

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ім. І. ФРАНКА**

На правах рукопису  
УДК 548.3. 534.01. 539.123

**НЕБОЛА ІВАН ІВАНОВИЧ**

**КОНЦЕПЦІЯ НАДПРОСТОРОВОЇ СИМЕТРІЇ  
В ДИНАМІЦІ ГРАТКИ СКЛАДНИХ КРИСТАЛІВ**

СПЕЦІАЛЬНІСТЬ 01.04.07. - ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА

**АВТОРЕФЕРАТ**  
ДИСЕРТАЦІЇ НА ЗДОБУТТЯ ВЧЕНОГО СТУПЕНЮ  
ДОКТОРА ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНИХ НАУК

Львів - 1994

АВ 29.00

Робота виконана у Проблемній науково-дослідній лабораторії і науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла Ужгородського державного університету

Офіційні споненти: член-кор. АН України, доктор фізико-математичних наук, професор ТОЛПИГО К.Б.  
доктор фізико-математичних наук,  
професор НАЙШ В.Є.  
доктор фізико-математичних наук,  
професор СТАХІРА Я.М.

Провідна організація: Інститут фізики АН України

Захист дисертації відбудеться "6" IV 1994 р. о "15" год. на засіданні Спеціалізованої Ради Д 068 26.05 при Львівському державному університеті ім. І.Франка (290005, м.Львів, вул. Драгоманова, 8, Велика фізична аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського державного університету (м.Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий "2" Березня. 1994 р.

Вчений секретар

Спеціалізованої Ради

доктор фіз.-мат.наук, професор

НОСЕНКО А.Є.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00810501 (F)

## ВСТУП

Дисертація присвячена виявленню і опису узагальненої симетрії кристалів кубічної та інших сингоній в концепції надпросторової симетрії, вивченню генезису та трансформації спектрів одночастинкових елементарних збуджень, відображенню механізму ускладнення мотиву на структурі динамічної матриці сімейств кристалів, запропонуванню і розробці оригінальної методики розрахунку коливних спектрів та проведенню обчислень законів дисперсії фононних спектрів ряду конкретних сполук.

### Актуальність теми.

Незважаючи на однозначність і фундаментальність висновків, що слідують із теоретико-групового розгляду та наявність в останній час широкого спектру нових узагальнень симетрії, які використовуються при описі структури кристалів, питання про застосування останніх до досліджень спектрів елементарних збуджень кристалів залишається відкритим. Розгляду однієї із таких можливостей і присвячена дана дисертація, в якій пропонується оригінальна методика вивчення узагальненої симетрії, що реалізується в кристалах, її прояв та врахування при проведенні розрахунків дисперсії спектрів одночастинкових збуджень.

Серед еквівалентних узагальнень симетрії у роботі віддається перевага концепції надпросторової симетрії, яка дозволяє органічно розглядати кристали як  $(3+d)$ -мірні структури, ізоморфні по симетрії складним кристалам. На цій основі проведено узагальнення поняття трансляційної інваріантності, яке відкрило можливість перенесення наслідків узагальненої симетрії на обернений (квазіімпульсний) надпростір, що в свою чергу сприяло виявленню закономірностей трансформації законів дисперсії одночастинкових збуджень.

Вибір об'єктом досліджень коливної підсистеми кристалу обумовлений насамперед можливістю її класичного опису, в той же час адіабітичне наближення дозволяє сформулювати поняття протокристала, задати основний стан та універсальне силове поле взаємодії.

У роботі послідовно розглядається концепція надпросторової симетрії і її реалізація в структурі складних кристалів. Визначивши  $(3+d)$ -надпростори, задавши сукупність векторів модуляції та модуляційних функцій пропонується механізм визначення

трансформаційних перетворень законів дисперсії протокристалла. Запропоноване універсальне силове поле протокристалла, яке моделює силове поле складного кристалла при збуренні його "масовим" псевдопотенціалом та вкладом зонного спектру електронної підсистеми. Шляхом детального порівняння ходу дисперсійних кривих з експериментальними даними реалізована методика визначення значень силових постійних, а також внеску зонного спектру електронної підсистеми. Розглянута можливість визначення загальної схеми генезису структури складних кристалів, яка дозволяє вивчати дисперсії фононних спектрів складних кристалів при врахуванні ускладнень протокристалла.

Основною метою даної роботи є виявлення і опис узагальненої симетрії будови кристалів, врахування та прояв цієї симетрії при розрахунках їх одночастинкових спектрів.

#### Мета роботи.

1. Безуючись на концепції надпросторової симетрії визначити узагальнену симетрію складних кристалів, переходячи при цьому до їх опису як  $(3+d)$ -мірних структур.
2. Розглянути внутрішньо замкнуту схему ускладнення кристалічних структур як надграток деяких більш простих кристалічних структур.
3. Розробити методику розрахунків дисперсії одночастинкових збуджень в кристалах з врахуванням висновків, які слідують із узагальненої симетрії.

#### Наукова новизна.

1. Показана застосовність концепції надпросторової симетрії до виявлення та опису узагальненої симетрії, що реалізується в кристалічних структурах.
2. Запропонована суперпозиційна  $n$ -підграткова модель опису поетапного ускладнення структур кристалів кубічної та тетрагональної сингоній, виходячи із структури протокристалла з використанням  $(3+d)$ -мірних функцій повторення мотиву. Одержана загальна схема визначення модуляційних доданків, яка базується на врахуванні вірок векторів модуляції  $(s_1s_2s_3s_4)$ - та  $(s_1s_2s_3s_4'a)$ -надграток.
3. Визначене поняття протокристалла, що дозволило сформулювати основний стан коливної підсистеми.
4. На основі модифікованої теореми Блоха приведена узагальнена симетрія в оберненому просторі, одним із наслідків якої є виродження енергетичних станів протокристалла, що відносяться до різних точок



досліджуваних кристалів та зміна ходу дисперсійних гілок, що обумовлена врахуванням внеску зонного спектра електронної підсистеми.

#### Практичне значення результатів роботи.

Висновки та співвідношення, які відображають наявність того чи іншого виду симетрії, являються точними і як фундаментальні використовуються як "реперні точки" для всіх розрахунків та експериментальних досліджень, незалежно від того, в якому наближенні виконані останні. До найбільш важливих наслідків, що відображають узагальнену симетрію, відносяться трансформаційні співвідношення, які відтворюють генезис структурного ускладнення кристалів, проявляються при дослідженнях спектрів одночастинкових збуджень та слідує із єдиної схеми опису дисперсійних кривих структур з  $(\text{zaxzaxsa})$ - та  $(\text{zaxzaxs'a})$ -надгратками.

#### Структура та об'єм роботи.

Дисертація складається із вступу, восьми розділів, висновків, списку літератури і додатку. Дисертація містить 243 сторінки машинописного тексту, 52 рисунків, 12 таблиць і 210 бібліографічних назв.

#### Апробація роботи.

Дисертаційна робота є підсумком 20-річних досліджень складних кристалічних структур з використанням різних узагальнень симетрії, які проводилися в Ужгородському університеті. Основні наукові результати доповідалися на VIII (Київ, 1975), IX (Тбілісі, 1978), XI (Ужгород, 1983), XII (Київ, 1985), XIV (Донецьк, 1989), XV (Львів, 1992) Всесоюзних нарадах з теорії напівпровідників і в, III (Брмала, 1990), IV (Москва, 1990) Міжнародних семінарах "Теоретико-груповые методы в физике", XII Європейській кристалографічній конференції (Москва, 1989), VIII (Кишинів, 1990) IX (Жокохата, 1993) Міжнародних конференціях по потрійним сполукам, I Радянсько-Польському симпозіумі з фізики сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (Львів, 1990), Міжнародній конференції "Некристаллические полупроводники" (Ужгород, 1989), I Всесоюзній конференції "Химия и физика соединений внедрений" (Ростов-на-Дону, 1990), V Всесоюзній школі з фізики сегнетоелектриків (Ужгород, 1991), IV (Паланга, 1986), V (Ужгород, 1991) семінарах "Энергетическая структура неметаллических кристаллов с различными типами химической связи", школі-семінарі "Представления групп в физике" (Тамбов, 1989), XI (Красноярск, 1987), XII (Мінск, 1989)

Всесоюзній нараді "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений", IV Всесоюзній конференції з спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (Ужгород, 1989), XI Всесоюзній конференції з фізики сегнетоелектриків (Чернівці, 1986), II Всесоюзній школі з фізики і хімії рихлих і слоїстих кристалічних структур (Харьків, 1988), II Всесоюзній конференції "Материаловедение калькогенидных и кислородосодержащих полупроводников" (Чернівці, 1986), IV Всесоюзній конференції "Тройные полупроводники и их применение" (Кишинів, 1983), IV Всесоюзному семінарі "Экситоны в кристаллах" (Чернівці, 1981), Всесоюзній конференції "Материалы для оптоэлектроники" (Ужгород, 1980), Всесоюзній конференції "Современные проблемы статистической физики" (Львів, 1989), Українсько-Французькому симпозиумі (Львів, 1993), I Міжвузівській конференції "Материаловедение" (Ніжин, 1991), семінарі в ІАЕ АН СРСР (відділення прикладної фізики), координаційній нараді ІФ АН УРСР, республіканських і регіональних конференціях з фізики твердого тіла та теорії напівпровідників, а також щорічних наукових конференціях Ужгородського державного університету.

У вступі обговорюється актуальність теми, коротко описано зміст роботи, сформульовані положення, що виносяться на захист, їх наукова та практична цінність, новизна розв'язуваних дисертаційних задач.

В першому розділі приведені загальні симетрійні передумови та розглянуто деякі модифікації узагальненої симетрії, зокрема кольорові  $p, q, W_p, W_q$ -симетрії та еквівалентна їм концепція надпросторової симетрії, сформульована узагальнена теорема Блоха.

Різні узагальнення симетрії базуються на тому, що три змінні залишаються геометричними координатами простору, а четверта, п'ята і т.п. мають інший фізичний зміст. Такою змінною може бути час, чи фізичні величини з ним пов'язані, фаза хвильової функції, локальні обертання чи перекручування, модуляційні функції, що змінюють локальні або глобальні характеристики об'єкту і т.п., включаючи деформацію та інші збурення. Вирішальний крок у напрямку симетрійного врахування внутрішніх ступенів вільності геометричних об'єктів пов'язаний з введенням в теорію симетрії реальних кристалів груп сплетення.

При розгляді конкретних складних кристалічних систем, які характеризуються хвилями зміщень атомів чи іншими періодичними спотвореннями, можлива конкретизація як груп  $G$ , так і груп кольорових підстановок, тобто безпосереднє застосування теорії

узагальнених кольорових груп для розв'язку ряду задач фізики твердого тіла.

