ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 548.1

ОДНОВРЕМЕННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОНОВ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЯХ ШПИНЕЛИ

^{1,2}Широков В.Б., ¹Таланов В.М.

¹Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск; ²Южный научный центр Российской академии наук, Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru

Теоретико-групповым методом исследовано атомное упорядочение в структуре шпинели. Установлена возможность существования 330 фаз с одновременным упорядочением в позициях 8(а) и 16(d) (в том числе 5 фаз с бинарным порядком в тетра- и октаэдрических подрешетках, 2 фазы с тройным порядками в обеих подрешетках шпинели, 9 фаз с различными комбинированными типами бинарного и тройным порядка). Проведено сопоставление теоретических результатов и экспериментальных данных.

Ключевые слова: структура шпинели, тетраэдрические позиции, упорядоченные фазы, сверхструктуры

SIMULTANEOUS CATION ORDERING IN SPINEL TETRAHEDRAL AND OCTAHEDRAL POSITIONS

^{1,2}Shirokov V.B., ¹Talanov V.M.

¹South-Russian State Technical University, Novocherkassk;

²South Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Novocherkassk, e-mail: valtalanov@mail.ru

Group-theoretical methods are used to enumerate the structures of ordered spinels. The possibility of existence 330 phases with simultaneous ordering in positions 8(a) and 16(d) (including 5 substructures with binary order in tetrahedral and octahedral sublattices, 2 substructures with ternary order in both spinel sublattices, 9 substructures with different combined types of binary and ternary order) is determined. Comparison of theoretical results and experimental data is made.

Keywords: spinel structure, tetrahedral positions, ordered phases, superstructures

Решение задачи определения возможных сверхструктур в шпинелях представляет значительный научный и практический интерес. Образование сверхструктур сопровождается появлением у вещества качественно новых физических и химических свойств и, прежде всего, магнитных, упругих, оптических и электрических. Так, например, упорядочение катионов сопровождается образованием новых подрешеток в кристалле, которые способствуют возникновению ферримагнетизма (ферримагнетики с наведенным ферримагнетизмом [1]). Примером может быть шпинель Cu⁺[Ni ⁺²Mn ⁺⁴]О с упорядоченным распределением ^{3/2} катионов в октаэдрических узлах [1]. Низкотемпературный фазовый переход в упорядоченную фазу в магнетите сопровождается аномалией удельной теплоемкости, изменением проводимости приблизительно на два порядка и изменением знака магнитной кристаллографической анизотропии [2]. У хлоридных шпинелей вблизи температуры упорядочения обнаружена, в частности, аномально высокая суперионная проводимость [3-5].

HARLIA RANNARA MAARABANNIG GRAGAT

$$k_8(\tau_1 + \tau_2) + k_9(\tau_1 + t_4 + t_5) + k_{10}(\tau_1 + \tau_3) + k_{11}(t_4(A_{2u}) + t_7(F_{2g}))$$
(1)

Обозначения волновых векторов и неприводимых представления даны по книге О.В. Ковалева [19]. Анализ параметра порядка (1) без учета единичного представления предсказывает 330 низкосимметричную упорядоченную фазу. Как видно из таблицы среди этих фаз имеется пять фаз с бинарным порядком в тетра- и октаэдрических подрешетках шпинели двух типов $(1:1)^{8(a)}$ [1:3]^{16(d)} и $(1:1)^{8(a)}$ [1:1]^{16(d)}, шесть фаз с бинарным и тройным порядками трех типов $(1:1)^{8(a)}$ [1:1:6]^{16(d)}, $(1:1)^{8(a)}$ [2:3:3]^{16(d)} и $(1:1)^{8(a)}$ [1:1:2]^{16(d)}, три фазы с тройным и бинарным порядками двух типов $(1:3:4)^{8(a)}$ [1:3]^{16(d)} и $(1:1:2)^{8(a)}$ [1:1]^{16(d)}, две фазы с тройным порядками в обеих подрешетках двух типов $(1:1:2)^{8(a)}$ [2:2:1]^{16(d)} и $(1:1:2)^{8(a)}$ [1:1:2]^{16(d)}. В таблице приняты обозначения такие же как и в таблицах данной мери публикаций.

Известен один тип сверхструктур с одновременным упорядочением катионов в позициях 8(a) и 16(d) структуры шпинели: упорядоченная фаза LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O₄ с пространственной группой P2₁3. Эта фаза образована двумя параметрами порядка (x)⁴ и (0, *j*, 0, *j*, 0, -*j*)¹. Эти неприводимые представления образуют точечную группу 192 порядка в семимерном пространстве. Структурный механизм образования исследуемой низкосимметричной фазы по представлению $k_{10}(\tau_3) + k_{11}(t_4)$ оказывается сложным и включает:

- бинарные упорядочения катионов типа 1:1 в тетраэдрических узлах 8(а) и типа 1:3 в октаэдрических позициях 16(d) шпинели; - четверное упорядочение анионов типа 1:1:3:3 в структуре исходной фазы;

- смещения всех типов атомов.

