



Вибрационни и електронни състояния в неподредени и дефектни многокомпонентни материали

Л. Константинов

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София; e-mail: lu_ko@clmc.bas.bg

Въпросът за влиянието на различните типове дефекти върху структурата и физическите свойства на твърдите тела е основен за материалознанието и физиката и химията на твърдите тела както от гледна точка на фундаменталното знание, така и за възможните приложения. Отговорът на този въпрос изисква изследователска стратегия, включваща използването на различни експериментални методи и съвместно тълкуване на получените резултати въз основа на подходящи теоретични модели. С такава цел и вземайки под внимание наличната в ЦЛМК и достъпната в други институти на БАН и СУ „Св. Климент Охридски” материална база през 1992 г. започна изпълнението на дългосрочна програма за изследването на вибрационните и електронните състояния в най-разнообразни многокомпонентни материали. Работата в това направление продължава и понастоящем в рамките на нови проекти в ЦЛМК, касаещи структурата, свойствата и приложението на такива материали. През годините тази тематика беше разширена и задълбочена, като стана обект на четири тригодишни договора, финансирани от НФНИ на МОН (Ф-213, Ф-707, Ф-1212, Х-344), бяха публикувани над 50 научни статии, за част от които ще стане дума по-долу, и бяха защитени две докторски дисертации. В цялата тази успешна дейност през различни периоди от ЦЛМК взеха участие: ст.н.с. Л. Константинов, ст.н.с. Б. Михайлова, н.с. М. Маринов, ст.н.с. Н. Зотов, ст.н.с. В. Вълчев, ст.н.с. С. Минтова, ст.н.с. М. Тарасов, н.с. Е. Динолова, н.с. В. Ганев, ст.н.с. Д. Нихтянова, н.с. М. Костова, н.с. А. Тонева и С. Ангелова. В много от изследванията по този проект участваха колеги от ИФТТ-БАН, СУ „Св. Кл. Охридски”, ИОНХ-БАН, Медицинска академия, ЦЛЮЗОИ, както и изследователски групи от чужбина (Германия, Швеция, Испания), където са проведени част от експерименталните изследвания. Тази тематика беше успешно развивана и в рамките на две специализации, финансирани от фондацията „Александър фон Хумболдт”, Германия.

Изследователски методи

Тъй като една от основните цели на проекта е изследване на влиянието и характерните проявления на различни типове дефекти и степента на неподреденост върху структурата, вибрационните и електронните състояния в многокомпонентни оксидни материали, бяха прилагани следните експериментални методи: вибрационна спектроскопия (поглъщане в далечната инфрачервена област (ИЧС) и раманово разсейване), рентгенова дифракция, електронна микроскопия (сканираща и трансмисионна), рентгенова емисионна спектроскопия, термичен анализ, неутронна дифракция, оптична спектроскопия на разсейване и поглъщане в ултравиолетовата, видимата и близката инфрачервена област. Получената от спектроскопските методи информация допълва дифракционните данни за структурата на изследваните обекти в областта на близкия, средния и далечния порядък, както и за характера и силата на междоатомните взаимодействия. Чрез подходяща комбинация от тези методи става възможно наблюдаването на начина на включване в решетката и ролята на междоатомните взаимодействия на най-разнообразни дефекти, несъвършенства и структурни мотиви, напр. структурен безпорядък (точкови дефекти, дислокации, доменна структура, хетерофазност), композиционен (химически) безпорядък и т.н. Както бе споменато по-горе, тълкуването на получените резултати в рамките на подходящи теоретични модели позволява изследването на локалната структура в нанометричния диапазон за разстояния и на динамични структурни флукуации в пикосекундния времеви диапазон.

Пресмятане и теоретично моделиране на вибрационни спектри

За целите на проекта беше разработена оригинална компютърна програма за моделирането на инфрачервени

и раманови спектри на кластери (структурни единици) от сравнително малък брой атоми (до около 60) при силово поле на взаимодействие с потенциал от типа на Китинг. Чрез тази програма се пресмятат:

- динамичната матрица на кластера, изхождайки от Декартовите координати на атомите и от валентните и деформационните силови константи на междоатомните взаимодействия;

- честотите и атомните вектори на отместване чрез диагонализация на динамичната матрица по метода на Якоби;

- диполният момент и тензорът на поляризуемост на кластера от векторите на отместване, зарядите, поляризуемостите на връзките, електроотрицателностите и броя на валентните електрони на атомите в кластера;

- интензитетите и ширините на пиковете във вибрационните спектри.