Для опису періодично спотворених кристалів запропонована модифікація узагальненої симетрії, яка задає для негеометричних змінних правила перетворення, аналогічні перетворенням просторових груп, а також вводиться певний зв'язок між  $3$ -мірним (геометричним) і  $d$ -мірним (негеометричним) просторами.

Надпросторові групи були введені разом з визначенням поняття "модульовані структури". Так, в 1979 році на Міжнародній конференції з модульованих структур, вказувалось, що термін "модульована структура" може використовуватися для опису довільної періодично чи частково періодично спотвореної структури з інтервалом повторення, який перевищує розміри елементарної комірки основної структури. Вказана ситуація реалізується в складних кристалах і тому в рамки визначення "модульовані структури" можуть бути включені і складні кристалічні ґратки. У цих ґратках може бути виділена модельна елементарна комірка основної структури, яка може розглядатися як ґратка протокристала.

При симетрійному описі модульованих кристалів виникає необхідність поряд з описом ґратки основної структури описувати також поле фізичного збурення. Опис фізичного поля при даному наборі базових векторів і груп симетрії основної ґратки, очевидно, може бути здійснений шляхом введення хвильових векторів модуляції  $q$  та модуляційних функцій  $u_{\alpha}(n, j, q)$ .

Масив векторів модуляції  $q$  може розглядатися як додаткові негеометричні змінні. Тоді повний опис модульованого кристала можна проводити шляхом введення  $(3+d)$ -мірного простору, який є векторною сумою трьохмірного простору основної структури  $V_E$  і  $d$ -мірного додаткового (негеометричного) простору  $V_d$ .

У другому розділі розглянуто принципи динамічної теорії з врахуванням наслідків надпросторової симетрії для ґраток модульованих (сумірних та несумірних) систем. Сформульовані загальні симетрійні співвідношення, що накладаються узагальненою симетрією на динаміку ґратки модульованих кристалів.

Потенціальна енергія руху ядер визначається залежністю повної енергії багатоелектронної системи від зміщень атомів і дорівнює електронній енергії, визначеній при фіксованому положенні атомів, що визначається в тому чи іншому наближенні. В теорії псевдопотенціалу

повна енергія  $U$ , віднесена до одного атома, визначається формулою

$$U = U_0 + U_E + U_{bs} \quad (2.1)$$

де  $U_0$  - енергія атомної сфери,  $U_E$  - електростатична енергія Евальда,  $U_{bs}$  - внесок, пов'язаний з енергією зонної структури. Цю енергію взаємодії можна інтерпретувати як енергію деякого універсального, усередненого по координатам електронів і сортам іонних остовів поля парних взаємодій.

Перехід до розгляду модульованих кристалів і використання для їх опису  $(3+d)$ -мірних надпросторових груп супроводжується модифікацією рівнянь руху

$$\omega^2 A_j(b^*) = \sum_{b^{*'} j'} D_{\alpha\beta}(k-\Delta b^*, j j', b^* - b^{*'}) A_j(b^{*'}), \quad (2.2)$$

де

$$D(k, j j', b^*) = \sum_n m_j^{-1/2} m_{j'}^{-1/2} \phi_{\alpha\beta}^F(n, j j', b^*) \exp(-ikn). \quad (2.3)$$

Система (2.2) має ненульові розв'язки при умові рівності нулю детермінанта:

$$|D_{\alpha\beta}(k-\Delta b^*, j j', b^* - b^{*'}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{b^* b^{*'}}| = 0. \quad (2.4)$$

Обчислення величин  $D_{\alpha\beta}(k-\Delta b^*, j j', b^* - b^{*'})$  передбачає, що відомі залежності  $\phi_{\alpha\beta}(n, j j', t)$  від  $n$ , а також "фазові" характеристики модульованого кристалу.

Третій розділ присвячений основним принципам побудови моделей складних кристалічних ґраток кубічної сингонії, виходячи з  $(3+d)$ -мірних функцій повторення та суперпозиційної моделі мотиву. Приведені  $(3+d)$ -мірні базисні вектори і функції модуляції, а також загальна схема генезису ускладнень, що реалізуються в  $(2ax2ax2a)$ -надґратках на основі ПКР.

Структура кристалів визначається різними способами, наприклад, як згортка мотиву  $\rho_{яч}(r)$  з механізмом повторення  $\mathbb{W}(r)$ :

$$\rho_{кр}(r) = \rho_{яч}(r) * \mathbb{W}(r), \quad (3.1)$$

$$\mathbb{W}(r) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(r-na), \quad (3.2)$$

де  $na = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ ,  $a_1, a_2, a_3$  - базисні вектори ґратки.

Звичайно мотив розміщення атомів в елементарній комірниці визначається через маси атомів та їх координати:

$$\rho_{яч}(r) = m_1(x_1, y_1, z_1) + m_2(x_2, y_2, z_2) + \dots + m_n(x_n, y_n, z_n), \quad (3.3)$$

а мотив повторення  $\mathbb{W}(r)$  визначений на елементарному базисі.

Перехід до узагальнення симетрії кристалів зв'язаний з узагальненням симетрії мотиву і симетрії функції повторення,

(3+d)-мірний опис супроводжується переходом до (3+d)-мірних базисів. При цьому визначення механізму повторення мотиву може здійснюватися двома способами: реалізація (3+d)-мірного механізму повторення у вигляді

$$\mathbb{N}(r, \tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(r - na, \tau + m\Delta a) \quad (3.4)$$

або другого - спотвореного (модульованого)

$$\mathbb{N}(r, \tau; \tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(r - na + U(r - na, \tau + m\Delta a); \tau + m\Delta a) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(r(n, \tau); \tau) \quad (3.5)$$

з врахуванням модулюючих функцій зміщень  $U(r - na, \tau + m\Delta a)$ , які визначають додаткову модульовану структуру в системі вузлів та узагальнену трансляційну симетрію вузлів.

Для опису мотиву зручно ввести суперпозицію функцій\*

$$\rho_{\text{яч}}(r, \tau) = \rho_0(r, \tau) + \sum_t \delta \rho_t(r, \tau), \quad (3.6)$$

де  $\rho_0(r, \tau)$  задає мотив протокристалла, розподіляючи постійне поле мас у вузлах (3+d)-мірного базису

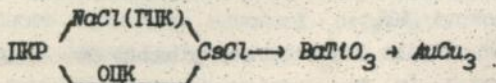
$$\rho_0(r, \tau) = \sum_t m_t(x_t, y_t, z_t, \tau) = \rho_0(r) = \text{const}, \quad (3.7)$$

а  $\delta \rho_t(r, \tau)$  - модулюючі функції масової окупації в (3+d)-вузлах

$$\delta \rho_t(r, \tau) = \sum_q M_t(q) f_t(n, \Delta m, q), \quad (3.8)$$

де  $M_t(q)$  амплітуда,  $f_t(n, \Delta m, q)$  - періодичні функції в (3+d)-мірному надпросторі.

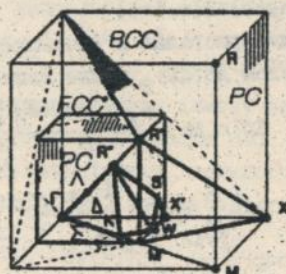
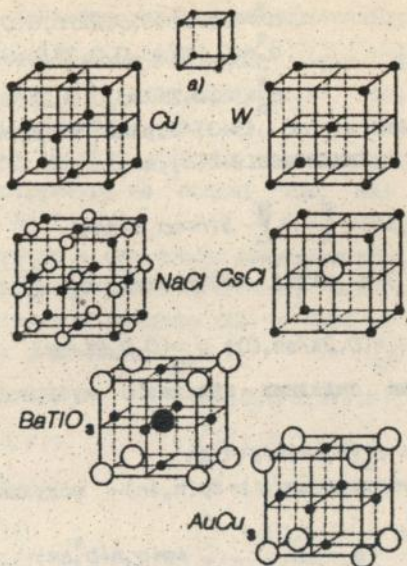
Вибір базису ПКР вихідним визначає параметри елементарних ґраток складних кристалів як йому кретні. Так, елементарні комірки ряду структур



можуть розглядатися як  $(2a \times 2a \times 2a)$ - надструктури (мал. 1а).

Так, потенція опису утворень кубічних кристалів з  $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґратками закладена в прямому та оберненому базисах:

$$\begin{array}{ll} a_1 = (a, 0, 0, -b/s, 0, 0); & a_1^* = (2\pi/a, 0, 0, 0, 0, 0); \\ a_2 = (0, a, 0, 0, -b/s, 0); & a_2^* = (0, 2\pi/a, 0, 0, 0, 0); \\ a_3 = (0, 0, a, 0, 0, -b/s); & a_3^* = (0, 0, 2\pi/a, 0, 0, 0); \end{array} \quad (3.9)$$



Мал.1. Структури з  $(2a \times a \times 2a)$ - надгратков (а),  
 трансформація ЗБ для  $(4a \times 4a \times 4a)$ - надструктур (б).

$$\begin{aligned}
 a &= (0, 0, 0, b, 0, 0); & a^* &= (2\pi/za, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0); \\
 a_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0); & a_5^* &= (0, 2\pi/za, 0, 0, 2\pi/b, 0); \\
 a_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b), & a_6^* &= (0, 0, 2\pi/za, 0, 0, 2\pi/b).
 \end{aligned}$$

Неважно перекопатися, що (3+3)-мірний надпростір визначес неспотворену ґраткову функцію носія  $\mathbb{H}(n, \Delta n)$ :

$$\mathbb{H}(n, \Delta n) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(r-na, \tau+m\Delta n), \quad (3.10)$$

а визначений через 3-х мірні компоненти  $a_5^* a_6^*$  набір векторів модуляції

$$q_{s_1} = (2\pi/za, 0, 0); \quad q_{s_2} = (0, 2\pi/za, 0); \quad q_{s_3} = (0, 0, 2\pi/za) \quad (3.11)$$

дозволяє описати мотиви складних кристалів кубічної сингонії як суперпозицію

$$\rho(n, \Delta n) = \rho_0(n, \Delta n) + \delta\rho(n, \Delta n), \quad (3.12)$$

де  $\rho_0(n, \Delta n)$  - мотив протокристалу, а  $\delta\rho(n, \Delta n)$  - модулюючий "масовий" доданок

$$\delta\rho(n, \Delta n) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \rho_{mj}(n, \Delta n) e^{im(q_j n + b_j^* \Delta n)}, \quad (3.13)$$

які у згортці з  $\mathbb{H}(n, \Delta n)$  задають структуру складного кристалу

$$\rho_{\text{КР}}(n, \Delta n) = \rho(n, \Delta n) * \mathbb{H}(n, \Delta n). \quad (3.14)$$

Так, узагальнений мотив кристалів з  $(2ax2ax2a)$ - надґратков та загальною структурною формулою  $AB(CD)_3$  можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned}
 \rho_0(n, \Delta n) &= \frac{m_A + m_B + 3m_C + 3m_D}{8}; & \delta\rho(n, \Delta n) &= \frac{m_A - m_B - m_C + m_D}{8} \sum_{j=1}^3 \cos(q_{2j} n + b_j^* \Delta n) + \\
 & + \frac{m_A - m_B + 3m_C - 3m_D}{8} \cos\left\{ \sum_{j=1}^3 q_{2j} n + \sum_{j=1}^3 b_j^* \Delta n \right\} + \\
 & + \frac{m_A + m_B - m_C - m_D}{8} \cos\left\{ \sum_{j=1}^3 q_{2j} n + \sum_{j=1}^3 b_j^* \Delta n \right\} \sum_{j=1}^3 \cos(q_{2j} n + b_j^* \Delta n). \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

Вирази (3.15) описують мотив кристалів типу  $NaCl$ , якщо  $m_A = m_C = m_{Na}$ ,  $m_B = m_D = m_{Cl}$ ; ГЦК - при  $m_A = m_C = m_{Cu}$ ,  $m_B = m_D = 0$ ; структуру  $CsI$  -  $m_A = m_C = m_{Cs}$ ,  $m_B = m_D = 0$ ; ОЦК -  $m_A = m_B = m_W$ ,  $m_C = m_D = 0$ ; кристалів типу  $BaTiO_3$  -  $m_A = m_{Ba}$ ,  $m_B = m_{Ti}$ ,  $m_C = m_O$ ,  $m_D = 0$ ; і  $CuAu_3$  - при  $m_A = m_{Cu}$ ,  $m_C = m_{Au}$ ;  $m_B = m_D = 0$ .