Отметим, что данный структурный механизм образования $P2_13$ -фазы значительно сложнее, чем предполагался ранее для LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O₄[20]: он не сводится только к упорядочению лития, цинка и марганца. Расчетная структурная формула $P2_13$ -фазы имеет вид: $(A^{4(a)}_{1/2}A^{*4(a)}_{1/2})[B^{4(a)}_{1/2}B^{*12(b)}_{3/2}]X^{12(b)}X^{12(b)}X^{4(a)}X^{4(a)}$. Экспериментальные данные по строению LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O₄ полученные с помощью нейтронографического и рентгеноструктурного анализов, согласуются со структурной формулой [20]. В нашей работе [21] детально рассмотрено строение этой фазы.

Одновременное бинарное и тройное катионное	упорядочение
в вайковых позициях 8(a) и 16(d) структуры шпин	нели $A^{(a)}B_2^{(d)}X_4^{(e)}$

№ п/п	Параметры порядка	Символ простран- ственной группы	V'/V	Трансляции при- митивной ячейки	Структурная формула
1	$(0, j, 0, j, 0, -j)^{3,A,B}(x)^{4,A}$ sec.	$T_{d}^{1} = P\overline{4}3m(N215)$	4	$a_1 + a_2 + a_3, 2a_2, 2a_1$	$\underline{A^{(a)}_{1/8}A^{(c)}_{3/8}A^{(e)}_{1/2}} \ \underline{\underline{B^{(e)}_{1/2}B^{(i)}_{3/2}}} \ X^{(e)}_{1/2}X^{(e)}_{1/2}X^{(i)}_{3/2}X^{(i)}_{3/2}$
2	$(0, 0, h, 0)^{4,A}(x, -x, x)^{7,B}$	$D_{3d}^{5} = R\overline{3}2/m$ (N166)	2	$a_1, a_3, 2a_2$	$\underline{A_{1/2}^{(c)}A_{1/2}^{(c)}} \ \underline{B_{1/4}^{(a)}B_{1/4}^{(b)}B_{3/2}^{(b)}} \ X_{1/2}^{(c)}X_{1/2}^{(c)}X_{3/2}^{(b)}X_{3/2}^{(b)}$
3	$(0, 0, h, 0)^{1.A,B}(x, -x, x)^{7,B}$ sec.	$D_{3d}^{5} = R\overline{3}2/m$ (N166)	2	$a_1, a_3, 2a_2$	$\underline{A_{1/2}^{(c)}A_{1/2}^{(c)}} \; \underline{\underline{B_{1/2}^{(c)}B_{3/4}^{(d)}B_{3/4}^{(e)}}} \; X_{1/2}^{(c)}X_{1/2}^{(c)}X_{3/2}^{(h)}X_{3/2}^{(h)}$
4	$(0, j, 0, 0, 0, 0)^{3,A,B}(x)^{4,A}$ sec.	$D_{2d}^{5} = P\overline{4}m2(N115)$	2	$a_1 + a_2, a_3, 2a_1$	$\underline{A^{(a)}_{1/4}A^{(c)}_{1/4}A^{(g)}_{1/2}} \ \underline{B^{(j)}B^{(k)}} \ X^{(j)}X^{(j)}X^{(k)}X^{(k)}$
5	$(j, 0, 0, 0, 0, -j)^{3,A,B}$ $(0, 0, j, 0, 0, 0)^{1,B}$ sec.	$D_4^{3}=P4_122(N91)$ $D_4^{7}=P4_322(N95)$	4	$a_1 + a_2 + a_3, 2a_2, 2a_3$	$\underline{A^{(a)}_{1/2}A^{(b)}_{1/2}} \underline{B^{(c)}_{1/2}B^{(c)}_{1/2}B^{(d)}}_{} X^{(d)}X^{(d)}X^{(d)}X^{(d)}$
6	$(j, j, 0, 0, 0, 0)^{3A,B}(0, 0, x)^{7,B}$ sec.	D _{2h} ⁵ =Pcmm(N51)	2	$a_2 + a_3, a_1, 2a_2$	$\underline{A^{(e)}_{1/2}A^{(f)}_{1/2}} \underline{B^{(b)}_{1/2}B^{(c)}_{1/2}B^{(k)}}_{1/2} X^{(k)}X^{(k)}X^{(k)}X^{(k)}$
