

# ОСОБЛИВОСТІ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ФОНОННИХ ЧАСТОТ В ТВЕРДОМУ РОЗЧИНІ $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

Е.П. Булеца, І.І. Небола

Інститут фізики і хімії твердого тіла

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Вперше надпросторовий підхід застосований для побудови спрощеної динамічної матриці для структури типу шпінелі. Елементи динамічної матриці розраховані з використанням експериментальних даних по комбінаційному розсіюванню в системі  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Концентраційні залежності фононних частот в центрі зони Бриллюена розраховані для різних типів заміщення у катіонній підгратці. Отримано єдину систему оптичних фононів в твердому розчині  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  вздовж всього діапазону зміни концентрації, що підтверджує одномодову поведінку у випадку заміщення у тетраедричній підгратці шпінелей.

## 1. Вступ

До ряду шпінелей відносяться речовини з різноманітними фізичними властивостями. Технологічний та геологічний інтерес містять широкий клас шпінелей, в яких існує можливість окупації тетраедричних (X) та октаедричних (Y) позицій атомами різних сортів. У випадку твердих розчинів серед речовин класу шпінелі природним є статистичне заповнення певної позиції різними іонами. Також часто розупорядкування між вмістом тетраедричних та октаедричних позицій зустрічається в межах однієї сполуки (дефектна, нормальна, інверсна чи змішана шпінель), та характеризується параметром катіонного розподілу  $\delta$ .

Часто для розуміння тих чи інших фізичних явищ чи процесів важливим є дослідження фононої підсистеми шпінелей. Воно ускладнюється розупорядкуванням катіонної підгратки, що може сильно залежати від температури, хімічного складу, умов синтезу.

В даній роботі для розрахунків частот фононів використовується надпросторовий підхід [1-3]. Однією з його переваг є просте врахування в динаміці ґратки композиційної свободи заповнення позицій атомами безвідносно до втрати локальної симетрії елементарної комірки. Концепція

надпросторової симетрії дає можливість розглядати подібні кристалічні утворення з єдиної точки зору, базуючись на понятті базової структури та збільшенні розмірності фазового простору.

Досліди [4, 5] по комбінаційному розсіюванню та інфрачервоному поглинанню в шпінельних системах твердих розчинів підтверджують наявність серед чотирьох  $T_{1u}$  мод двох типів поведінки фононних гілок, а саме: одномодової поведінки, при якій існуюча (єдина) система мод фононів змінюється з концентрацією компонентів, та двомодової, коли спостерігається подвоєна система фононних гілок вздовж всього діапазону зміни концентрації. Той чи інший тип поведінки мод, очевидно, залежатиме від типу позиції атома, що бере участь у заміщенні. Так, у шпінельних системах твердий розчин може утворюватися ізоструктурним заміщенням у кожній з трьох різних позицій, тобто з участю X, Y- чи O-іонів.

Як приклад застосування надпросторового підходу, проведемо розрахунки концентраційних залежностей частот фононів у деяких шпінельних системах твердих розчинів та дослідимо поведінку фононних мод в залежності від типу позиції, в якій відбувається заміщення.

На прикладі системи  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  проаналізуємо вплив заміщення у тетра-

едричній підґратці на поведінку фононних гілок.

## 2. Надпросторовий підхід

Структура шпінелі  $XU_2O_4$  (просторова група  $Fd3m$  ( $O_h^7$ )) належить до кубічної сингонії, примітивна комірка її містить дві формульні одиниці (Тетраедричні позиції катіонної підґратки у різних формульних одиницях будемо позначати через  $X(1)$  та  $X(2)$ ) тобто 14 атомів.

Концепція надпросторової симетрії дає можливість розглядати складні кристали як композиційно модульовані структури з єдиної точки зору [1]. Так клас шпінелі можна віднести до сімейства з природною  $(8ax8ax8a)$ -надґраткою. Для його реалізації на основі одноатомної структури достатньо, щоб розмірність фазового (додаatkового) простору  $V_d$  була рівна трьом.