Наведені структури, за винятком кристалів типу  $NaCl$ , можуть розглядатися як дефектні по відношенню до загальної структурної

формули  $AB(CD)_3$ .

Розглянуте поетапне ускладнення кристалів ПКР - ПК - ОКЦ -  $CsCl$  реалізує замкнуте взаємоперетворення ґраток ( $ПКР \xrightarrow{q} ПК \xrightarrow{q'} ПК'$ ) та їх зон Бриллюена, що супроводжується збереженням абстрактної (узагальненої)  $O_h$ -симетрії (мал.16).

У четвертому розділі описана загальна схема ускладнення у  $(4ax4ax4a)$ -надструктурі на основі ОЦК, яка відповідає ланцюжку кристалів  $ОЦК \rightarrow NaCl \rightarrow Ge \rightarrow ZnS \rightarrow BiF_3 \rightarrow CaF_2 \rightarrow Cu_2O$ .

Аналіз структур з  $(4ax4ax4a)$ -надструктуров вказує, що в якості протокристалу зручно обрати одноатомну ОЦК-ґратку.  $(3+1)$ -мірний  $\mathbb{H}(r, \tau)$  для кристалів в ланцюжку  $ОЦК \rightarrow NaCl \rightarrow Ge \rightarrow ZnS \rightarrow BiF_3 \rightarrow CaF_2$  записується у вигляді:

$$\begin{aligned} a_1 &= (\bar{a}, a, a, -b/4); & a_1^* &= (0, \pi/a, \pi/a, 0); \\ a_2 &= (a, \bar{a}, a, -b/4); & a_2^* &= (\pi/a, 0, \pi/a, 0); \\ a_3 &= (a, a, \bar{a}, -b/4); & a_3^* &= (\pi/a, \pi/a, 0, 0); \\ a_4 &= (0, 0, 0, b); & a_4^* &= (\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a, 2\pi/b). \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\text{вектор модуляції } q' = \pi/2a, \pi/2a, \pi/2a \quad (4.2)$$

разом з  $-q'$  утворюють двовекторну зірку, а  $2q'$ -одновекторну.

Бездефектна двоколірна структура на базі ОЦК, що відповідає кристалам типу  $NaCl$ , задається  $(3+1)$ -мотивом:

$$\rho_0(r, \tau) = \frac{m_1 + m_2}{2}, \quad \delta\rho(r, \tau) = \frac{m_1 - m_2}{2} \left[ \cos(q'n + b^* \Delta n) + \sin(q'n + b^* \Delta n) \right],$$

виходячи з того, що кристали типу алмазу можуть розглядатися також як дефектні з вакансіями в позиціях  $m_1$  або  $m_2$ . Опис структури сфалериту пов'язаний з наявністю в модулюючій функції доданку, що містить вектор модуляції  $2q'$ . При цьому

$$\begin{aligned} \rho_0(r, \tau) &= \frac{m_1 + m_2}{4}, \quad \delta\rho(r, \tau) = \frac{m_1 - m_2}{4} \cos(2(q'n + b^* \Delta n)) + \\ &+ \left[ \frac{m_1 + m_2}{4} + \frac{m_1 - m_2}{4} \cos(2(q'n + b^* \Delta n)) \right] \left[ \cos(q'n + b^* \Delta n) + \sin(q'n + b^* \Delta n) \right]. \end{aligned}$$

Сукупність доданків, що містять вектори модуляції  $q'$ ,  $2q'$  у вигляді:

$$\begin{aligned} \rho_0(r, \tau) &= \frac{m_1 + 3m_2}{4}, \\ \delta\rho(r, \tau) &= \frac{m_1 - m_2}{4} \cos(2(q'n + b^* \Delta n)) + \frac{m_1 - m_2}{2} \cos(q'n + b^* \Delta n) \end{aligned}$$

визначає бездефектний мотив кристалів типу  $BiF_3$  так і дефектну по

відношення до неї структуру сполуки  $\text{CaF}_2$  шляхом заміни  $\frac{m_1+3m_2}{4}$  на  $\frac{m_1+2m_2}{4}$ ,  $\frac{m_1-m_2}{4}$  на  $\frac{m_1-2m_2}{4}$ , а також  $\frac{m_1-m_2}{4}$  на  $\frac{m_1}{2}$ . При умові  $m_2=0$  (4.6) описує ГЦК ґратку.

Аналіз структури  $\text{Cu}_2\text{O}$  вказує, що для її опису необхідно включити в розгляд, поряд з зірками модуляції  $q'$  (4.2), також зірку вектора модуляції:

$$\begin{aligned} q'_1 &= (0, \pi/a, \pi/2a), & q'_2 &= (\pi/2a, 0, \pi/2a), & q'_3 &= (\pi/2a, \pi/2a, 0), \\ q'_4 &= (0, \bar{\pi}/2a, \pi/2a), & q'_5 &= (\bar{\pi}/2a, 0, \pi/2a), & q'_6 &= (\bar{\pi}/2a, \pi/2a, 0). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Мотив кристалу  $\text{Cu}_2\text{O}$  може розглядатися як суперпозиція ОЦК + ГЦК +  $2nS$  ( $4ax4ax4a$ ) - надструктур:

$$\begin{aligned} \rho_0(r, \tau) &= \frac{m_1+2m_2}{8}, \\ \delta\rho(r, \tau) &= \frac{m_1}{8} \sum_{l=1}^6 \cos(q'_l n + b^* \Delta n) + \frac{m_1-2m_2}{8} \cos(2(q' n + b^* \Delta n)) + \\ &+ \frac{m_1}{2} \cos(q' n + b^* \Delta n) + \left\{ \frac{m_2-m_1}{4} - \frac{m_2+m_1}{4} \cos(2(q' n + b^* \Delta n)) \right\} \left[ \cos(q' n + b^* \Delta n) + \right. \\ &\left. + \sin(q' n + b^* \Delta n) \right]. \end{aligned}$$

Виключення зірки вектору  $q'_i$  приводить до відмінності модуляційних функцій різних атомів.

П'ятий розділ присвячений дослідженню переходу від кубічної до тетрагональної сингонії. При розгляді кристалів тетрагональної сингонії використовуються тетрагонально деформовані  $(3+d)$ -мірні функції повторення  $\mathbb{W}(r, \tau)$  для кристалів типу  $\text{AuCu}$  та сптворені  $(3+d)$ -мірні  $\mathbb{W}(r, \tau; \tau)$  функції повторення для ланцюжка  $\text{ZnS} \rightarrow \text{AgGaS}_4 \rightarrow \text{CdGa}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{InPS}_4$ . Приведені  $(3+d)$ -мірні базиси, вектори модуляції, модуляційні доданки та узагальнена схема ускладнення.

Пониження симетрії, яка обумовлена деформацією однорідного евклідового простору, супроводжується зміною орієнтації векторів модуляції або суми векторів зірки відносно об'ємної діагоналі ЗБ ПКР.

Розгляд тетрагонально деформованої простої кубічної ґратки дозволяє описати кристали  $\text{Smm}$  як  $(3+1+1)$ -мірну структуру яка задається базисами:

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, 0, 0, -b/2, 0); & a_1^* &= (2\pi/a, 0, 0, 0, 0); \\ a_2 &= (0, a, 0, -b/2, 0); & a_2^* &= (0, 2\pi/a, 0, 0, 0); \\ a_3 &= (0, 0, a', -b/2, -c/2); & a_3^* &= (0, 0, 2\pi/a', 0, 0); \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$a_4 = (0, 0, 0, b, 0); \quad a_4^* = (\pi/a, \pi/a, \pi/a', 2\pi/b, 0);$$

$$a_5 = (0, 0, 0, 0, c); \quad a_5^* = (0, 0, \pi/a', 0, 2\pi/c),$$

які в свою чергу визначають вектори модуляції  $q_{T1} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a')$   
 $i q_{T2} = (0, 0, \pi/a')$ , при цьому мотив записується у вигляді:

$$\rho_0(r, \tau) = \frac{m_1 + m_2}{4}, \quad \delta\rho_1(r, \tau) = \frac{m_1 - m_2}{4} \cos(q_{T1} n + b^* \Delta n),$$

$$\delta\rho_2(r, \tau) = \left[ \frac{m_1 + m_2}{2} + \frac{m_1 - m_2}{2} \cos(q_{T1} n + b^* \Delta n) \right] \cos(q_{T2} n + b^* \Delta n). \quad (5.2)$$

Аналіз механізму ускладнення кристалічних структур типу  $ZnS$ - $AgGaS_2$ - $CdGaS_2$ - $ZnPS_4$  показав, що ці структури можуть бути розглянуті в квазікубічному наближенні, виходячи з  $(3+1+1)$ -мірних базисів:

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, a, a, -b/4, -c/8); & a_1^* &= (0, \pi/a, \pi/a, 0, 0); \\ a_2 &= (a, \bar{a}, a, -b/4, 3c/8); & a_2^* &= (\pi/a, 0, \pi/a, 0, 0); \\ a_3 &= (a, a, \bar{a}, -b/4, -3c/8); & a_3^* &= (\pi/a, \pi/a, 0, 0, 0); \\ a_4 &= (0, 0, 0, b, 0); & a_4^* &= (\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a, 2\pi/b, 0); \\ a_5 &= (0, 0, 0, 0, c); & a_5^* &= (0, \pi/2a, \bar{\pi}/4a, 0, 2\pi/c), \end{aligned} \quad (5.3)$$

з векторами модуляції  $q'$  (4.2) та вектором модуляції тетрагонального типу  $q_{T2}' = (0, \pi/2a, \bar{\pi}/4a)$ , обумовленим наявністю надструктури  $c=8a$  в напрямку осі  $z$ .

