

АНАЛІЗ ДИНАМІКИ ГРАТКИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТИПУ ШПІНЕЛІ.

НАДПРОСТОРОВИЙ ПІДХІД

Е.П.Булеца, О.Ф.Іваняс, І.І.Небола

Ужгородський державний університет

Використовуючи концепцію надпросторової симетрії, побудована узагальнена динамічна матриця для шпінельного типу кристалів. Знайдена співвідповідність між параметрами даної моделі та моделями короткодіючих силових постійних. Розраховані фонони в точці Г для надпровідної шпінелі LiTi_2O_4 задовільно узгоджуються з експериментом та з розрахунками на основі інших моделей.

Структура шпінелі представляє собою складне кристалічне утворення. Примітивна комірка $\text{X}_{1+8}\text{Y}_{2-8}\text{O}_4$ містить чотирнадцять атомів трьох різних сортів. Взагалі, можливе також заповнення вузлів ґратки та вакантних місць іншими іонами і навіть комплексами іонів, тому клас шпінелей об'єднує велику кількість різних сполук. Речовини цього класу мають своєрідне сполучення магнітних та електричних властивостей, а можливість утворення твердих розчинів у широкій області концентрацій, як у катіонній, так і в аніонній підґратках значно розширює діапазон їх практичного використання включаючи й аспекти високотемпературної надпровідності.

Концепція надпросторової симетрії дає можливість розглядати такі сполуки з єдиної точки зору, базуючись на збільшенні розмірності фазового простору. Складні кристали розглядаються як фізичне збурення основного стану - протокристалу. Розгляд структури складних кристалів в концепції надпросторової симетрії дозволяє провести їх об'єднання в сімейства, що мають один порядок s природної надґратки ($s \times s \times s$) і проводити з єдиної точки зору опис фізичних властивостей кристалів цих сімейств [1].

В такому підході клас кристалів із структурою шпінелі можна розглядати, як сімейство з природною $(8 \times 8 \times 8 \times 8)$ -надґраткою. В якості базової структури (протокристала) вибирається ОЦК-ґратка. Співвідношення ГЦК-базиса шпінелі та ОЦК-базиса протокристала визначатиме 32 модуляційні вектори, об'єднані в 10 зірок [3].

Розглянемо динаміку ґратки шпінельної структури. Класична система рівнянь руху атомів складного кристалу в гармонічному наближенні з використанням $(3+d)$ -символіки має вигляд [1]:

$$\sum_l \omega^2 \rho v_\alpha(lb^*) = \sum_{l,\beta} D_{\alpha\beta}(q+l\Delta^*b^*) v_\beta(lb^*),$$

де $D_{\alpha\beta}(q \pm l\Delta^*b^*)$ -динамічна матриця протокристала, записана в точці ЗБ, що визначається l -тим модуляційним вектором.

Розв'язок її може бути отриманий при умові рівності нулю детермінанта:

$$\left| \begin{array}{c} \frac{1}{\rho_0} D_{\alpha\beta}(q \pm l\Delta^*b^*) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{l,r} - \\ - \omega^2 \frac{\rho((l-r)b^*)}{\rho_0} \delta_{\alpha\beta} \end{array} \right| = 0, \quad (1)$$

де вибрано сумування по l від 0 до $k-1$ та по r від 1 до $k-1$; $\alpha, \beta - x, y, z$. $k = 32$, а вирази

$$\frac{\rho((1-r), b^*)}{\rho_0}$$

суть елементи матриці оператора дефекту мас (аналог ефективного псевдопотенціалу в динаміці ґратки складних кристалів). Можна показати, що наша задача зводиться до узагальненої задачі на власні значення [2].

$$|\tilde{D} - \omega^2 F| = 0,$$

де \tilde{D} – трансформована унітарним перетворенням G узагальнена динамічна матриця D , а F – діагональна, діагональні елементи якої є маси атомів відповідні модуляційним векторам. Структура матриці \tilde{D} визначається сукупністю позиційних та модуляційних векторів, тому вона буде спільна для всього $(8a \times 8a \times 8a)$ -сімейства. Це дозволяє досліджувати специфіку фононних спектрів не тільки у випадку нормальних шпінелей.

Таким чином, узагальнена динамічна матриця визначника (1) має порядок $3k$, де k дорівнює сукупності векторів модуляції в межах ОЦК-ґратки протокристалала. Зрозуміло, що порядок узагальненої матриці зводиться до 3χ , де χ – кількість атомів в елементарній комірниці складного кристалала.