Тази програма бе използвана за разработването на два основни теоретични подхода за изчисляване на влиянието на структурния безпорядък:

- чрез пертурбация към Гриновата функция на малък кластер, при което различните типове безпорядък влияят върху ширините и интензитетите на спектралните линии на кластера (Маринов, 1996);

- чрез налагане на подходящи гранични условия върху вибрационните модове на малък кластер, при което структурният безпорядък се въвежда чрез разпределения на структурните параметри (дължини на връзките и ъгли между тях) и отчитане на взаимодействието на кластера с околното му обкръжение (Михайлова, 1996).

Чрез първия подход бяха систематично изследвани рамановите спектри на силикатни (Marinov *et al.*, 1996) и метасиликатни (Zotov *et al.*, 1996) стъкла и аморфен силиций (Marinov *et al.*, 1997; Zotov *et al.*, 1999), като бяха обяснени редица особености на експериментално наблюдавани зависимости за влиянието на безпорядък върху вибрационните спектри и междумодовото взаимодействие в стъкла и аморфни среди. Получените от нас резултати са подобни на тези, моделирани чрез Монте Карло симулации, но имат предимството, че са пресметнати със значително по-прост метод и въпреки това дават добро обяснение на експерименталните факти.

Вторият подход е особено подходящ за кластери, съдържащи пръстени от метало-кислородни полиедри, които са характерни за оксидните материали. Размерът и геометрията на пръстените дават информация за структурата на близкия и средния порядък, поради което беше определен пълният набор от независими структурни параметри, определящи n -членен пръстен от SiO_4 -тетраедри (Mihailova *et al.*, 1997a). Анализът на този частен, но и достатъчно представителен и често срещан в природата случай, позволява да бъдат определени някои от общите закономерности между вариациите в структурните параметри на такива пръстеновидни структури и измененията, които те предизвикват във вибрационните им спектри. Естествено продължение на

този анализ е изследването на същите закономерности в непрекъснати Si-O мрежи (Mihailova *et al.*, 1997b). В този случай влиянието на околното обкръжение върху вибрационните модове на кластера се моделира като се конструира обвивка от първи и втори съседи на периферните кластерни атоми и се пресмятат поправките към съответните елементи на динамичната матрица. Това позволява да се моделират спектрите на двукомпонентни квазиедномерни, квазидвумерни и тримерни периодични и неперидични системи, както и влиянието на различните типове катиони, заобикалящи кластера в многокомпонентни системи. Влиянието на структурния безпорядък върху вибрационните спектри на неподредени системи се моделира чрез усредняване на динамичната матрица, диполният момент и тензора на поляризуемост на кластера за всички допустими стойности на обобщената координата, задаваща равновесните положения на атомите от кластера, като усредняването се реализира чрез числено интегриране по метода Монте Карло.

Материали

Освен цитираните дотук работи, касаещи различни стъкла и неподредени моделни структури, разгледаният по-горе теоретичен подход бе приложен за получаването на нова структурна и физична информация за множество природни и синтетични материали, някои от които с обещаващи практически и технологични приложения:

- *Силикати*: природен и остъклен воластонит (CaSiO_3) (Mihailova *et al.*, 1995; Toneva *et al.*, 1995), като е оценен ефектът на безпорядък, възникващ при остъкляването, върху термодинамичните параметри на материала; кристални и аморфни фази на тектосиликати (Mihailova *et al.*, 1996a; Mihailova *et al.*, 1996b); различни типове турмалини, отличаващи се по съдържанието на Al и Fe^{3+} (Gasharova *et al.*, 1997), като е показано, че рамановите спектри на турмалините се моделират много добре като сума от изчислените спектри на няколко типа кластери, характерни за материала (Si-O, Al-O, Fe-O, B-O, Mg-O);

- *Аморфно-кристални титанови силикати* (Dinolyova *et al.*, 2000);

- *Аморфни и кристални желязосъдържащи волфраматни фази* (Tarassov *et al.*, 2002; Tarassov *et al.*, 2003; Tarassov *et al.*, 2004; Ganev *et al.*, 2004);

