

# КОМПОЗИЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СПОЛУК ІЗ СТРУКТУРОЮ ТИПУ ШПІНЕЛІ ТА ЇХ ПРОЯВ В ДИНАМІЦІ ГРАТКИ

Е.П.Булеца, І.І.Небола, О.Ф.Іваняс, В.Я.Кіндрат

Інститут фізики і хімії твердого тіла УЖДУ, 88000, Ужгород, вул.Волошина,54

e-mail:nebola@iss.univ.uzhgorod.ua

Використовуючи концепцію надпросторової симетрії, побудована узагальнена динамічна матриця для шпінелевого типу кристалів. Знайдена співвідповідність між параметрами даної моделі та моделями короткодійних силових постійних. Розраховані фонони в точці Г для надпровідної шпінелі  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  задовільно узгоджуються з експериментом та з розрахунками на основі інших моделей.

Сполуки із структурою шпінелі мають широкий спектр фізичних властивостей, Серед них є халькогеніди –  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Rh}_2\text{S}_4$ , селеніди –  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$ , ферити –  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; надпровідники –  $\text{CuRh}_2\text{S}_4$ ,  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Часто утворення твердих розчинів є характерною ознакою таких сполук [1]. Ці речовини багаті на різного роду фазові переходи, що обумовлює великий потенціал їх технологічного застосування.

В даній роботі об'єктом досліджень були системи шпінелей  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ , та  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Сполуки  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  та  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  – представники нормальних шпінелей (параметер катіонного розподілу  $\delta=0$ ) з просторовою групою  $Fd3m (O_h^7)$ . Примітивна комірка містить дві формульні одиниці. Іони Cu (Mg, Li) та Cr (Ti) займають тетраедричні та октаедричні позиції відповідно.

Для структури шпінелі властиве еквідистантне розміщення атомів різних сортів (в тому числі і природних вакансій). В концепції надпросторової симетрії це дозволяє розглядати шпінельний клас як природну композиційну ( $\delta a x \delta a x \delta a$ )-надградку. Вона отримується модулюванням одноатомної ОЦК-решітки за допомогою 32 векторів модуляції [2].

Розв'язок системи рівнянь руху атомів складного кристалу [2] в гармонічному

наближенні у надпросторовому підході може бути отриманий при умові рівності нулю детермінанта [2,3]

$$\left| \frac{1}{\rho_0} D_{\alpha\beta}(k+q_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{i,j} - \omega^2 \frac{\rho((i-j)b')}{\rho_0} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0, \quad (1)$$

де  $\alpha, \beta - x, y, z$ ,

Силова частина динамічної матриці такої структури запишеться у вигляді блочно-діагональної матриці  $D$

$$D = \begin{bmatrix} D(k+q_1) & O & \vdots & O \\ O & D(k+q_2) & \vdots & O \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ O & O & \vdots & D(k+q_{32}) \end{bmatrix} \quad (2)$$

де  $k$  – хвильовий вектор;  $q_i$  – вектор модуляції;  $D(k+q_i)$  динамічні матриці одноатомної базової структури, визначеної у  $k+q_i$  точці ЗБ ( $i=1,2,\dots,32$ ).

Фононний спектр визначається розв'язками узагальненої задачі на власні значення (1), яку коротше можна записати як:

$$\left| D - \omega^2 \mathfrak{M} \right| = 0, \quad (3)$$

де  $\mathcal{M}$  – матриця оператора дефекту маси, що відповідає за збурення одноатомної базової структури (аналог ефективного псевдо-потенціалу в динаміці ґратки складних кристалів) [2]:

$$\mathcal{M}_{ij} = \frac{\rho((i-j), b^*)}{\rho_0} \quad (4)$$

Матриця  $\mathcal{M}$  діагоналізується Фур'є перетворенням виду:

$$\sqrt{\frac{V^{XY_2O_4}}{V^{ОЦК}}} F_{ij} = \exp(iq_i n_j), \quad (5)$$

де  $n_j$  та  $q_i$  – сукупність позиційних та модуляційних векторів в межах елементарної комірки та ЗБ відповідно, ( $i, j = 1, 2, \dots, 32$ ).