В якості базової структури виберемо об'ємноцентровану кубічну ґратку. Тоді наш  $(3 + 3)$ -мірний базис матиме наступні вектори [2]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{a}_4 \\ \mathbf{a}_5 \\ \mathbf{a}_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a & a & a & b/4 & -b/4 & -b/4 \\ a & -a & a & -b/4 & b/4 & -b/4 \\ a & a & -a & -b/4 & -b/4 & b/4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b & b \\ 0 & 0 & 0 & b & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 & b & b & 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

де  $a$  – параметр базової ОЦК ґратки;  $b/4$  – параметр ґратки у додатковому 3-мірному фазовому просторі  $V_d$ .

3-мірні компоненти останніх трьох векторів оберненого базису визначають елементарні модуляційні вектори:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= (-\frac{1}{4} \pi/a, \frac{1}{4} \pi/a, \frac{1}{4} \pi/a); \\ \mathbf{q}_2 &= (\frac{1}{4} \pi/a, -\frac{1}{4} \pi/a, \frac{1}{4} \pi/a); \\ \mathbf{q}_3 &= (\frac{1}{4} \pi/a, \frac{1}{4} \pi/a, -\frac{1}{4} \pi/a). \end{aligned} \quad (2)$$

Сукупність лінійних комбінацій модуляційних векторів (10) в межах об'єму комірки, утвореної з проєкцій векторів  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  на простір  $V_E$  вказує на кількість вузлів генерованих множиною векторів модуляції в елементарній комірці і рівна відношенню цього об'єму до об'єму комі-

рки побудованої на модуляційних векторах  $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$ .  $V_{a^*} / V_q = 32$ , що точно співпадає з шпінельним варіантом загальної кількості позицій.

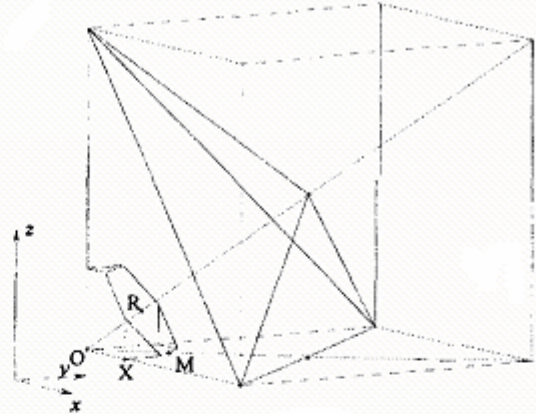


Рис. 1. Перший октант трансформаційної схеми ЗБ від ОЦК ґратки базової структури з параметром  $a$  до ГЦК з параметром ґратки  $4a$ . Довжина ребра куба рівна  $\pi/a$ .

У реальній структурі шпінелі в позиціях ОЦК ґратки базової структури зустрічаються 18 вакансій, тому будемо вважати, що вакансія містить атом масою нуль та оточена силовим околom не залежно від того, які атоми знаходяться у першій, другій чи третій координаційних групах. Який би атом випадково не потрапив у таку вакансію, він не привносив би змін у динамічну матрицю, так як був би "відрізаний" від сусідів нульовим силовим околom'.

Використовуючи над просторовий підхід побудуємо силову частину динамічної матриці  $D^{SM}(\mathbf{k})$ , та матрицю оператора дефекту мас  $M$  [3].

