 5\tau_{10}$$

Таблиця 1

Атоми (позиції)	Розклади за незвідними зображеннями	
	$O_h^1$	$D_{4h}^1$
$Ba(0,0,0)$	$\tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$Ti(a, a, a)$	$\tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$O_1(a, a, 0)$	$1/3\tau_8 + 2/3\tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$O_2(a, 0, a)$	$1/3\tau_8 + 2/3\tau_{10}$	$1/2\tau_4 + 1/2\tau_8 + \tau_{10}$
$O_3(0, a, a)$	$1/3\tau_8 + 2/3\tau_{10}$	$1/2\tau_4 + 1/2\tau_8 + \tau_{10}$

Це характерно для похідних дефектних типів I [тип  $A(BaTiOO\otimes)$ ] та II [тип  $B(BaTi\otimes O)$ ], де  $\otimes$  - вакансія у відповідних позиціях атомів кисню. При подібних перетвореннях структур з кубічної в одну з тетрагональних фаз, спостерігається складна перебудова вироджень фононного спектру.

Виходячи з принципів концепції надпросторової симетрії, одержані розклади для всіх можливих векторів  $\vec{k}_i$  для випадків кубічної симетрії (табл. 2-3), а також повні коливні зображення (табл. 4):

Таблиця 2

Атоми (позиції)	Розклади за незвідними зображеннями	
	для лінії $\Lambda$	для лінії $\Delta$
$Ba(0,0,0)$	$\tau_1 + \tau_3$	$\tau_1 + \tau_5$
$Ti(a, a, a)$	$\tau_1 + \tau_3$	$\tau_1 + \tau_5$
$O_1(a, a, 0)$	$\frac{2}{3}\tau_1 + \frac{1}{3}\tau_2 + \tau_3$	$\tau_1 + \tau_5$
$O_2(a, 0, a)$	$\frac{2}{3}\tau_1 + \frac{1}{3}\tau_2 + \tau_3$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$
$O_3(0, a, a)$	$\frac{2}{3}\tau_1 + \frac{1}{3}\tau_2 + \tau_3$	$\frac{1}{2}\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_3 + \tau_5$

Таблиця 3

Атоми (позиції)	Розклади за незвідними зображеннями	
	для лінії $\Sigma$	для випадку точки X або M
$Ba(0,0,0)$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$Ti(a, a, a)$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$O_1(a, a, 0)$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_4 + \tau_{10}$
$O_2(a, 0, a)$	$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$
$O_3(0, a, a)$	$\tau_1 + \frac{1}{2}\tau_2 + \tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8$

Таблиця 4

Вектор $k_i$	Повне коливне зображення
$k_{12}, k_{13} (\Gamma, R)$	$\tau_8 + 4\tau_{10}$
$k_{10}, k_{11} (M, X)$	$4\tau_4 + \tau_8 + 5\tau_{10}$
$k_9 (\Lambda)$	$4\tau_1 + \tau_2 + 5\tau_3$
$k_8 (\Delta)$	$4\tau_1 + \tau_3 + 5\tau_5$
$k_4 (\Sigma)$	$5\tau_1 + \tau_2 + 5\tau_3 + 4\tau_4$

В зв'язку з цим проведено розділення коливань за типами симетрії, використовуючи метод класифікації коливних мод в надпросторовому підході.

Для дослідження генезису фононних спектрів складних кубічних кристалів з надграткою  $(2a \times 2a \times 2a)$  проводились чисельні розрахунки фононних спектрів в нееквідистантному наближенні для високосиметричних напрямків ЗБ.

Розрахунки фононних спектрів кристалу  $BaTiO_3$  проведено для випадків кубічної та тетрагональних (I і II) фаз. Високочастотні коливання характерні для атому кисню, а низькочастотні – для атомів барію та титану. В точці  $\Gamma$  для випадку кубічної фази наявні трьохкратні виродження фононних частот, а саме:  $653.59(3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $450.47(3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $293.49(3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $147.82(3) \text{ cm}^{-1}$ . По мірі появи дефектності спостерігаються розщеплення фононних частот, зокрема:

- для випадку тетрагональної фази I:  $577.48(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $450.47 \text{ cm}^{-1}$ ,  $343.36 \text{ cm}^{-1}$ ,  $320.28(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $147.97(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $147.97 \text{ cm}^{-1}$ ;

- для випадку тетрагональної фази II:  $394.74 \text{ cm}^{-1}$ ,  $382.07(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $148.12 \text{ cm}^{-1}$ ,  $148.10(2) \text{ cm}^{-1}$ , де в дужках показані степені виродження фононних частот.