- *Различни микропорести титаносиликатни материали* (ETS-4, ETS-10, ZSM-5), както обемни, така и отложени като тънки слоеве върху разнообразни носители (метални подложки, мулитни и растителни влакна и др.). Голяма част от тези материали бяха по онова време синтезирани за първи път в ЦИМК и беше определена тяхната структура, свойства, фактори, определящи кинетиката на растеж и т.н. Синтезът и характеризирането им целеше оценка на приложимостта им като главни компоненти в химичната и нефтохимичната промишленост, като сорбенти, катализатори и йонообменници. Изследванията доказаха

аналогията на синтетичните фази с природни минерали по отношение на близкия и средния порядък в структурата (напр. ETS-4 и зорит) (Valtchev *et al.*, 1995a; Valtchev *et al.*, 1995b; 1995c; Valtchev *et al.*, 1996; Mintova *et al.*, 1996a; Mintova *et al.*, 1996b; Mintova *et al.*, 1997; 1996c; Mihailova *et al.*, 1997c; Konstantinov *et al.*, 2001).

- **Комплексни оптичноактивни кристали:** за първи път бяха измерени и разшифровани рамановите спектри на някои нови функционални кристали, като напр. бисмутови силикати и титанати със силенитна структура, които са оптичноактивни, със силно изразени електрооптични, магнитооптични и фотоиндуцирани ефекти и свойства. Този тип кристали са подходящи като среди за смесване и фазово преобразуване на оптични вълни, холографски запис и оптическа обработка на информация (Mihailova *et al.*, 1999b; 1999b). Експериментално наблюдаваните спектри бяха анализирани чрез теоретично пресметнати вибрационни модове на кластер от 33 атома, с наложени гранични условия и потенциал, отчитащ близко и средно действащите взаимодействия в решетката на силенитите. Изяснено е влиянието на типа и количеството на различни примеси върху структурата и кристалното поле в силенитите $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, дотирани с {Al, P, V, Cr, Mn, Cu, Cd, Co, W, Mo, Nd, Ag}, в $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ и в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (чист и легиран с Mn в различни концентрации), което е много важно за практическото им приложение (Mihailova *et al.*, 1997d; Mihailova *et al.*, 1999c; Mihailova *et al.*, 1999d). В рамките на два структурни модела, които се различават по разположението на молибденовите атоми, е доказано, че структурата на Pb_5MoO_8 е изградена от Pb-O ленти, ориентирани по оста *a*, Pb-O верижки, ориентирани по оста *c* и два типа двойки MoO_4 тетраедри, вместени в мрежата Pb-O (Mihailova *et al.*, 1998).

- **Керамики:** хидроапатитни керамични материали, които са изключително важни като биологично съвместими елементи на костни имплантанти в медицината. Техният фазов състав и свойства силно зависят от условията на получаване и структурата на изходните компоненти (Mihailova *et al.*, 2001). Въз основа на извършените структурни изследвания по разгледаната методика бяха оптимизирани технологичните условия за получаване на керамиката, тъй като добавянето на калциеви йони в синтезационния разтвор предизвиква съществени изменения в степента на безпорядък в структурата на изходния материал и води до увеличаване на хидроапатита в крайния продукт. Това дава възможност да се контролира процесът на получаване на калциево-фосфатни биокерамики с предварително търсен фазов състав чрез едновременно добавяне на определени количества калциеви и флуорни йони в синтезния разтвор. Бор-карбидните керамики са материали с изключителни механични свойства. В рамките на проекта бяха получени и структурно изследвани плътни материали от типа $\text{B}_4\text{C} - \text{Me}_x\text{B}_4$ (Me = V, W) от бор-карбидни прекурсори в присъствие на

метални карбиди чрез синтероване при ниско налягане (Radev *et al.*, 2002). Доказано беше, че металните катиони заместват част от борните атоми в икосаедрични позиции, като по този начин втвърдяват решетката на B_4C и подобряват твърдостта и устойчивостта на износване на керамиките.

Заклучение

В рамките на проекта „Вибрационни и електронни състояния в неподредени и дефектни многокомпонентни материали” в ЦІМК бе разработен оригинален теоретико-експериментален подход и бе създадена компютърна програма за определяне и моделиране на плътността на вибрационните и електронните състояния, рамановите и инфрачервените спектри на твърдотелни материали с ковалентен или смесен йонно-ковалентен характер на химичните връзки в зависимост от структурните параметри и междоатомните сили на взаимодействие. Този подход беше използван и продължава да се използва за изследване на структурата и физическите свойства на най-разнообразни материали от този тип, много от които са с важни практически приложения в различни области на науката и техниката.