Запишемо узагальнену задачу на власні значення:

$$|D^{SM}(\mathbf{k}) - \omega^2 M| = 0, \quad (3)$$

де структура динамічної матриці  $D^{SM}(\mathbf{k})$  має вигляд:

$$D^{SM}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} D_{q_1}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_1) & D_{q_2}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_1) & \dots & D_{q_{32}}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_1) \\ D_{q_1}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_1) & D_{q_1}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_2) & \dots & D_{q_m}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{q_j}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_{32}) & D_{q_n}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_{32}) & \dots & D_{q_1}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_{32}) \end{bmatrix} \quad (4)$$

Тут  $D_{q_j}(\mathbf{k}-\mathbf{q}_j)$   $j$ -ий фрагмент динамічної матриці базової структури [3], визначеної



у точках  $\mathbf{k}-\mathbf{q}_i$  ( $i, j=1,2, \dots, 32$ ) ЗБ відповідно.

Подіємо Фур'є перетворенням  $F$ , побудованим на позиційних  $r_j$  та модуляційних  $q_j$  векторах:

$$F_{ij} = \frac{1}{\sqrt{32}} \exp(i(\mathbf{q}_i r_j)), \quad (5)$$

Маємо:

$$F^{-1} D^{SS}(\mathbf{k}) F - \omega^2 F^{-1} M F = D^c(\mathbf{k}) - \omega^2 M \quad (6)$$

Після перетворення  $F$  матриця оператора дефекту мас  $M$  стане діагональною  $M$ , а структура силової частини динамічної матриці матиме наступний вигляд:

$$\begin{bmatrix} D_{11}^c & 0 & D_{12}^c & 0 & D_{13}^c \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_{21}^c & 0 & D_{22}^c & 0 & D_{23}^c \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_{31}^c & 0 & D_{32}^c & 0 & D_{33}^c \end{bmatrix} \quad (7)$$

Нулі займають положення вузлів в яких містяться вакансії та співпадають з нулями матриці  $M$ . Таким чином, рядочки та стовпчики з нулями можна опустити і матриця, побудована з блоків  $D_{ij}^c$ , знову ж таки, стає еквівалентна звичайній динамічній матриці складного кристала. Очевидно, її порядок стане рівний  $3 \times (32-18) = 3 \times 14 = 42$ .

### 3. Особливості фононних мод шпінелей

Ряд робіт по динаміці ґратки [5, 6] дозволив встановити цікаві особливості фононної підсистеми для класу речовин  $\text{XY}_2\text{O}_4$ .

Теоретико-груповий аналіз для структури шпінелі (просторова група  $Fd\bar{3}m$  з двома формульними одиницями в примітивній комірі) в центрі ЗБ дає наступні коливні моди:

$$\Gamma(0) = A_g^R + E_g^R + 3T_{2g}^R + 4T_{1g}^R + T_g + 2A_u + 2E_u + 2T_{2u} \quad (8)$$

П'ять з дев'яти оптичних мод Раман-активні (позначені  $R$ ) та чотири моди активні у інфрачервоній області (позначені  $IR$ ) [5].

Розглядаючи динаміку ґратки шпінель-

ної структури в моделі короткодіючих силових постійних з врахуванням взаємодії в межах трьох перших координаційних груп було помічено, що фононні моди з симетрією  $A_{1g}$  та  $E_g$  дають прості співвідношення між силовими постійними та частотами [6], а саме:

$$\begin{aligned} M_O \omega_{A_{1g}}^2 &= a_1 + a_2 + 8a_3, \\ M_O \omega_{E_g}^2 &= a_2 + 2a_3, \end{aligned} \quad (9)$$

де  $M_O$  – маса атома кисню;  $a_1, a_2, a_3$  – силові постійні центральної міжатомної взаємодії для перших, других та третіх найближчих сусідів;  $\omega_{A_{1g}}^2$  та  $\omega_{E_g}^2$  – квадрати частот фононів з симетрією  $A_{1g}$  та  $E_g$  відповідно.

Дані співвідношення будуть справедливі для будь-якої шпінельної структури. Цікавим є факт, що в аналітичній залежності (9) для даних мод входить лише маса атома кисню. Це дає змогу виразити силові постійні через відповідні частоти фононів, які можна визначити експериментально. Таким чином з мінімальної експериментальної інформації, записуючи динамічну матрицю, можна розрахувати фононну підсистему для конкретного кристалу.