При такому перетворенні  $\mathcal{M}$  переходить у діагональну матрицю  $M$ :

$$M = \begin{bmatrix} M_1 & & & & & \\ & M_1 & \vdots & 0 & \vdots & 0 \\ & & M_1 & & & \\ \dots & & \dots & & \dots & \dots \\ & & & M_k & & \\ 0 & \vdots & & M_k & \vdots & 0 \\ & & & & M_k & \\ \dots & \dots & \dots & & \dots & \dots \\ & & & & & M_{32} \\ 0 & \vdots & 0 & \vdots & & M_{32} \\ & & & & & M_{32} \end{bmatrix} \quad (6)$$

На діагоналях стоять відповідні маси  $M_i$ , або нулі, якщо у відповідних позиціях  $n_j$  розміщені природні вакансії. А матриця  $D$  набуває вигляду класичної динамічної матриці для ОЦК-ґратки, з вибором мультиплікованої елементарної комірки,

побудованої на елементарних векторах трансляції кристалічної ґратки шпінелі. Порядок такої матриці дорівнює відношенню об'ємів  $3x(V^{шпінель}/V^{ОЦК}) = 3x \cdot 32$ .

В першій частині роботи проведені дослідження впливу заміни маси атома в А-тетраедричних позиціях на динаміку ґратки в точці  $\Gamma$  зони Бриллюена для твердих розчинів системи  $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$  в ізотропній моделі з центросиметричними силовими постійними трьох найближчих сусідів.

Вважалось, що силові постійні ( $a_i$ ), маси ( $m$ ) в системі твердих розчинів  $Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4$  змінюються лінійно відносно концентрації ( $x$ ) від стану  $CuCr_2O_4$  до стану  $MgCr_2O_4$ , а саме:

$$a_i(Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4) = (1-x) a_i(CuCr_2O_4) + x a_i(MgCr_2O_4) \quad (7a)$$

$$m(Cu_{1-x}Mg_xCr_2O_4) = (1-x) m(CuCr_2O_4) + x m(MgCr_2O_4) \quad (7b)$$

Як видно з рис. 1, в роботі [4] передбачається одномодова поведінка фононних гілок в залежності від концентрації твердого розчину від одного крайнього члена  $CuCr_2O_4$  до другого  $MgCr_2O_4$ . Це саме слідує також із власних розрахунків, проте надпросторовий підхід дає розбіжності для верхніх мод, тоді коли в роботі [5] не узгоджуються нижні.

Пересічення гілок на рис. 1. (б) може вказувати на можливість фазових переходів в даній системі. Числові значення силових постійних, що брались при розрахунках, приведені у таблиці 1.

Табл. №1. Силлові постійні (в Н/м) в системі  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  [2].

Силлові постійні	Зв'язок	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$
$a_1$	Cu(Mg)-O	121.1	133.0
$a_2$	Cr-O	153.3	157.2
$a_3$	Cr-Cr (O-O)	22.6	20.6

В другій частині роботи ми зробили спробу дослідити фонони в точці  $\Gamma$  в системі  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ , використовуючи доступні експериментальні значення рамановських мод  $A_{1g}$  та  $E_g$  [5].

Система  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ , ( $0 \leq x \leq 1/3$ ) має два стійкі члени:  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  з температурою фазового переходу в надпровідний стан

$T_C \sim 13\text{K}$  та  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ , що є діелектриком. В  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  Li та Ti займають тетраедричні та октаедричні позиції відповідно. При зростанні x іони Li поступово займають октаедричні позиції, замінюючи іони Ti. Система  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  проходить через фазовий перехід метал-діелектрик при  $x \sim 0.1-0.15$  [4].