Мотив структури  $AgGaS_2$  в квазікубічному наближенні запишемо через мотив протокристалу з ОЦК-граткою

$$\begin{aligned} \rho_0(r, \tau) &= \frac{m_1 + m_2 + 2m_3}{8}, & \delta\rho(r, \tau) &= \frac{m_1 + m_2 - 2m_3}{8} \cos 2(q' n + b^* \Delta n) + \\ &+ \left[ \frac{m_1 + m_2 + 2m_3}{8} + \frac{m_1 + m_2 - 2m_3}{8} \cos 2(q' n + b^* \Delta n) \right] \left\{ \cos(q' n + b^* \Delta n) + \right. \\ &+ \left. \sin(q' n + b^* \Delta n) \right\} + \frac{m_1 - m_2}{4} \left\{ 1 + \left[ \cos(q' n + b^* \Delta n) + \sin(q' n + b^* \Delta n) \right] \right\} \times \\ &\times \left[ \cos(q_{T2}' n + c^* \Delta n) + \sin(q_{T2}' n + c^* \Delta n) \right] \cos^2 2(q_{T2}' n + c^* \Delta n), \end{aligned} \quad (5.4)$$

де  $m_1, m_2, m_3$  - маси атомів срібла, галія та сірки, відповідно.

Вектор модуляції  $q_{T2}'$  з необхідністю приводить до переходу від групи  $O_h$  до її підгрупи  $D_{2h}$ , що пов'язано з нерівністю його компонент. Вектор  $q_{T2}'$  належить до восьмипроменевої зірки:

$$(0, \pi/2a, \bar{\pi}/4a), (0, \bar{\pi}/2a, \bar{\pi}/4a), (0, \pi/2a, \pi/4a), (0, \bar{\pi}/2a, \pi/4a),$$

$$(\pi/2a, 0, \bar{\pi}/4a), (\bar{\pi}/2a, 0, \bar{\pi}/4a), (\pi/2a, 0, \pi/4a), (\bar{\pi}/2a, 0, \pi/4a). \quad (5.5)$$

Подальше покращення опису структури приведені кристалів

потребує введення деформованої ОЦК гратки та переходу до спотвореної функції повторення  $\mathbb{N}(r, \tau; \tau)$ :

$$\mathbb{N}(r, \tau; \tau) = \sum_{m, n} \delta(R - na + X_0 + U(q_{T2}', q', d^*); \tau - m\Delta n), \quad (5.6)$$

де

$$U(q_2', q', d^*, c^*) = \Delta \tau \left[ \begin{array}{c} \cos(q_{T2}' n + c^* \Delta n - \pi/4) \\ \sin(q_{T2}' n + c^* \Delta n - \pi/4) \\ 0 \end{array} \right] f(q', q_{T2}') \delta(R - na, \tau - m\Delta n), \quad (5.7)$$

а

$$f(q_1', q_2') = \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos(q' n + d^* \Delta n) + \sin(q' n + d^* \Delta n) \right] \sin^2(q_{T2}' n + c^* \Delta n), \quad (5.8)$$

де  $X_0$ -координата атому сірки, доданок  $-\pi/4$  обумовлений локалізацією поля статичного зміщення в позиціях атомів сірки. Останнє в структурах типу  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  і  $\text{InPS}_4$  реалізується функцією модуляції зміщенням:

$$U(q_{T2}', c^*) = \left[ \begin{array}{l} \Delta \tau \cos(q_{T2}' n + c^* \Delta n - \pi/4) + \Delta \tau \sin(q_{T2}' n + c^* \Delta n - \pi/4) \\ \Delta \tau \sin(q_{T2}' n + c^* \Delta n - \pi/4) + \Delta \tau \cos(q_{T2}' n + c^* \Delta n - \pi/4) \\ \Delta z \cos^2(q_{T2}' n + c^* \Delta n - \pi/4) \end{array} \right] \quad (5.9)$$

у виразі (5.7). У такий спосіб відновлюється ідентичність узагальненої симетрії підсистеми катіонів та аніонів.

Застосування концепції надпросторової симетрії до опису структури кристала базувалось в значній мірі на моделі протокристала. Шостий розділ присвячений розгляду поняття протокристала стосовно до досліджень динаміки гратки складного кристалу. Слідуючи логіці концепції надпросторової симетрії вважається, що в складному кристалі можна вибрати універсальне силове поле, яке визначається усередненими по восьму кристалу характеристиками електронної підсистеми, яке не "пам'ятає" сорт атому, позицію якого вибрано початком системи координат. У це універсальне силове поле поміщена ядерна підгратка з різними "масовими" характеристиками в позиціях локалізації атомів. Відмінність "масових" характеристик пов'язана з врахуванням як дійсно масової відмінності атомів, так і відмінності, обумовленої остовом атома. Усереднена "масова" характеристика, універсальне силове поле взаємодії атомів формує протокристал як основний стан при дослідженні динаміки гратки складного кристала. Таким чином, задана модель адекватна одноатомним кристалічним граткам.

Для переходу до (3+d)-мірного опису проаналізована модель

протокристалу, для чого введені оператори узагальнених трансляцій виду  $T(a, -\Delta a)$  и  $T(0, b)$ , які визначають  $u_\alpha(n, \Delta n)$ :

$$u_\alpha(n, \Delta n) = v_\alpha(n, \Delta n) e^{ikna - i b^* \Delta na},$$

де  $v_\alpha(n, \Delta n) = v_\alpha(n=n', \Delta n-\Delta n') = v_\alpha(n, -\Delta n+b)$  - періодичні функції.

Повна система рівнянь руху протокристалу может бути записана у вигляді:

$$-\omega^2 \rho_0 \sum_{b^*} A_\alpha(b^*) + D_{\alpha\beta}^\Pi(k-b^*) A_\beta(b^*) = 0. \quad (6.1)$$

Система рівнянь (6.1) має відмінні від нуля розв'язки при рівності нулю добутку визначників

$$\prod_l \left| \rho_0^{-1} D_{\alpha\beta}(k-\Delta b_l^*) - \omega^2 \right| = 0. \quad (6.2)$$

Розв'язки (6.2) визначають сукупність дисперсійних кривих  $\omega_{\Pi l}^2((k-\Delta b^*))$  для протокристалу, які в моделі майже вільних електронів при дослідженні енергетичного спектру електронної підсистеми відповідають переходу до приведеної ЗБ та генетично пов'язані з моделлю "згортання ЗБ" та модельного розгляду сильноанізотропних кристалів. Кожному значенню хвильового вектора  $k$ , вибраному в ЗБ складного кристалу, відповідає  $l$  розв'язків  $\omega_j^2(k)$ , оскільки існує  $l$  векторів  $b^*$ .

Відмітимо, що розглянута схема законів дисперсії протокристалу справедлива для кристалів з функцією повторення  $\mathbb{W}(r, \tau)$ . Перехід до спотвореної функції повторення  $\mathbb{W}(r, \tau; \tau)$  зв'язаний з ускладненням  $D_{\alpha\beta}(k-\Delta b^*, b^*-b^*)$  та вимагає подальшого вивчення.

Для кристалів кубічної сингонії, які розглядаються як (zxzxzx)-надгратки, динамічні матриці  $D_{\alpha\beta}(k-\Delta b^*)$  протокристалу створюють потенцію для опису законів дисперсії складних кристалів за допомогою механізму модулювання функції мотиву. Складні кристали кубічної сингонії в  $(3+d)$ -мірному описі характеризуються модуляцією квазімасового доданку  $\delta\rho(r, \tau)$ , при цьому рівняння руху

$$-\omega^2 \rho_0 \sum_{b^*} A_\alpha(b^*) e^{ikna - i b^* \Delta n} - \omega^2 \sum_{b^*} \rho(b^*) e^{i b^* \Delta n} A_\alpha(b^*) e^{ikna - i b^* \Delta n} + \sum_{b^*} D_{\alpha\beta}(k-\Delta b^*) A_\beta(b^*) e^{ikna - i b^* \Delta n} = 0 \quad (6.3)$$

має вигляд:

$$-\omega^2 \sum_{b^*} A_\alpha(b^*) - \omega^2 \sum_{b^*} \frac{\delta\rho(b^*)}{\rho_0} A_\alpha(b^*-b^*) + \frac{1}{\rho_0} \sum_{b^*} D_{\alpha\beta}(k-\Delta b^*) A_\beta(b^*) = 0. \quad (6.4)$$

Система рівнянь (6.4) відповідає наближенню псевдопотенціала в

теорії електронного спектру, де "псевдопотенціалом" виступає Фур'є-компонента оператора дефекту маси  $\frac{\delta\rho(b^{*'})}{\rho_0}$  та має відмінні від нуля розв'язки при умові рівності нулю визначника

$$\left| \frac{1}{\rho_0} \sum_b D_{\alpha\beta}(k-\Delta^*b^*) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{b^*,b^{*'}} - \omega^2 \delta_{b^*,b^{*'}} - b^{*'} \delta_{\alpha\beta} \frac{\delta\rho(b^{*'})}{\rho_0} \right| = 0. \quad (6.5)$$

Матриця цього визначника ермітова, її власні значення дійсні, а з фізичних міркувань додатні. Перепишемо визначник у виді:

$$\begin{vmatrix} D_{\alpha\beta}(k) - \omega^2 E & C_{12} \omega^2 E & C_{13} \omega^2 E & \dots & C_{1l} \omega^2 E \\ C_{21} \omega^2 E & D_{\alpha\beta}(k - \Lambda^* b^*) - \omega^2 E & C_{23} \omega^2 E & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{l1} \omega^2 E & C_{l2} \omega^2 E & \dots & \dots & D_{\alpha\beta}(k - l \Lambda^* b^*) - \omega^2 E \end{vmatrix} = 0, \quad (6.6)$$

де  $E$  - одинична матриця третього порядку, а

$$C_{ij} = \sum_b \frac{\rho(b^{*'})}{\rho_0} \delta_{b^*,b^{*'}} - b^{*'} \delta_{\alpha\beta} \quad (6.7)$$

оператор дефекту мас (псевдопотенціал).

Таким чином, застосування концепції  $(3+d)$ -мірної симетрії дозволяє послідовно сформулювати аналог теорії псевдопотенціала стосовно до вивчення динаміки ґратки складного кристала. Одержана аналогія між розглядом електронних та фононних спектрів базується на загальності симетрії обох підсистем. Концепція надпросторової симетрії дозволила виявити вищу групу симетрії, яка реалізується в моделі протокристала та сформулювати поняття псевдопотенціала стосовно до коливної підсистеми. Слід відзначити, що і локальний псевдопотенціал стосовно до електронного спектру і оператор дефекту маси описуються як збурення скалярного типу.