В таблиці 1 зібрані експериментальні дані по комбінаційному розсіюванню частот фононів  $A_{1g}$  та  $E_g$  для деяких шпінелей [4, 5, 7]. Базуючись на цих значеннях за допомогою співвідношення (9) можна знайти силові постійні взаємодії X–O, X–X, Y–Y (Див табл. 2).

ТАБЛИЦЯ 1. Частоти фононів  $A_{1g}$  та  $E_g$  для деяких шпінелей

Шпінель	$E_g$ , $\text{cm}^{-1}$	$A_{1g}$ , $\text{cm}^{-1}$
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	457	692
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	457	692
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	409	770
$\text{LiTi}_2\text{O}_4$	429	628

Зв'язки Y–Y та O–O автоґрами [6] вважаються рівносильними. В даній моделі із збільшенням віддалі між атомами зменшується відносна різниця між силовими

постійними, що зв'язують різні атоми в межах координаційної групи. Вона втрачає залежність від хімічної природи атомів та швидко зменшується до нуля.

#### 4. Шпінельна система $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

Для системи  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  в роботі [8] було передбачено одномодову поведінку фононних гілок. Автори використовували при розрахунках модель de Laney аугулярних силових постійних, де поряд з радіальною складовою короткодіючих силових постійних враховується і тангенціальна складова. Їх результати поряд з експериментом, показані на рис. 2. Дві верхні моди кількісно співпадають з експериментальними даними, гірше співпадання нижньої моди.

В свою чергу, спробуємо перевірити висновок про одномодову поведінку фононних гілок в системі  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ , використовуючи надпросторовий підхід та модель короткодіючих силових постійних без врахування тангенціальних складових.

Шпінельна система  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ізоструктурна вздовж всього діапазону концентрації. Крайні члени  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  та  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  є нормальними шпінелями ( $\delta=1$ ) з просторовою групою  $Fd3m$  ( $O_h^7$ ). Іони Cu та Cr в шпінелі  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  відповідно тетраедрично та октаедрично координовані по відношенню до іонів кисню, що формують кубічну щільно-укладену структуру.

Розглянемо твердий розчин  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  із домішкою Mg. Нехай домішка статистично розподілена по об'єму кристалу і не змінює його структури. Вздовж напрямку концентрації в структурі  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  відбувається поступова заміна атомів Cu на атоми Mg в тетраедричних позиціях катіонної підґратки.

Силові постійні у системі  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  у відповідних координаційних групах  $a_i$  та масу  $m$  атома у позиції, що беруть участь у заміщенні, будемо визначати з припущення, що вони лінійно змінюються з концентрацією  $x$  від одного крайнього члена системи до другого. Тобто:

$$\begin{aligned} a_i[\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4] &= a_i[\text{CuCr}_2\text{O}_4](1-x) + a_i[\text{MgCr}_2\text{O}_4] \\ m[\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4] &= m[\text{CuCr}_2\text{O}_4](1-x) + m[\text{MgCr}_2\text{O}_4] \end{aligned} \quad (i=1, 2, 3) \quad (10)$$

Значення констант взаємодії для крайніх членів визначимо за співвідношеннями (9), використовуючи експериментальні дані по комбінаційному розсіюванню [4]:  $A_{1g}$  мода –  $692\text{см}^{-1}$  та  $E_g$  мода –  $457\text{см}^{-1}$  (Див. Таблицю 2).

ТАБЛИЦЯ 2. Силові постійні крайніх членів системи  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

Шпінель	$a_1$ Н/м	$a_2$ Н/м	$a_3$ Н/м
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	121.1	153.3	22.6
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	133.0	157.2	20.6

Існує два варіанта заміщення у тетраедричній підґратці. Атом магнію може бути статистично усереднений по обом позиціям X(1) та X(2) тетраедричної підґратки. Така ситуація реалізується у випадку, коли вздовж всього діапазону концентрації в твердому розчині відбувається одночасне заселення атомами Mg цих позицій.