В результаті розроблена процедура модельних розрахунків дисперсії фононних спектрів кристалічних структур сімейства кристалів з  $(2a \times 2a \times 2a)$  природною надграткою, в якій досліджено їх трансформацію, в залежності від композиційних і силових варіацій в системах  $ABC_3$  з  $(2a \times 2a \times 2c)$ -надграткою (рис. 2).

Таким чином, дана методика дозволяє проводити детальний симетрійний аналіз по вивченню особливостей структур нових високотемпературних надпровідників, сегнетоелектриків, сегнетоеластиків та інших нових матеріалів, похідних від структури  $BaTiO_3$ , а також вивчати особливості їх фононних спектрів при структурних перетвореннях.

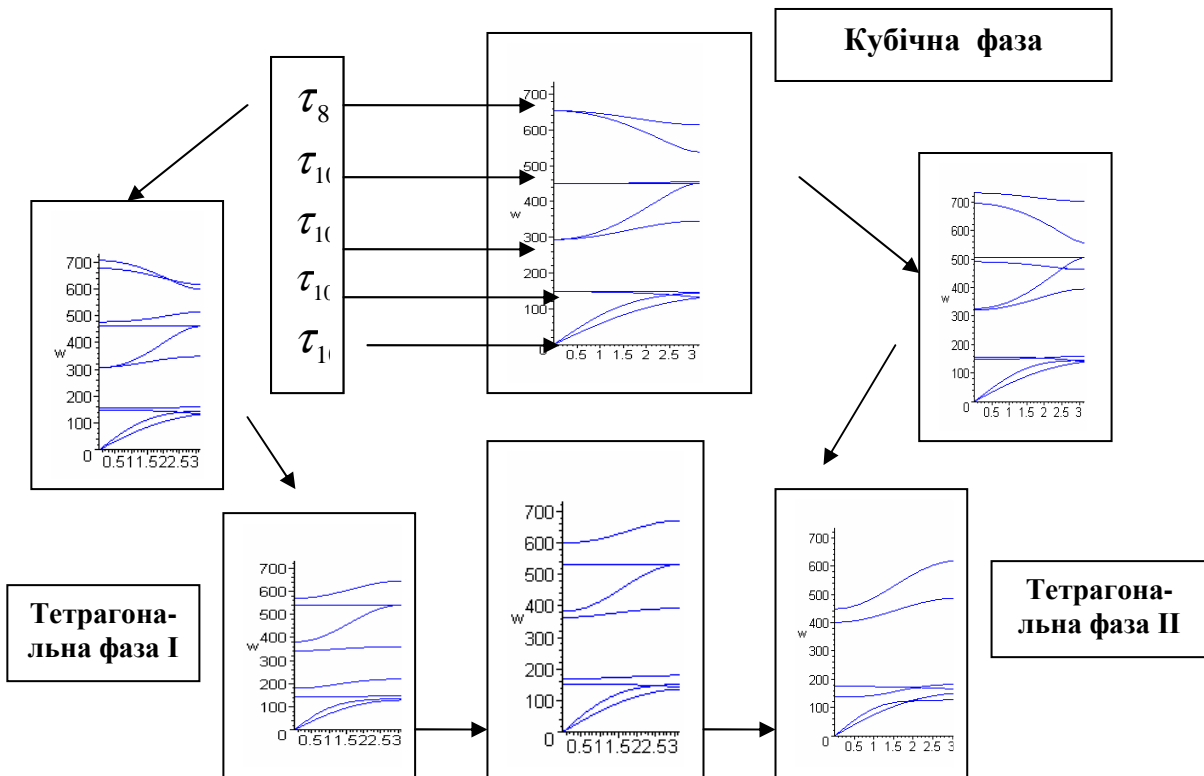


Рис. 3. Модифікація фононного спектру кристалу  $BaTiO_3$  для напрямку  $\Gamma$ -Z при фазових перетвореннях типів: кубічна фаза – тетрагональна фаза I, кубічна фаза – тетрагональна фаза II, тетрагональна фаза I - тетрагональна фаза II.