Визначник (6.6) суттєво спрощується при виконанні умов комутативності:

$$D_{\alpha\beta}(k - s \Lambda^* b^*) D_{\alpha\beta}(k - s' \Lambda^* b^*) = D_{\alpha\beta}(k - s' \Lambda^* b^*) D_{\alpha\beta}(k - s \Lambda^* b^*), \quad (6.8)$$

де  $s$  і  $s'$  - цілі числа від 0 до  $s_m$ ,  $s_m \Lambda^* b^* = K$ ,  $K$  - вектор ґратки. У цьому випадку справедливе загальне перетворення  $T_1$ , що дозволяє записати

$$D_{\alpha\beta}(k-s\Delta^*b^*) = T_t^{-1} \Omega_t(k-s\Delta^*b^*) T_t \quad (6.9)$$

та переписати (6.6) як добуток визначників, записаних через власні значення  $\Omega_t$  матриць  $D_{\alpha\beta}$ :

$$\prod_{j=1}^3 \begin{vmatrix} \Omega_j(k) - \omega^2 & C_{12}\omega^2 & C_{13}\omega^2 & \dots \\ C_{21}\omega^2 & \Omega_j(k-s\Delta^*b^*) - \omega^2 & C_{23}\omega^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{j1}\omega^2 & \dots & \dots & \dots \Omega_j(k-s\Delta^*b^*) - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (6.10)$$

Слід відзначити, що така спрощена ситуація реалізується в деяких високосиметричних напрямках.

Вирази (6.6) и (6.10) визначають перенормуючі співвідношення дисперсійних кривих  $\omega_j^2(k)$  протокристалів з мотивом  $\rho_0(r, \tau)$ , які приводять до дисперсійних кривих складних кристалів з мотивом  $\rho(r, \tau)$ .

У сьомому розділі сформульована схема розрахунку динаміки кристалів кубічної сингонії, що дозволяє розглядати загальний генезис ускладнення динамічних спектрів, який слідує із (3+d)-мірного опису структур з  $(2a \times 2a \times 2a)$ -надгратков.

Динамічні матриці протокристалів  $D_{\alpha\beta}(k)$  описуються вищою групою симетрії  $O_h^1$ , тому для одновомних структур з такою симетрією можна досить просто записати вигляд  $D_{\alpha\beta}(k-q_t)$ . Виконання умов комутативності (6.8) та одновекторність зірки вектора модуляції  $q$  для кристалів типу  $NaCl$  дозволяє переписати визначник (6.10) в X-T-R напрямках ЗБ у вигляді:

$$\prod_{t=1}^3 \begin{vmatrix} \omega_t^2(k) - \omega^2 & -A\omega^2 \\ -A\omega^2 & \omega_t^2(k-q) - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (7.1)$$

з розв'язком

$$\omega^2(k) = \frac{A_t(k) \pm \sqrt{A_t(k) - 4B_t(k)(1-A^2)}}{2(1-A^2)}, \quad (7.2)$$

$$A_t(k) = \omega_t^2(k) + \omega_t^2(k-q), \quad B_t(k) = \omega_t^2(k)\omega_t^2(k-q),$$

визначаючи тим самим власні значення динамічної матриці кристала як комбінації власних значень протокристалів, зв'язаних вектором модуляції  $q$ , а дисперсійні криві протокристалів формуються, виходячи із значень силових постійних універсального поля  $\alpha_{Tt}$  і феноменологічного параметру  $l(k)$ , який описує вплив макроскопічного електромагнітного поля.

Знання аналітичних виразів для високосиметричних напрямків ЗБ дозволяє провести розрахунок дисперсійних кривих кристалів типу NaCl шляхом їх кореляції відносно експериментальних даних по нейтронному розсіюванню.

При дослідженні  $\omega_i^2(k)$  у точці загального положення умова комутативності (6.8) не виконується, тому рівняння (7.1) потрібно розглядати в загальному вигляді. Для зручності запису введені матричні позначення, за допомогою яких рівняння руху (6.4) переписуться у вигляді:

$$|D - \omega^2(I \times E)| = 0, \quad (7.5)$$

де  $I$  і  $E$  - одиничні матриці порядку з 1 3, відповідно,  $D$  - блочно-діагональна матриця порядку  $3z$ :

$$D = \begin{pmatrix} D_{\alpha\beta}(k) & 0 & 0 \\ 0 & D_{\alpha\beta}(k-q) & 0 \\ 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & D_{\alpha\beta}(k-sq) \end{pmatrix}, \quad (7.6)$$

а рівняння руху складного -

$$|D - \omega^2(C \times E)| = 0, \quad (7.7)$$

де  $C$  - циркулянт потенціалу дефекту мас, символ позначає кронекерівський добуток матриць. Приведення визначника (7.7) до задачі на власні значення потребує переходу до рівняння

$$|D' - \omega^2(I' \times E)| = 0, \quad (7.8)$$

де  $D'$  - блочна матриця порядку  $3z$ , кожний блок 3-го порядку якої є суперпозицією динамічних матриць  $D_{\alpha\beta}(k)$ ,  $D_{\alpha\beta}(k-q)$ , ...,  $D_{\alpha\beta}(k-sq)$ ,  $I'$  - блочно-одинична матриця

$$I' = s' \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, \quad (7.9)$$

де  $s'$  - число гілок фононного спектру складного кристала, яке співпадає з числом власних значень матриці  $D'_{\alpha\beta}$

$$|D_{\alpha\beta} - \omega^2 E| = 0. \quad (7.10)$$

Запишемо проміжний вид визначника (7.1) для кристалів типу NaCl у формі:

$$\begin{vmatrix} D_{\alpha\beta} - \omega^2 E & -AD_{\alpha\beta} \\ -AD_{\alpha\beta} & D'_{\alpha\beta} + D_{\alpha\beta} A^2 - \omega^2 E (1 - A^2) \end{vmatrix} = 0, \quad (7.11)$$

де  $D_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta}(k)$ ,  $D'_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta}(k-q)$ ,  $A = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$ .

Граничний перехід  $\text{NaCl} \rightarrow \text{ПКР}$  відповідає  $A=1$ . Тоді  $1 - A^2 = 0$  і визначник (7.11) зводиться до

$$\begin{vmatrix} D_{\alpha\beta} - \omega^2 E & -AD_{\alpha\beta} \\ AD_{\alpha\beta} & D'_{\alpha\beta} + D_{\alpha\beta} \end{vmatrix} = 0, \quad (7.12)$$

який в свою чергу трансформується до визначника третього порядку

$$|\tilde{D}_{\alpha\beta} - \omega^2 E| = 0, \quad (7.13)$$

де 
$$\tilde{D}_{\alpha'\beta'-1} = D_{\alpha'\beta'-1} - \frac{D_{\alpha'\beta'-1} D_{\alpha'-1\beta'}}{D_{\alpha'\alpha'}} \quad (7.14)$$

задає рекурентне співвідношення для поетапного пониження порядку визначника.

Поруч з одноатомними ґратками з ПК-структурою (Cu) існують також стабільні утворення із структурою ОПК (W). У цьому випадку аналізується трьохвекторна зірка  $q_i$ , визначена (3+3)-м базисом.

Динамічна матриця кристалів, що описуються сукупність зірок, визначається детермінантом:

$$\begin{vmatrix} \sum_{b_i^* b_j^*} D_{\alpha\beta}(k - \Delta(b_i^* + b_j^*)) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{b_i^* + b_j^*, b_i^* + b_j^*} - \\ - \omega^2 \delta_{b_i^* + b_j^*, (b_i^* + b_j^* - b_i^* - b_j^*)} \delta_{\alpha\beta} \frac{\delta \rho(b_i^* + b_j^*)}{\rho_0} \end{vmatrix} = 0. \quad (7.15)$$

У випадку  $(2a \times 2a \times 2a)$ -надґратки визначник протокристал (7.6) задається у формі

$$\prod_{j=1}^8 |D_{\alpha\beta}(k - (q + q_j)) - \omega^2| = 0, \quad (7.16)$$

а матриця  $C$  в (7.7) має вигляд матричної суперпозиції кронекерівських визначників:

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \times C_1 + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \times C_2, \quad (7.17)$$

де 
$$C_1 = \begin{vmatrix} 1 & C & C & C \\ C & 1 & C & C \\ C & C & 1 & C \\ C & C & C & 1 \end{vmatrix}, \quad C_2 = \begin{vmatrix} A & B & B & B \\ B & A & B & B \\ B & B & A & B \\ B & B & B & A \end{vmatrix}$$

відповідні циркулянти потенціалу дефекту мас.

Реально існуюча кристалічна структура  $\text{BaTiO}_3$  розглядається як дефектна по відношенню до  $AB(CD)_3$  з вакансіями в позиціях  $D=0$  та коефіцієнтами матриць:

$$A = \frac{m_1 - m_2 - 3m}{m_1 + m_2 + 3m}, \quad B = \frac{m_1 + m_2 - m}{m_1 + m_2 + 3m}, \quad C = \frac{m_1 - m_2 - m}{m_1 + m_2 + 3m}. \quad (7.18)$$

Реалізація вакансії в позиції  $C$  ( $m_2=0$ ) характерна для структури  $\text{CuAu}_3$

$$C=B = \frac{m_{\text{Cu}} - m_{\text{Au}}}{m_{\text{Cu}} + 3m_{\text{Au}}}, \quad A=1. \quad (7.19)$$

Перехід до структури  $\text{CsCl}$  максимально спрощує структуру циркулянтів, вводячи умовою  $B=A = \frac{m_{\text{Cs}} - m_{\text{Cl}}}{m_{\text{Cs}} + m_{\text{Cl}}}$ ,  $C=1$  - дефект в позиції  $B$ .

Додаткові умови, які приводять до збільшення числа вакансій, супроводжуються зміною числа розв'язків  $\omega^2(k)$ . Наприклад, визначник динамічної матриці  $\text{BaTiO}_3$  має вигляд:

$$\begin{vmatrix} D_{lj} - I(5) E \omega^2 & C_{lj} \\ C_{lj} & D_{lj} \end{vmatrix} = 0, \quad (7.24)$$

де  $I(5)$  - одинична діагональна матриця 5-го порядку. Порядок цього визначника співпадає з порядком класичного визначника динамічної матриці п'ятиатомної ґратки. Аналогічним чином здійснюється перехід до опису структур  $\text{AuCu}_3$  та  $\text{CsCl}$ . Зменшення числа власних значень визначників при зміні компонент потенціала дефекту має зручне при узагальненому аналізі та розрахунку динаміки кристалів з  $(\text{axaxaxa})$ -надґратками.