Можливо також, відмінність між цими позиціями. Тоді для утворення твердого розчину при малих концентраціях буде задіяна тільки одна з позицій, і лише після насичення відбуватиметься заміщення в наступній. Такий механізм заміщення з точки зору кристалохімії може свідчити про нееквівалентність двох тетраедричних позицій X(1) та X(2) катіонної підґратки.

Результати розрахунку концентраційних залежностей фононів в центрі ЗБ при різних моделях заміщення представлені на рис. 2.

#### 5. Висновки

Проаналізуємо вплив однопозиційного заміщення на дисперсію фононів в точці  $\Gamma$  в моделі короткодіючих силових постійних та порівняємо з експериментом [4].

З рис. 2. видно, що існує тільки одна система частот фононів, яка змінюється з концентрацією. Тобто, в даному

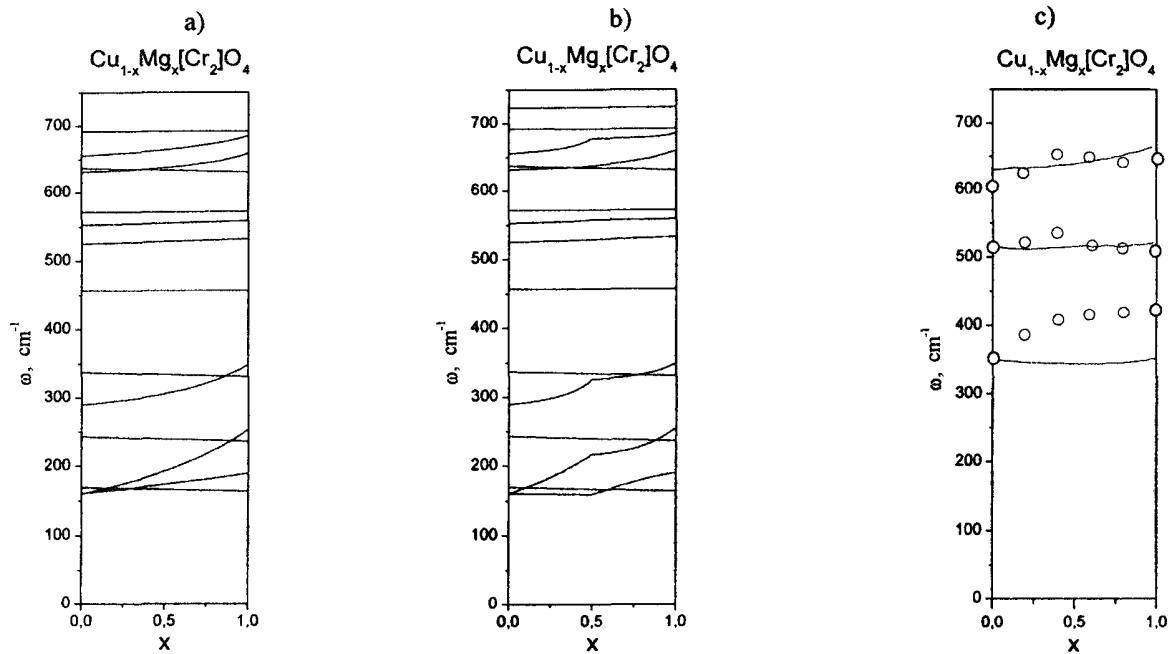


Рис. 2. Розрахунки концентраційних залежностей частот фононів в т. Г:  
 а) – при усередненні по всім позиціям тетраедричної підґратки;  
 б) – при розділенні позицій тетраедричної підґратки;  
 с) – експеримент [4] (кружочки) та робота Sinha [8] (неперервна лінія)

наближенні в шпінельній системі  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  як і передбачалось виконується одномодова поведінка.