Для перевірки нашої моделі порівнювалися розраховані фонони в точці Γ з експериментом [4] та з розрахунками на основі інших моделей [5,6].

Слід відмітити, що силові постійні a_1, a_2, a_3 міжатомної взаємодії перших, других та третіх найближчих сусідів ОЦК-ґратки протокристалала, характеризують силове поле основного стану складного кристалала, тому можуть

суттєво відрізнятися від реальних силових постійних, які використовуються в інших методах досліджень [5,6]. Дійсно, наприклад, протокристалічний зв'язок між двома вузлами взагалі не розглядається, якщо у складному кристалі в цих вузлах локалізовані вакансії.

Табл. №1. Частоти фононів в точці Γ (в см^{-1}) для шпінелі LiTi_2O_4

Мод и	Робота [4]	Робота [6]	Експеримент [5]	Наші розрахунки
A_{1g}	628.0	548.1	628.0	625.8
A_{2u}	664.6	650.0		673.5
	323.8	495.9		257.7
F_{1g}	429.0	397.6		589.3
F_{1u}	668.3	696.3		673.6
	508.6	506.4		603.6
	424.9	389.2		573.2
	210.3	289.0		201.6
	0.0	0.0		0.0
F_{2g}	652.4	687.3		631.9
	542.4	516.4	494.0	615.8
	344.2	288.5	339.0	442.1
F_{2u}	542.5	461.0		616.2
	165.0	128.4		200.6
E_g	429.0	337.2	429.0	589.3
E_u	603.3	565.0		624.7
	236.8	286.4		254.3

Бачиться так, що під час переходу від протокристалала до реальної структури силове поле перерозподіляється між існуючими атомами. Тому для дефектних

структур можна очікувати збільшення силових постійних реальних зв'язків по відношенню до відповідних постійних протокристалів.

Табл. №2. Співвідношення між силовими постійними (в Н/м) кристала LiTi_2O_4 для різних моделей

Силові постійні	Зв'язок	Робота [4]	Робота [6]	Розрахунок
a_1	Li-O	80	100	5.0
a_2	Ti-O	135	100	42.2
a_3	Ti-Ti	20	80	5.0
a_3^*	O-O	20	20	5.0

У випадку літєвої шпінелі LiTi_2O_4 з 128 можливих зв'язків у елементарній комірниці реалізуються 8, тому ефективна сила зв'язку Li-O збільшиться у $128/8=16$ разів. Аналогічно для другої і третьої координаційної груп отримаємо збільшення ефективної сили зв'язків Ti-O та Ti-Ti (O-O) відповідно у 3.2 та 4 рази. Зазначимо, що в нашому підході зв'язки Ti-Ti та O-O апіорі повинні бути

рівними, що співпадає з припущенням у роботі [5].

Загальна процедура розрахунків дисперсійних кривих складних кристалів в подальшому буде йти шляхом моделювання силових постійних протокристалів. Розходження з експериментом можливо свідчить про доцільність врахування силової постійної a_4 , якій відповідає зв'язок $[\text{Ti-O}]_2$

1. И.И.Небола, А.Ф.Иваняс, В.Я.Киндрат, ФТТ, 35, 1852. (1993).
2. І.І.Небола, Науковий вісник Ужгородського університету. Фізика. 2, (1998).
3. Е.П.Булеца, А.А.Горват, І.І.Небола.. Науковий вісник Ужгородського університету. Фізика. 2, (1998).
4. D.Z.Liu, W.Hayes, M.Kurmo, M.Dalton and C.Chen, Physica C, 235-240 (1991).
5. Н.С.Gupta, Р.Ashdhir, Physica B, 233 (1997).
6. Т.Oda, М.Шirai, N.Suzuki К Motizuki, J. Phys. Condens. Matter, 6 (1994)

ANALYSIS OF LATTICE DYNAMICS OF SPINEL TYPE CRYSTALLINE STRUCTURE. SUPERSPACE SYMMETRY APPROACH

E.P.Buletza, O.F.Ivanyas, I. I. Nebola

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin, 54

Using the superspace symmetry concept the generalized dynamics matrix is constructed for spinel structure. The phonons of oxide spinel LiTi_2O_4 are investigated in Γ point using a short-range force constant model. The theoretical Raman frequencies agree satisfactorily with the experiment.