Накладання  $(\text{axaxaxa})$ -надструктури розглянуто у восьмому розділі. Гіпотетична гранично щільна 16 атомна бездефектна структура визначається формулою  $AB(CD)_3(FE)_4$  та описується 48-мірною динамічною матрицею.

У випадку структур типу  $\text{Ge}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CaF}_2$  і  $\text{BiF}_3$  можливо провести їх опис на  $(3+1)$ -базисі, що дозволяє розглядати для них 12-мірну динамічну матрицю:

$$\begin{vmatrix} D - \omega^2 E & -(A-tB)\omega^2 E & -C\omega^2 E & (A+tB)\omega^2 E \\ -(A+tB)\omega^2 E & D^1 - \omega^2 E & -(A-tB)\omega^2 E & -C\omega^2 E \\ -C\omega^2 E & -(A+tB)\omega^2 E & D^2 - \omega^2 E & -(A-tB)\omega^2 E \\ -(A-tB)\omega^2 E & -C\omega^2 E & -(A+tB)\omega^2 E & D^3 - \omega^2 E \end{vmatrix} = 0, \quad (8.1)$$

де  $D = D_{\alpha\beta}(k)$ ,  $D^1 = D_{\alpha\beta}(k-q)$ ,  $D^2 = D_{\alpha\beta}(k-2q)$ ,  $D^3 = D_{\alpha\beta}(k-3q)$  - динамічні матриці протокристалу з циркулянтами:

$$C = \begin{pmatrix} 1 & (A-tB) & C & (A+tB) \\ (A+tB) & 1 & (A-tB) & C \\ C & (A+tB) & 1 & (A-tB) \\ (A-tB) & C & (A+tB) & 1 \end{pmatrix}. \quad (8.2)$$

Опис різних кристалів зв'язаний із зміною компонент циркулянту.

Так, для кристалів типу  $\text{NaCl}$   $A=B = \frac{m_{\text{Na}} - m_{\text{Cl}}}{2(m_{\text{Na}} + m_{\text{Cl}})}$ ,  $C=0$ ,  $L=2A$ ; кристалом типу ГЦК відповідає  $A=C=1$ ,  $B=0$ ; кристалом типу  $\text{Ge}$  -  $A=B=\frac{1}{2}$ ,  $C=0$ ; кристалом типу  $\text{ZnS}$  -  $A = \frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{Zn}} + m_{\text{S}}}$ ,  $B = \frac{m_{\text{S}}}{m_{\text{Zn}} + m_{\text{S}}}$ ,  $C=A-B$ ; кристалом типу  $\text{CaF}_2$  -  $A = \frac{m_{\text{Ca}}}{m_{\text{Ca}} + 2m_{\text{F}}}$ ,  $C = \frac{m_{\text{Ca}} - 2m_{\text{F}}}{m_{\text{Ca}} + 2m_{\text{F}}}$ ,  $B=0$  і кристалом типу  $\text{BiF}_3$  -  $A=C = \frac{m_{\text{Bi}} - m_{\text{F}}}{m_{\text{Bi}} + 3m_{\text{F}}}$ ,  $B=0$ .

З врахуванням компонент циркулянтів динамічна матриця (8.1) для кристалів  $\text{NaCl}$ , наприклад, приводиться до вигляду (7.7) з коефіцієнтами

$$\begin{aligned} D_{11} &= D, & D_{12} &= \frac{L(1+t)}{2}D, & D_{13} &= \frac{tL}{2-A}D, & D_{14} &= \frac{L(1-t)}{2}D, \\ C_{11} &= 1, & C_{22} &= \frac{2-L^2}{2}, & D_{22} &= D^1 + \frac{L^2}{2}D, & D_{23} &= -(D^1 + \frac{L^2}{2}D) \frac{L(1+t)}{2-L^2}, & D_{24} &= -\frac{tL}{2}D, \\ D_{33} &= D^2 + \frac{2L^2}{(2-L^2)^2}D^1 + \frac{L^4}{(2-L^2)^2}D, & D_{34} &= \frac{L(1+t)}{2}(D^2 + \frac{2L^2}{(2-L^2)^2}D), \\ D_{44} &= D^3 + \frac{L^2}{2}D^2 + \frac{2L^2}{(2-L^2)^2}D, & C_{33} &= \frac{2(1-L)^2}{2-L^2}, & C_{44} &= \frac{(1+L^2)(2+L^2)}{2-L^2}. \end{aligned}$$

Одержаний зв'язок між компонентами циркулянтів дозволяє перейти до визначника 9-го порядку для трьохатомної структури  $\text{CaF}_2$ , визначника третього порядку для ГЦК-ґратки та визначника 6-го порядку, який охоплює всі алмазоподібні кристали, включаючи і бінарні. Для всіх цих кристалів характерна трансформація ЗБ від ОКЦ ( $2ax2ax2a$ ) до ЗБ ГЦК ( $4ax4ax4a$ ).

Повне розділення повздовжніх та поперечних гілок коливань у X-Г-R напрямках базується на комутативності динамічних матриць  $D_{\alpha\beta}(k-s, \Delta^* b^*)$  при різних  $t$ , що дозволяє переписати (8.1) через власні значення  $\omega_{ot}(k)$ . Враховуючи явний вигляд компонент циркулянту і динамічної матриці протокристалу для структури офериту одержимо визначник:

$$\begin{array}{l} 3 \\ \Pi \\ f=1 \end{array} \left| \begin{array}{cccc} \omega_{of}^2(k) - \omega^2(k) & -m_{12}\omega^2(k) & -m\omega^2(k) & -m_{12}^*\omega^2(k) \\ -m_{12}^*\omega^2(k) & \omega_{of}^2(k - \Delta^* b^*) - \omega^2(k) & -m_{12}\omega^2(k) & -m\omega^2(k) \\ -m\omega^2(k) & -m_{12}\omega^2(k) & \omega_{of}^2(k - 2\Delta b) - \omega^2(k) & -m_{12}\omega^2(k) \\ -m\omega^2(k) & -m\omega^2(k) & -m^*(k) & \omega^2(k - \Delta^* b^*) - \omega^2(k) \end{array} \right| = 0.$$

де  $m_{12} = \frac{m_1 + im_2}{m_1 + m_2}$ ,  $m_{12}^* = \frac{m_1 - im_2}{m_1 + m_2}$ ,  $m = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$ , який переписується через

$$\text{поліном } A\omega^4(k) - 2B\omega^2(k) + C = 0, \quad A = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} ((P+Q)^2 - P^2 - R^2),$$

$$B = FQ(P+Q) - FP^2 - QR^2, \quad C = F^2 Q^2 - F^2 P^2 - Q^2 R^2,$$

$$2F = \omega_1^2(k-2q_1) + \omega_1^2(k) + \Delta\omega_1^2(g, b^*); \quad 2Q = \omega_1^2(k-3q_1) + \omega_1^2(k-q_1) + 3\Delta\omega_1^2(g, b^*);$$

$$2P = \omega_1^2(k-2q_1) - \omega_1^2(k) + \Delta\omega_1^2(g, b^*); \quad 2R = \omega_1^2(k-3q_1) - \omega_1^2(k-q_1) + \Delta\omega_1^2(g, b^*).$$

Ці вирази слідує із узагальненої симетрії та умов комутативності і визначають дисперсію фононних гілок кристалів із структурою сфалериту в напрямку  $X-\Gamma-R$  через дисперсійні залежності ОЦК протокристалала і не залежать від типу враховуваних сусідів та способу опису силових постійних.

Дисперсійні криві у напрямку  $\Gamma-X$  (ЗБ ЦЦК) розглядаються як суперпозиція дисперсійних залежностей для напрямків  $\Gamma-X$ ,  $R-M$ ,  $R-M$  і  $R-M$ . Аналітичні вирази для  $D_{\alpha\beta}(k)$  можна знайти, враховуючи парну і трьохчастинкову взаємодії. Для прикладу запишемо вирази для  $\omega^2(k)$  в напрямку  $\Gamma-R$ , ( $k_x = k_y = k_z = k$ ). Для скорочення записів введемо позначення  $\sin(nka) = S_n$ ,  $\cos(nka) = C_n$ ,  $(S_n)^2 = L_n$ ,  $(C_n)^2 = M_n$ ; силові постійні позначимо  $\alpha_j$ , де  $j$  - квадрат радіус-вектору, що з'єднує вузли  $O$  і  $n$  ОЦК-гратки; параметри  $\gamma_1$  і  $\gamma_2$  задають трьохчастинкову взаємодію.

Повздовжня гілка протокристалала задається виразом

$$\omega_{10}^2(k) = \frac{8}{3}\alpha_3(1-M1C1+2L1C1) + \frac{8}{11}\alpha_{11}(11(1-C3M3)+6S3S2+2C3L1) + 4\alpha_{16}L2 + 32\gamma_1(1-C1) + 32\gamma_2(1-M1C1-2L1C1) + \dots$$

поперечна гілка -

$$\omega_{20}^2(k) = \frac{8}{3}\alpha_3(1-C1) + 2\alpha_8L2 + \frac{8}{11}\alpha_{11}(11(1-C3M2)+3S3S2-C3L1) + 32\gamma_1(1-M1C1+0.5L1C1) + 32\gamma_2(1-M1C1-2L1C1) + 32\gamma_2(1-M1C1+L1C1) + \dots$$

Аналогічні вирази одержані також для  $\omega_{0j}^2(k-\Delta^*b^*)$ ,  $\omega_{0j}^2(k-2\Delta^*b^*)$ ,  $\omega_{0j}^2(k-3\Delta^*b^*)$ .

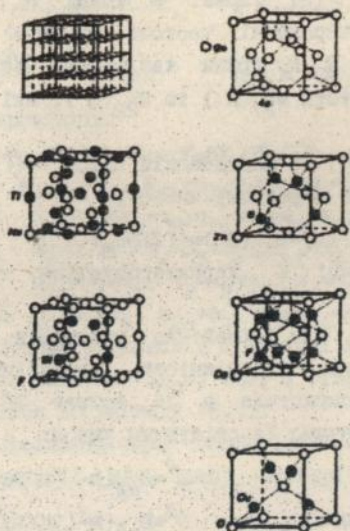
Проаналізуємо особливості фононних спектрів у високосиметричних напрямках ЗБ -  $\Gamma, R, X$ . Легко показати, що в точці  $\Gamma(O, O, O)$

$$F_1(\Gamma-R) = F_2(\Gamma-R) = P_1(\Gamma-X) = P_2(\Gamma-X) = P_1(\Gamma-R) = P_2(\Gamma-R) =$$

$$= P_1(\Gamma-X) = P_2(\Gamma-X), \quad R_1(\Gamma-R) = R_2(\Gamma-R) = R_1(\Gamma-X) = R_2(\Gamma-X),$$

$$\text{і тоді } \omega_{12}^2(\Gamma) = \omega_{22}^2(\Gamma) = \frac{2}{3}Z, \quad \omega_{11}^2(\Gamma) = \omega_{21}^2(\Gamma) = 0,$$

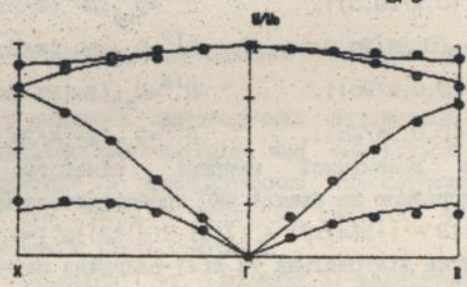
тобто, є два трьохкратно вироджені стани, котрі описуються незвідними



Мал.2. Гртки з  $(4 \times 4 \times 4)$ -надструктурою.