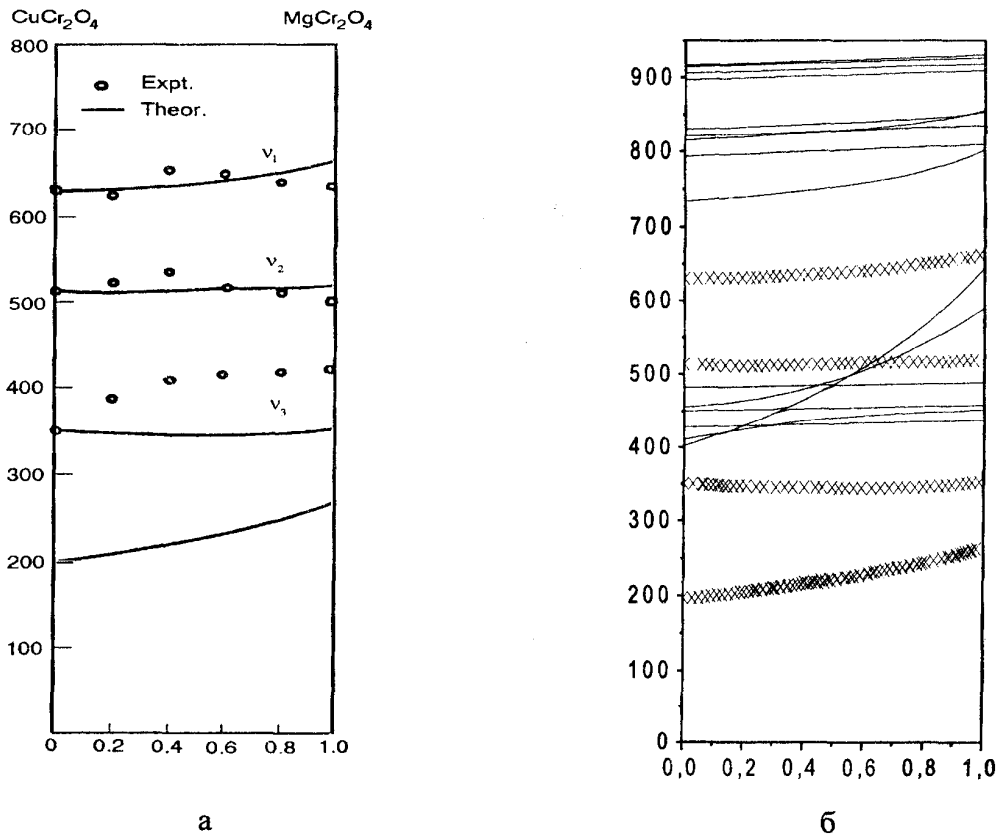


Рис. 1.1 Концентраційні залежності частот фононів в точці  $\Gamma$  для системи  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

а) розрахунки, отримані в роботі [3], та експеримент [2].

б) власні розрахунки та розрахунки, отримані в роботі [3].

В роботах [3,4] було помічено, що рамановські  $A_{1g}$  та  $E_g$  моди в шпінелях залежать тільки від O-іонів. Були знайдені також аналітичні вирази для  $A_{1g}$  та  $E_g$ , а саме:

$$M_O \omega_1^2 = a_1 + a_2 + 8a_3 \quad \text{мода } A_{1g} \quad (8)$$

$$M_O \omega_2^2 = a_2 + 2a_3 \quad \text{мода } E_g \quad (9)$$

Використовуючи (8) та (9), та знаючи експериментальні значення рамановських частот, даних у таблиці №2, можна

встановити зв'язок трьох силових констант:  $a_1$ ,  $a_2$  та  $a_3$ .

Природно припустити, що зв'язки між найбільш віддаленими іонами Ti-Ti (Li-Ti, O-O) при незмінній віддалі будуть мало відрізнятися між собою. Тому в наших розрахунках, базуючись на публікації [5] Ti-Ti (Li-Ti) та O-O взаємодія береться як рівна  $a_3=20.0$  Н/м. Використовуючи це значення  $a_3$ , оцінка міжатомних силових постійних  $a_1$  та  $a_2$  згідно (8) та (9) представлені у таблиці №3

Таблиця 2. Частоти мод, отримані з аналізів рамановських спектрів системи  $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$

Моди	$LiTi_2O_4$	$Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$
$A_{1g}$	628	675
$E_g$	429	367
$3F_{2g}$	494	427
	339	274
	200	239

Табл. №3. Силові постійні (в Н/м) в системі  $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$

Силові постійні	Зв'язок	$LiTi_2O_4$	$Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$
$a_1$	Li-O	79.7	211.1
$a_2$	Ti-O	134.8	61.5
$a_3$	Ti-Ti (Li-Ti, O-O)	20.0	20.0

В нашому підході ми використовуємо модель центросиметричних силових постійних  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , міжатомної взаємодії перших трьох координаційних груп і не беремо до уваги кутові складові, базуючись на попередні дослідження інверсних шпінелей [5]. Вважатимемо також, що силові постійні ( $a_i$ ) та маси ( $m$ ) в системі твердих розчинів  $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$  змінюються лінійно відносно концентрації ( $x$ ) аналогічно (7а) та (7б).

Розглянемо випадки одно- та двопозиційного заміщення іонів Ti іонами Li, а саме:

$$a_i(Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4) = (1-x) a_i(LiTi_2O_4) + x a_i(Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4) \quad (11a)$$

$$M_i(Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4) = (1-x) M_i(LiTi_2O_4) + x M_i(Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4) \quad (11б)$$

Як показали розрахунки, для нижніх оптичних мод характерна двомодова поведінка. В значній мірі двомодова поведінка проявляється у випадку двопозиційного заміщення.

В даній роботі авторами ставилося за мету не стільки кількісне співпадання результатів досліджень з експериментом, скільки розробка шляху отримання дисперсійних залежностей композиційно модульованих структур в рамках концепції надпросторової симетрії. Неможливість врахування в динаміці ґратки нееквідистантності є суттєвим

недоліком даного підходу. Проте універсальність і простота процедури дозволяє легко використовувати сучасні

засоби математичного програмування, такі як Maple чи Mathcad для розрахунків навіть дуже складних структур.