Проте, звернемо увагу на характерну форму деяких гілок у випадку почергового заповнення позицій тетраедричної підґратки (рис. 2б). При зміні позиції, в якій відбувається заміщення ( $x=0.5$ ), хід деяких гілок стрибкоподібно змінюється. Розраховані моди, які включають більш складну взаємодію таким чином виявляють відмінність позицій X(1) та X(2).

Подібну поведінку можна помітити і серед набору експериментальних точок  $T_{1u}$  мод (рис. 2с)

Зломи на експериментальних кривих можна пояснити суттєвою відмінністю позицій X(1) та X(2). Тобто окрім кристалграфічної відмінності, вони можуть відрізнятися і геометрично. Природно припустити, що атоми кисню по різному віддалені

від центрального атома, який в кожній позиції згідно нашій моделі різний. Іншими словами, оточення атомів у вказаних позиціях мають різний кисневий параметр  $u$ . Цю особливість при розрахунках можна було б отримати, ввівши в динамічну матрицю відмінний для позицій X(1) та X(2) вектор зміщення від вузлів недеформованого базису простої ґратки протокристалу.

Таким чином, гіпотеза про геометричну відмінність двох різних тетраедричних позицій X(1) та X(2) ставить завдання узагальнити надпросторовий підхід щодо динаміки ґратки складних кристалів з врахуванням векторів зміщення відносно вузлів базової структури. З іншого боку, посилення на неї може стати перевіркою надпросторового підходу, застосування якого є перспективним для структур з багатьма атомами в примітивній комірниці.

1. И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, В.Я. Киндрат. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с  $(SA \times SA \times SA)$ -сверхрешеткой. // ФТТ. – 1993. – Т. 35, № 7. – с. 1852-1866.
2. Е.П. Булеца, А. А. Горват, И.И. Небола. //

3. И.И. Небола, Е.П. Булеца, В.Я. Киндрат, О.Ф. Иваняс. Неэквидистантное приближение в динамике ґратки структур типа

- AuCu<sub>3</sub>. // Вісник УжНУ, Серія Фізика №9 – 2001, с. 89-94.
- Lutz H.D., Muller B., Steiner H.J. Lattice Vibration Spectra. LIX. Single Crystal Infrared and Raman Studies of Spinel Type Oxides. // Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – Vol. 90, № 1. – p. 54.
  - H. Cynn, S.K. Sharma T.F., Cooney, M. Nicol. High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45, № 1. – p. 500-502.
  - H.C. Gupta and Balram Lattice dynamics of inverse spinel structure sulphides. // Journal of the Physical Society of Japan. – 1995. – Vol. 64, № 1. P. 142-145.
  - D.Z. Liu, W. Hayes, M. Kurmoo, M. Dalton and C. Chen. Raman Scattering of The Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> Superconducting System. // Physica C. – 1994. – Vol. 235-240 – p. 1203-1204.
  - Sinha M.M. Vibrational analysis of optical phonons in mixed chromite spinels. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1999. – Vol. 153. – p. 183-185.

## THE COMPOSITIONAL VARIATIONS FEATURES OF PHONON FREQUENCIES IN SOLIDS Cu<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

E.P. Buletsa, I.I. Nebola

Institute for Solid State Physics and Chemistry

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshina st.54.

The Superspace Symmetry Approach (SSA) has been used for construction of the simplified dynamic matrix of spinel structure for the first time. The dynamical matrix elements are calculated, using the experimental data of Raman spectra of Cu<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solids. The compositional variations of infrared active zone-centre phonon frequencies we have computed with different kind of substitutions in cationic sublattice. We have got only one set of optical phonon frequencies in mixed Cu<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system over the whole composition range, therefore one mode behavior is confirmed in case of tetrahedral substitution in spinels.