## Література

1. Александров К.С., Безносовых Б.В. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор) // ФТТ. – 1997. – Т.39, №5. – С. 785-808.
2. <http://zhurnal.apelarn.ru/articles/2002/067.pdf>.
3. Zhang X.L. Research and Development of Electronic Ceramics in China / Proc. Conf. Electroceramics V.1996. – Sept. 2-4, Aveiro, Portugal, Book 1. - P. 91-96.
4. Полупроводники на основе титаната бария / Пер. с японского И.Б. Реута. – М.: Энергоиздат, 1982. – 325 с.
5. Небола И.И., Иваняс А.Ф., Киндрат В.Я. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с  $(sa \times sa \times sa)$ -сверхрешеткой // ФТТ. – 1993. – Т.35, №7. – С. 1852-1866.
6. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик А.В. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа NaCl в концепции сверхпространственной симметрии // ФТТ. – 1987. – Т. 29, № 11. – С. 3223–3232.
7. Небола І.І. Композиційні особливості складних кристалів та їх прояв у динаміці ґратки // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – №2, – 1998. – С. 54-57.
8. Janner A., Janssen T. Symmetry of incommensurate crystal phases. 2. Incommensurate basic structures // Acta. Cryst. – 1980. – Vol. A36. – P. 408-415.
9. Janssen T., Janner A. Superspace groups and representations of ordinary space groups: alternative approaches to the symmetry of incommensurate crystal phases // Physica.-1984. - Vol. 126A. – P. 163-176.
10. P.M. de Wolff, Janssen T., Janner A. The superspace groups of incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation // Acta. Cryst. – 1981. – Vol. A37. – P. 625-636.
11. Janssen T. On the lattice dynamics of incommensurate crystal phases // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1979. – Vol.12. – P. 1534 – 1543.
12. Janner A., Janssen T. Symmetry of incommensurate crystal phases. 1. Commensurate basic structures // Acta. Cryst. – 1980. – Vol. A36. – P. 399-408.
13. Khatib D., Migoni R., Kugel G.E. and Godefroy L. Lattice dynamics of BaTiO<sub>3</sub> in the cubic phase // J.Phys.: Condens. Matter. – 1989. – Vol.1. – P. 9811-9822.

# ANALYSIS OF TRANSFORMATIONS OF STRUCTURE AND PHONON SPECTRUMS IN CRYSTALLINE EDUCATIONS FROM $(2a \times 2a \times 2a)$ -SUPERLATTICE DURING TRANSFORMATION CUBIC PHASE – TETRAGONAL PHASE

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, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

The detailed symmetry analysis of models transformations of structures of perovskite of crystalline formations of type  $ABC_3$  is conducted  $ABC_3$  recognition defects types I ( $ABCC \otimes$ ) but II ( $AB \otimes BC$ ) (where  $\otimes$  is vacancy) during possible transformation a cube phase is a tetragonal phase; dispersion dependences of phonon spectrums are expected to the crystal  $BaTiO_3$  and derivates from him crystalline educations from  $(2a \times 2a \times 2c')$ -superlattice recognition defects types I and II, and also their features are investigational.

# АНАЛИЗ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ СТРУКТУРЫ И ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ С $(2a \times 2a \times 2a)$ -СВЕРХРЕШЕТКОЙ ПРИ ТРАНСФОРМАЦИИ КУБИЧЕСКАЯ ФАЗА – ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ ФАЗА

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

Проведен детальный симметричный анализ модельных преобразований структур перовскитных кристаллических образований типа  $ABC_3$  с учетом дефектностей типов I ( $ABCC \otimes$ ) и II ( $AB \otimes \otimes C$ ) (где  $\otimes$  - вакансия) при возможной трансформации кубическая фаза – тетрагональная фаза; рассчитаны дисперсионные зависимости фононных спектров кристалла  $BaTiO_3$  и производных от него кристаллических образований с  $(2a \times 2a \times 2c')$ -сверхрешеткой с учетом дефектностей типов I и II, а также исследованы их особенности.