$\omega_0 = 9.082 \times 10^{12}$  Hz

Ge



Мал.3. Дисперсійні криві кристала Ge.

зображеннями  $\Gamma_{15}$  і  $\Gamma'_{25}$ . Індекси на першій позиції при  $\omega^2(k)$  нумерують повздовжню (1), поперечну (2), на другій позиції - акустичну (1) і оптичну (2) гілки. В точці R ( $\pi/4a, \pi/4a, \pi/4a$ ) (мал.3) існують дві невироджені частоти  $\omega_{11}^2(R)$  і  $\omega_{12}^2(R)$ , які описуються зображеннями  $R_2, R_1$  групи хвильового вектору R і дві двократно вироджені частоти  $\omega_{21}^2(R)$  та  $\omega_{22}^2(R)$ , які описуються  $R_3$  и  $R_3$  зображеннями.

У точці X ( $\pi/2a, 0, 0$ ) на повздовжній гілці  $F_1(\Gamma-X) = R_1(\Gamma-X) = 0$ , тому одержуємо двократно вироджену частоту

$$\omega_{11}^2(X) = \omega_{12}^2(X) = \frac{1}{2}(Z + 8\alpha_\beta + \dots) \quad (8.4)$$

Фононний спектр у точці X характеризується трьома двократно виродженими частотами.

Загальний розгляд для сімейства кристалів з  $(4a \times 4a \times 4a)$ -надграткою зв'язаний з необхідністю врахування суперпозиції динамічних матриць протокристалу в 16 точках ЗБ з координатами  $k-(s_i \Delta^* b^* + z_j \Delta^* b^*)$ . Позначимо їх слідувачим чином:

$$\begin{aligned} D^1 &= D_{\alpha\beta}(k), & D^2 &= D_{\alpha\beta}(k - (\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a)), \\ D^3 &= D_{\alpha\beta}(k - (\pi/a, \pi/a, \pi/a)), & D^4 &= D_{\alpha\beta}(k - (3\pi/2a, 3\pi/2a, 3\pi/2a)), \\ D^5 &= D_{\alpha\beta}(k - (\pi/2a, 0, 0)), & D^6 &= D_{\alpha\beta}(k - (0, 3\pi/2a, \pi/2a)), \\ D^7 &= D_{\alpha\beta}(k - (3\pi/2a, 0, 0)), & D^8 &= D_{\alpha\beta}(k - (0, \pi/2a, \pi/2a)), \\ D^9 &= D_{\alpha\beta}(k - (0, \pi/2a, 0)), & D^{10} &= D_{\alpha\beta}(k - (\pi/2a, 0, 3\pi/2a)), \\ D^{11} &= D_{\alpha\beta}(k - (0, 3\pi/2a, 0)), & D^{12} &= D_{\alpha\beta}(k - (\pi/2a, 0, \pi/2a)), \\ D^{13} &= D_{\alpha\beta}(k - (0, 0, \pi/2a)), & D^{14} &= D_{\alpha\beta}(k - (3\pi/2a, 3\pi/2a, 0)), \\ D^{15} &= D_{\alpha\beta}(k - (0, 0, 3\pi/2a)), & D^{16} &= D_{\alpha\beta}(k - (\pi/2a, \pi/2a, 0)). \end{aligned}$$

Визначник динамічної матриці сімейства кристалів з  $(4a \times 4a \times 4a)$ -надграткою на базисі ОКЦ протокристалу має вигляд:

$$|D - [(E(d)XN) + (I(d) - E(d)XN)]\omega^2| = 0, \quad (8.5)$$

де  $I(d)$  - одинична діагональна та  $E(d)$  - одинична матриці 4-го порядку,

а

$$N = \begin{pmatrix} 1 & A & B & C \\ C & 1 & A & B \\ B & C & 1 & A \\ A & B & C & 1 \end{pmatrix}, \quad M = \begin{pmatrix} D & E & D & E \\ E & D & E & D \\ D & E & D & E \\ E & D & E & D \end{pmatrix} -$$

- циркулянти.

Величини A, B, C, D и E мають вигляд:

$$A = \frac{m_1 - 4im_2 + 4im_3 - 3m_4 + 3m_5 - m_6}{\rho_0}, \quad B = \frac{m_1 - 4m_2 - 4m_3 + 3m_4 + 3m_5 + m_6}{\rho_0},$$

$$C = \frac{m_1 + 4im_2 - 4im_3 + 3m_4 + 3m_5 - m_6}{\rho_0}, \quad D = \frac{m_1 + m_6 - m_4 - m_5}{\rho_0},$$

$$F = \frac{m_1 - m_6 + m_4 - m_5}{\rho_0} \quad \text{для} \quad \rho_0 = m_1 + 4m_2 + 4m_3 + 3m_4 + 3m_5 + m_6,$$

а для конкретних кристалів:

кристали типу Ge-  $m_{Ge} = m_1 = m_2 = m_5, m_3 = m_4 = m_6 = 0$ ;

кристали типу ZnS-  $m_S = m_1 = m_5, m_{Zn} = m_2, m_3 = m_4 = m_6 = 0$ ;

кристали типу NaCl-  $m_{Na} = m_1 = m_3 = m_5, m_{Cl} = m_2 = m_4 = m_6$ ;

кристали типу BiF<sub>3</sub>-  $m_F = m_1 = m_3 = m_4 = m_5 = m_6, m_{Bi} = m_2$ ;

кристали типу CaF<sub>2</sub>-  $m_{Ca} = m_1 = m_5, m_F = m_2 = m_3, m_4 = m_6 = 0$ ;

кристали типу Cu<sub>2</sub>O-  $m_O = m_1 = m_6, m_{Cu} = m_2, m_3 = m_4 = m_5 = 0$ .

Неважко бачити, що величини B і D рівні нулю для всіх кристалів цього сімейства, за винятком Cu<sub>2</sub>O. Тому  $\mathbb{N}$  стане нульовою матрицею і (8.8) трансформується до вигляду (8.1).

У додатку проілюстрована можливість використання концепції надпросторової симетрії для опису симетрії нормальних зміщень складних кристалів.

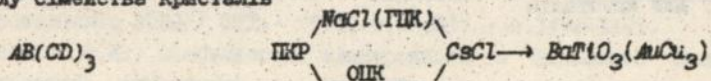
### Висновки

Загальним результатом роботи є розробка цілісної методики вияву, опису та врахування узагальненої симетрії при дослідженні фізичних властивостей кристалів, зокрема при розрахунках дисперсії коливних спектрів.

У результаті розв'язку поставленої задачі зроблені такі висновки:

1. Встановлено що у складних кристалічних структурах реалізується узагальнена (надфедорівська) симетрія, яка описується в концепції надпросторової симетрії з використанням несптвореної функції повторення  $\mathbb{N}(n, \Delta n)$  для кристалів кубічної сингонії та сптвореної  $\mathbb{N}(n, \Delta n; \Delta n)$  для кристалів інших сингоній.

2. Проведено опис (захсахса) та (захсахс<sub>1</sub>а)-надграток кубічної і тетрагональної сингоній на ПКГ та ОЦК базисі, визначені (3+3)-мірні базиси прямої та оберненої ґратки, що визначають вектори модуляції. За допомогою сукупності векторів модуляції та їх розкладу по віркам встановлені модулюючі доданки до мотиву протокристалів і загальну формулу сімейства кристалів



1  $AB(CD_3)(EF)_4$  - ОЦК + NaFl +  $BtF_3$  +  $CaF_2$  + Ge + ZnS →  $Cu_2O$ .

3. Значне збільшення числа вакансій атомів в ПКГ-позиціях при зростанні порядку надгратки з дозволяє вибрати як протокристал структури з надгратками порядку  $s_1$ . Так, для опису реально існуючих кристалів з  $(2ax4ax4a)$ -надграткою зручним є перехід до ОЦК-гратки протокристала, що є  $(2ax2ax2a)$ -надграткою на ПКГ-базисі. Приведено випадок вибору двостовної гратки із структурою сфалериту як протокристала при описі тетрагонального сімейства  $ZnS + AgGaS_4 + CdGa_2S_4 + InPS_4$ . Збільшення параметрів гратки протокристала зручне, оскільки приводить до зменшення числа векторів модуляції та спрощення вигляду модуляційних доданків, а також загальної структурної формули сімейства кристалів.

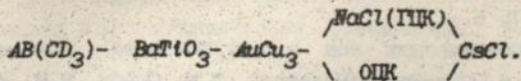
4. На прикладі аналізу структури сімейства кристалів  $ZnS + AgGaS_4 + CdGa_2S_4 + InPS_4$  показані орієнтаційні зміни векторів модуляції, можливість їх квазікубічного, тетрагонально деформованого опису, а також повного опису з введенням спотвореної функції повторення мотиву  $\#(n, \Delta n; \Delta n)$ . Описана ізоморфність узагальненої симетрії різних підсистем атомів, що виражається у виникненні хвилі модуляції зміщення для підсистеми атомів S в доповнення до окупаційного розподілу атомів в позиціях атомів цинку.

5. Визначене поняття протокристала і проаналізована динаміка його гратки як основного стану із врахуванням доданків енергії зонного спектру електронної підсистеми, сформульована методика опису динамічної матриці складного кристала в наближенні "масового" псевдопотенціала. Отримані комутаційні співвідношення

$$D_{\alpha\beta}(k-s\Delta^*b^*)D_{\alpha\beta}(k-s'\Delta^*b^*)=D_{\alpha\beta}(k-s'\Delta^*b^*)D_{\alpha\beta}(k-s\Delta^*b^*),$$

які дозволяють у випадку одномірних векторів модуляції переписати динамічні матриці складного кристала через власні значення динамічної матриці протокристала та одержати аналітичні вирази дисперсії фонових гілок в напрямках R - Г - X зони Брілюєна для кристалів типу Ge, ZnS, NaCl, CsJ і провести численні розрахунки.