Литература

- Маринов, М. 1996. *Влияние на безпорядъка върху вибрационните спектри на стъкла*. - Автореферат на докторска дисертация.
- Михайлова, Б. 1996. *Вибрационни спектри на силициево-кислородни пръстени в силикатни материали*. - Автореферат на докторска дисертация.
- Dinolova, E., V. Ganev, L. Konstantinov. 2000. UV-VIS Spectra of zeolitic $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – experiment and molecular orbital calculation. - In: Samuneva, B., Bachavrov, S., Gutsov, I., Dimitriev, Y. (eds.). *Proc. 13th Conf. on Glass and Ceramics*, Science Invest Publ. House, Sofia, 2, 72-74.
- Ganev, V., M. Tarassov, L. Konstantinov, O. Petrov. 2004. Structure and valent states of iron in some crystalline and amorphous iron oxides: UV-VIS spectroscopy and DFT calculations data. - In: Balabanova, E., Dragieva, I. (eds.). *Nanoscience & Nanotechnology*, Heron Press, Sofia, 4, 21-23.
- Gasharova, B., B. Mihailova, L. Konstantinov. 1997. Raman spectra of various types of tourmalines. - *European Journal of Mineralogy*, 9, 935-940.
- Konstantinov, L., V. Valtchev, S. Mintova, B. Mihailova. 2001. Investigation of nano-sized particles and thin films of zeolite-type materials. - In: Dragieva, J., Burov, A. (eds.). *Nanoscience & Nanotechnology*, 1, BAS Publ. House, Sofia, 42-45.
- Marinov, M., N. Zotov, L. Konstantinov. 1996. Modelling of the effect of disorder-induced mode coupling on vibrational spectra of glasses. - *Z. Phys. B*, 101, 219-225.
- Marinov, M., N. Zotov. 1997. Model investigation of the Raman spectra of amorphous silica. - *Phys. Rev. B*, 55, 2938-2944.
- Mihailova, B., L. Konstantinov, E. Dinolova. 1995. Cluster-approximation modelling of infrared and Raman spectra of crystalline and vitreous CaSiO_3 . - *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191, 79-84.
- Mihailova, B., E. Dinolova, B. Gasharova, L. Konstantinov. 1996a. Structural study of minerals by vibrational spectroscopy. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 23, 215-216
- Mihailova, B., B. Gasharova, L. Konstantinov. 1996b. Influence of non-tetrahedral cations on Si-O vibrations in complex silicates. - *Journal of Raman Spectroscopy*, 27, 829-833