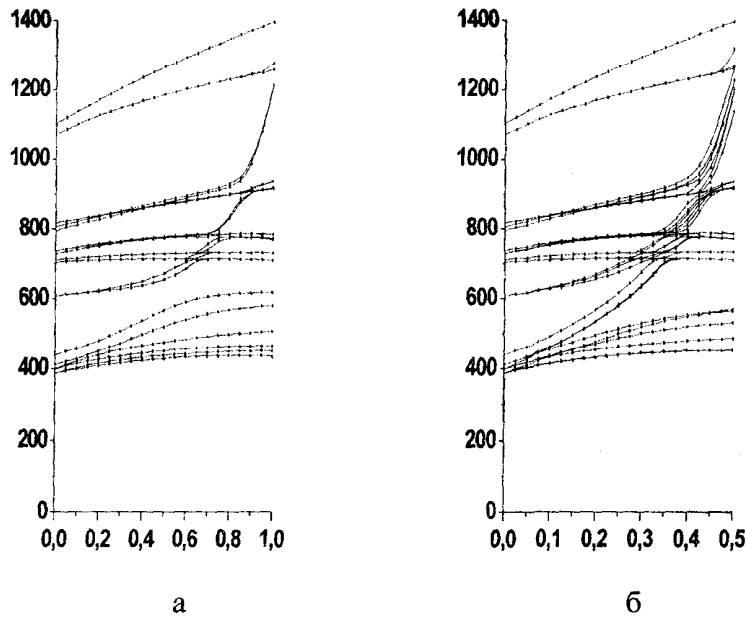


Рис. 2 Концентраційні залежності частот фононів в точці  $\Gamma$

для системи  $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$ .

а) розрахунки, отримані у випадку однопозиційного заміщення. ( $0 \leq x \leq 1/3$ )

б) розрахунки, отримані у випадку двопозиційного заміщення. ( $0 \leq x/2 \leq 1/6$ )

Подальші дослідження будуть проводитись у напрямку узагальнення рівняння для складного кристалу на випадок нееквідистантного силового поля взаємодії.

1. M.Sinha, Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B 153 (1999) 183-185.
2. Небола И.И, Хархалис Н.Р., Копцик А.В. ФТТ. – 1987, - т.29, №11, с.3223.
3. Небола И.И, Хархалис Н.Р., Копцик А.В..ФТТ. – 1990, - т.32, №4, с.972-979.

4. Е.П.Булеца, А.А.Горват, І.І.Небола./ Науковий вісник Ужгородського університету. Фізика. №2, (1998), с.18-21.
5. П.Булеца, О.Ф.Іваняс, І.І.Небола /Аналіз динаміки ґратки кристалічної структури типу шпінелі. Надпросторовий підхід / Вісник Ужгородського Університету, Серія Фізика №4 1999, с.83-85.
6. D.Basak, J.Ghose, Spectrochim. Acta 50A (1994) 713.
7. H.Gupta, P.Ashdhir, Phys. B 233 (1997) 213-214.

# COMPOSITE REGULARITIES OF SOLID SOLUTIONS OF SHPINEL TYPE STRUCTURE COMPOUNDS THEIR APPEARANCE FOR LATTICE DYNAMICS PECULIARITIES

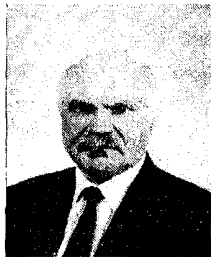
**E.P.Buletza, I. I. Nebola, A.F.Ivanyas, V.Ya.Kindrat**

Uzhgorod State University, Uzhgorod, Ukraine

Proceeding from the concept of super space symmetry, the composite regularities of complex crystals are analyzed. The procedure of a construction of a matrix of the similarity bringing the matrix equation for a generalized dynamic matrix the matrix equation on eigenvalues is established.



**Едуард Петрович Булеца** - м.н.м. НДІ ФХТТ  
Народився у 1975 р. Закінчив фізичний факультет УжДУ в 1997 р.



**Іван Іванович Небола** – завідувач кафедри прикладної фізики УжДУ  
Народився в 1947 р. Закінчив фізичний факультет УжДУ в 1970 р. Дисертацію на звання кандидата фізико-математичних наук захистив в 1979 р. Докторську – 1994 р. Доктор фізико-математичних наук, професор.



**Олександра Федорівна Іваняс** – науковий співробітник НДІ ФХТТ



**Владислав Янушевич Кіндрат** - аспірант кафедри прикладної фізики  
Народився в в 1970 р., Закінчив фізичний факультет УжДУ у 1993 р.