6. Проведено аналіз динаміки складних кристалів з  $(2ax2ax2a)$ -надграткою, що базується на розгляді вироджених визначників 24 порядку; визначені компоненти масового псевдопотенціалу, за допомогою яких проведена процедура приведення таких визначників до порядку  $3p$  ( $p$ -число атомів в елементарній комірі) для кристалів



З використанням реперних комутаційних співвідношень здійснено розрахунок дисперсійних кривих в напрямку  $X-\Gamma-R$  і визначені константи міжатомної взаємодії та величини вкладу зонного спектру електронної підсистеми.

7. Отримані загальні схеми опису динаміки ґратки складних кристалів сімейства  $AB(CD_3)(EF)_4 - \text{ОЦК} + \text{NaCl} \rightarrow \text{BiF}_3 \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  на основі єдиної ОЦК-ґратки протокристалів з 48-порядком вродженних визначників динамічної матриці. Конструкція компонент масового псевдопотенціала кристалів  $\text{ОЦК} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{BiF}_3 \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{ZnS}$  дозволила привести їх до 4-х визначників 12-го порядку, виконання реперних комутаційних співвідношень для високосиметричних напрямків  $X-\Gamma-R$  ЗБ дало можливість одержати аналітичні вирази дисперсійних залежностей фононного спектру.

8. Використовуючи реперні співвідношення для напрямків  $X-\Gamma-R$  ЗБ, розраховані дисперсійні криві кристалів з  $(4ax4ax4a)$ -надґраткою на ОЦК-базисі, проведене порівняння результатів розрахунку з експериментальними даними, визначені значення та дана порівняльна характеристика значень силових постійних та вкладів зонної структури електронного спектру.

Основні результати опубліковані в роботах:

1. Фотоелектрические свойства барьеров Шоттки  $Ni-CdP_2$  / Берча Д.М., Небола И.И., Радауцан С.И. и др. // ФТП. - 1974 - т.8, №8. - с.2065-2073.
2. Сырбу Н.Н., Берча Д.М., Небола И.И. Определение симметрии фононов в анизотропных кристаллах // ФТП. - 1976. - т.10, №3. - с.417-425.
3. Берча Д.М., Небола И.И., Берча И.В. Теоретико-групповой подход к изучению связанных с сильной анизотропией особенностей энергетического и фононного спектров цепочечных и слоистых кристаллов // Рук. деп. ВИНТИ. 1976. - №2271. - с.1-15.
4. Фонон - дефектное взаимодействие в кристаллах-пироелектриках / Берча Д.М., Семак Д.Г., Небола И.И. и др. // УФН. - 1976. - т.21, №8. - с.1360-1364.
5. Берча Д.М., Балецкий Д.Ю., Небола И.И. О природе низкотемпературного "фазового" перехода в сегнетоэлектриках полупроводниках  $SbS_3$  // ФТП. - 1976. т.18, №11. - с.3494-3497.
6. Небола И.И. Особенности электронного и фононного спектров, обусловленные симметрией и сильной анизотропией кристаллов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н.

Черновцы. 1977. - 16 с.

7. Структура энергетических зон и двухфононное поглощение в кристаллах  $CdGa_2S_4$  и  $CdGa_2Se_4$  / Радауцан С.И., Сырбу Н.Н., Небола и др. // ФТП.- 1977.- в.11, N1.- с.69-74.
8. Берча Д.М., Небола И.И., Берча И.В. Особенности энергетического спектра кристаллов моноклинной сингонии, обусловленные симметрией и сильной анизотропией // Физическая электроника.- Львов, 1977.- в.15, с.12-20.
9. Многофононное поглощение в кристаллах  $Zn_2P_3$  / Радауцан С.И., Сырбу Н.Н., Володина В.И., Небола И.И. // ФТП.- 1977.- т.19, N7.- с.2203-2204.
10. Берча Д.М., Небола И.И., Берча И.В. Междоузельные корреляции и энергетический спектр в цепочечных кристаллах // ФТП.- 1977.- т.20, N5.- с.1320-1325.
11. Оптические фононы в  $CdGa_2S_4$  / Сусликов Л.М., Небола И.И., Переш Е.Ю. и др. // ФТП.- 1977.- т.20, N10.- с.3500-3503.
12. Двухфононное поглощение в сильноанизотропных кристаллах / Радауцан С.И., Сырбу Н.Н., Небола И.И. и др. // ФТП.- 1978.- т.12, N7.- с.1450.
13. Оптические фононы в  $ZnPS_4$  / Дьордяй В.С., Небола И.И., Переш Е.Ю., Сливка В.Ю. // ФТП.- 1980.- т.22, N8.- с.2314-2318.
14. Берча Д.М., Герзанич Е.И., Небола И.И. Зонная структура  $SbSJ$  // рук. деп. ВИНТИ N 1181-81 от 16.03.1981, с.16.
15. Небола И.И., Дьордяй В.С., Сливка В.Ю. Комбинационное рассеяние второго порядка в кристаллах  $ZnPS_4$  // ЖПС.- 1981.- т.35, N6.- с.1099.
16. Небола И.И., Дьордяй В.С., Сливка В.Ю. Комбинационное рассеяние второго порядка в кристаллах  $InPS_4$  // Рук. деп. ВИНТИ N4390-81. - 1981.- с.1-12.
17. Использование модуляции смещением для теоретико-группового описания кристаллов типа  $AgGaS_2$  / Берча Д.М., Небола И.И., Хархалис Н.Р., Балецкий Д.Ю. // Труды X Всесоюзного семинара " Экситоны в кристаллах, ч.2".- Черновцы. 1981.- с.78-83 (Деп.ВИНТИ N3235-82 Деп.)
18. Влияние упорядоченных вакансий на колебательные спектры кристаллов со структурой дефектного халькопирита / Небола И.И., Сусликов Л.М., Дьордяй В.С. и др. // ФТП.- 1982.- т.24, N12.- с.3631-3634.
19. Использование модуляции смещением для теоретико-группового

описания кристаллов типа  $AgGaS_2$ /Берча Д.М., Небола И.И., Хархалис Н.Р., Балецкий Д.Ю. // Физическая электроника. - Львов, 1982. - в.4. - с.11-17.

20. Влияние гидростатического давления на спектры  $InP_{5/4}$  и  $Cu_6PS_5J$ / Дьордяй В.С., Небола И.И., Сусликов Л.М. и др. // ФТТ. - 1983. - т.25, N. - с.1843-1845.

21. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Берча Д.М. Сверхпространственно-групповой подход к изучению сложных кристаллов. Симметрия. // Рук. деп. в УкрНИИТИ 21.01.85, N141, Ук-85 Деп, 40 с.

22. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Берча Д.М. Сверхпространственно-групповой подход к изучению сложных кристаллов. Динамика решетки. // Рук. деп. в УкрНИИТИ 21.01.85, N142, Ук-85 Деп, 53 с.

23. Небола И.И., Хархалис Н.Р. Сверхпространственные аспекты динамики решетки сложных кристаллов. // Рук. деп. в УкрНИИТИ 29.12.87, N3315, Ук-87 Деп, 47 с.

24. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Берча Д.М. Четырехмерная пространственная группа производной структуры типа халькопирита. // Кристаллография. - 1985. - т.30, N2. - с.340-344.

25. Небола И.И., Хархалис Н.Р. Сверхпространственно-групповое рассмотрение динамики решетки сложных кристаллов // Теоретико-групповые методы в физике. - М.: Наука, 1986. - Т.1 - с.643-650.

26. Дисперсия колебательных ветвей селената калия в несоизмеримой и сегнетовязкостной фазах/ Хархалис Н.Р., Небола И.И., Берча Д.М., Хархалис М.Р. // Физическая электроника. - Львов, 1986. - в.33. - с.18-23.

27. Nebola I.I., Kharhaliis N.R. Superspace group consideration of complicated crystal lattice dynamics. // Proceeding of the third Yurmala Seminar. "Group-theoretical methods in physics". - Yurmala, USSR, 1985.: Netherlands, 1986. - p.449-458.

28. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Кошчик В.А. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа  $NbCl$  в концепции сверхпространственной симметрии. // ФТТ. - 1987. - т.29, N11. - с.3223-3232.

29. Колебательные спектры кристаллов со структурой халькопирита идефектного халькопирита. Теоретическое рассмотрение / Небола И.И., Хархалис Н.Р., Сусликов Л.М. и др. // Квантовая электроника. - 1987. - в.33. - с.63-75.

30. Небола И.И., Хархалис Н.Р. Колебательные спектры одномерно разупорядоченных систем // Некристаллические полупроводники-89. Международная конференция. Материалы. - Ужгород, 1989. - т.1. - с.35-37.

31. Небола И.И., Хархалис Н.Р. Сверхпространственно-групповая

концепция в теории динамики решетки // Современные проблемы статистической физики. Труды Всесоюзной конференции- Львов. Киев:Наукова думка. 1989.- с. 226-232.

32. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Кошчик В.А. Динамика решетки алмазоподобных полупроводников в концепции сверхпространственной симметрии // ФТТ.- 1990.- т.32, №4.- с.972-979.

33. Расчет дисперсии фононных ветвей сложных полупроводников в концепции сверхпространственной симметрии/ Иваняс А.Ф., Небола И.И., Шкирта И.Н., Хархалис Н.Р.// Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники: Сб. науч.трудов.-Киев, 1991.- с.12-21.

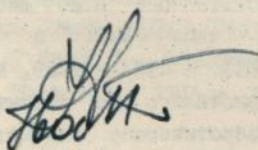
34. Сверхпространственно-групповая концепция и физическое моделирование в динамике кубических кристаллов/ Довка Н.Д., Иваняс А.Ф., Небола И.И., Шкирта И.Н. // Материалы оптоэлектроники. Респ. Межвед. н.-т. сб.- Киев: Наукова думка, 1992.- в.1. - с.3-11.

35. Небола И.И. Генезис структуры и динамика фононных ветвей сложных кристаллов в концепции сверхпространственной симметрии //Наукові розробки молодих вчених. - Ужгород, 1992. - с.4-19.

36 Небола И.И., Иваняс А.Ф., Шкирта И.Н. Динамика решетки кристаллов типа сфалерита в концепции сверхпространственной симметрии // Сб. Физическая химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов.- Алма-Ата: Голым, 1992.- с.134-138.

37 Nebola I.I., Ivanjas A.F., Shkirta I.N. Consideration of the vibrational spectra  $AgGaS_2$  type crystals by superspace symmetry conception// Ternary and multinary compounds. ICTMC-8.- Kishinev, 1992. v.1. - p.188-191.

38. Небола И.И., Иваняс А.Ф., Киндрат В.Я. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с  $(\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4)$  - сверхрешеткой// ФТТ. - 1993,- т.35, -N 7,- с.1852-1866.



Підписано до друку 22.02.94 р. Формат 60 x 84/16  
Печ. листи 2,0. Зам. 460. Тираж 100.  
ВВК "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101



462982

AB 29.989

**AB 29.989**