- Mihailova, B., V. Valtchev, S. Mintova, L. Konstantinov. 1996c. Vibrational spectra of ETS-4 and ETS-10. - *Zeolites*, 16, 22-24.
- Mihailova, B., L. Konstantinov. 1997a. Dependence of vibrational spectra of rings of SiO₄ tetrahedra on their structural parameters. - *Solid State Communications*, 101, 163-166.
- Mihailova, B., L. Konstantinov. 1997b. Vibrational spectra of rings in continuous Si-O networks. - *Physics and Chemistry of Glasses*, 38, 27-32.
- Mihailova, B., V. Valtchev, S. Mintova, L. Konstantinov. 1997c. Characterization of water in microporous titanium silicates. - *Journal of Materials Science Letters*, 16, 1303-1304.
- Mihailova, B., L. Konstantinov, D. Petrova, M. Gospodinov. 1997d. Effect of doping on Raman spectra of Bi₁₂SiO₂₀. - *Solid State Communications*, 102, 441-444.
- Mihailova, B., D. Nihtianova, L. Konstantinov. 1998. Raman spectroscopy study of Pb₃MoO₈ crystals. - *Journal of Raman Spectroscopy*, 29, 405-410.
- Mihailova, B., G. Bogachev M. Gospodinov, L. Konstantinov. 1999a. Raman spectroscopic study of Bi₂(MoO₄)₃. - *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, 195-198.
- Mihailova, B., M. Gospodinov, L. Konstantinov. 1999b. Raman spectroscopy study of sillenites. I. Comparison between Bi₁₂(Si,Mn)O₂₀ single crystals. - *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60, 1821-1827.
- Mihailova, B., G. Bogachev, V. Marinova, L. Konstantinov. 1999c. Raman spectroscopy study of sillenites. II. Effect of doping on Raman spectra of Bi₁₂TiO₂₀. - *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60, 1829-1834.
- Mihailova, B., D. Toncheva, M. Gospodinov, L. Konstantinov. 1999d. Raman spectroscopic study of Mn-doped Bi₄Ge₃O₁₂. - *Solid State Communications*, 112, 11-15.
- Mihailova, B., B. Kolev, Ch. Balarew, E. Dulgerova, L. Konstantinov. 2001. Vibrational spectroscopic study of hydrolyzed starting materials for preparation of calcium phosphate bio-ceramics. - *Journal of Materials Science*, 36, 4291-4297.
- Mintova, S., V. Valtchev, D. Radev, L. Konstantinov. 1996a. Synthesis of zeolite films on porous metal modules. - In: Mihailov, M. et al. (eds.). *Proc. of the East-West Surface Science Workshop*, 321-323.
- Mintova, S., V. Valtchev, L. Konstantinov. 1996b. Adhesivity of molecular sieve films on metal substrates. - *Zeolites*, 17, 462-465.
- Mintova, S., V. Valtchev, S. Angelova, L. Konstantinov. 1997. Kinetic investigation of the effect of Na, Li and Ca on the crystallization of titanium silicate ETS-4. - *Zeolites*, 18, 269-273.
- Radev, D., B. Mihailova, L. Konstantinov. 2002. Raman spectroscopic study of metal-containing boron carbide-based ceramics. - *Solid State Sciences*, 4, 37-41.
- Tarassov, M., B. Mihailova, E. Tarassova, L. Konstantinov. 2002. Chemical composition and vibrational spectra of tungsten-bearing goethite and hematite from Western Rhodopes, Bulgaria. - *European Journal of Mineralogy*, 14, 977-986.
- Tarassov, M., B. Mihailova, E. Tarassova, L. Konstantinov. 2003. Fe₂O₃.nH₂O-nanophases formed in tungsten-polyanion-assisted sol-gel process. - In: Balabanova, E., Dragieva, I. (eds.). *Nanoscience & Nanotechnology*, Heron Press, Sofia, 3, 64-66.
- Tarassov, M., E. Tarassova, L. Konstantinov. 2004. Sol-gel preparation and characterization of amorphous and crystalline WO₃.xFe₂O₃.nH₂O phases. - In: Balabanova, E., Dragieva, I. (eds.). *Nanoscience & Nanotechnology*, Heron Press, Sofia, 4, 91-93.
- Toneva, A., M. Marinov, B. Mihailova, L. Konstantinov. 1995. The effect of disorder on thermodynamic parameters of silicate glasses. - *Thermochimica Acta*. 269/270, 453-456.
- Valtchev, V., S. Mintova, B. Shoemann, L. Spassov, L. Konstantinov. 1995a. Zeolite crystallization on mullite Fibers. - In: Bonneviot L., Kaliaguin, S. (eds.). *Zeolites. A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, Elsevier Sci. B.V. 527-532.
- Valtchev, V., S. Mintova, L. Konstantinov. 1995b. Influence of the metal substrate properties on the kinetics of zeolite film formation. - *Zeolites*, 15, 679-693.
- Valtchev, V., S. Mintova, L. Konstantinov. 1995c. Influence of the metal substrate properties on kinetics of zeolite film formation. - *Rep. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 40, 279-280.
- Valtchev, V., S. Mintova, B. Mihailova, L. Konstantinov. 1996. Comparison of physicochemical properties of zorite and ETS-4. - *Materials Research Bulletin*, 31, 163-169.
- Zotov, N., M. Marinov, L. Konstantinov. 1996. The effect of disorder degree of structural disorder in sodium metasilicate glass. model for Raman spectra. - *J. Non-Crystall. Solids*, 197, 179-191.
- Zotov, N., M. Marinov, N. Mousseau, G. Barkema. 1999. Dependence of the vibrational spectra of amorphous silica on the defect concentration and ring distribution. - *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, 9647- 9658.