7	$(0, j, 0, 0, j, 0)^{1,B}(x)^{4,A}$ $(0, 0, 0, j, 0, 0)^{3,A,B}sec.$	$D_{2d}^{3} = P\overline{4}2_{1}m(N113)$	4	$a_1 + a_2 + a_3, 2a_2, 2a_1$	$\underline{A^{(b)}_{1/4}A^{(c)}_{1/4}A^{(c)}_{1/2}} \ \underline{B^{(c)}_{1/2}B^{(c)}_{1/2}B^{(f)}_{1/2}} X^{(c)}_{1/2}X^{(c)}_{1/2}X^{(c)}_{1/2}X^{(f)}_{1/2}X^{(f)}_{1/2}$
8	$(x)^{4,A}(x, -x, x)^{7,B}$	C _{3v} ⁵ =R3m(N160)	1	a_{1}, a_{2}, a_{3}	$\underline{A^{(a)}_{1/2}A^{(a)}_{1/2}} \underline{\underline{B^{(a)}_{1/2}B^{(b)}_{3/2}}} X^{(a)}_{1/2} X^{(a)}_{1/2} X^{(b)}_{3/2} X^{(b)}_{3/2}$
9	$(x)^{4,A}(0, x, 0)^{7,B}$	C _{2v} ²⁰ =Imm2(N44)	1	a_{1}, a_{2}, a_{3}	$\underline{A^{(a)}_{1/2}A^{(b)}_{1/2}} \ \underline{\underline{B^{(d)}B^{(c)}}} \ X^{(d)}X^{(d)}X^{(c)}X^{(c)}$
10	$(x)^{4,A}(0,j,0,j,0,-j)^{1,B}$	T ⁴ =P2 ₁ 3(N198)	4	$a_1 + a_2 + a_3, 2a_2, 2a_1$	$\underline{A^{(a)}_{1/2}A^{(a)}_{1/2}} \ \underline{B^{(a)}_{1/2}B^{(b)}_{3/2}} \ X^{(a)}_{1/2}X^{(a)}_{1/2}X^{(b)}_{3/2}X^{(b)}_{3/2}$
11	$(x)^{4,\mathrm{A}}(0,0,0,0,0,j)^{1,\mathrm{B}}$	D ₂ ⁵ =C222 ₁ (N20)	2	$a_2 + a_3, 2a_2, a_1$	$\underline{A^{(a)}_{1/2}A^{(b)}_{1/2}} \ \underline{\underline{B^{(c)}B^{(c)}}} \ X^{(c)}X^{(c)}X^{(c)}X^{(c)}$
12	$(x)^{4,A}(0, 0, j, j, 0, 0)^{1,B}$ (0, x, 0) ^{7,B} sec.	$C_{2v}^{7} = Pmn2_{1}(N31)$	2	$a_1 + a_3, a_2, 2a_1$	$\boxed{ \frac{A_{1/2}^{(a)}A_{1/2}^{(a)}}{\underline{B_{1/2}^{(a)}B_{1/2}^{(a)}B_{1/2}^{(b)}}} \frac{X_{1/2}^{(a)}X_{1/2}^{(a)}X_{1/2}^{(a)}X_{1/2}^{(b)}X_{1/2}^{(b)}} }$
13	$(x)^{4,A}(\xi_1,\textbf{-}\xi_1,\xi_2)^{7,B}$	Cs ³ =Cm(N8)	1	a_{1}, a_{2}, a_{3}	$ \underbrace{ A^{(a)}_{1/2} A^{(a)}_{1/2}}_{1/2} \underbrace{ B^{(a)}_{1/2} B^{(b)}_{1/2} B^{(b)}_{1/2} }_{1/2} X^{(a)}_{1/2} X^{(a)}_{1/2} X^{(a)}_{1/2} X^{(b)}_{1/2} X^{(b)}_{1/2} X^{(b)}_{1/2} \\ $
14	$ \begin{array}{c} (0,0,q,q,0,0,0,0,0,0,0,0)^{1,A,B} \\ (x)^{4,A}\text{sec.} \end{array} $	$D_{2d}^{12} = I\overline{4}2d$ (N122)	4	$a_1 + a_2 - a_3, 2a_2, a_1 + a_3$	$\underline{A^{(a)}_{1/4}A^{(b)}_{1/2}A^{(d)}_{1/2}}\underline{B^{(e)}B^{(e)}}X^{(e)}X^{(e)}X^{(e)}X^{(e)}X^{(e)}$
15	$(0, q, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)^{2.B}$ (x) ^{4,A} (0, j, 0, 0, 0, 0) ^{3,A,B} sec.	$D_{2d}^{11} = I\overline{4}2m$ (N121)	4	$a_1 + a_2 - a_3, 2a_2, a_1 + a_3$	$\underline{A_{1/4}^{(c)}A_{1/4}^{(j)}A_{1/2}^{(j)}}\underline{B_{1/2}^{(i)}B^{j}}\underline{X_{1/2}^{(i)}X_{1/2}^{(i)}X_{1/2}^{(j)}X_{$
16	$ \begin{array}{c} (0,0,q,q,0,0,0,0,0,0,0,0)^{2,B} \\ (x)^{4,A} \end{array} $	$D_{2d}^{12} = I\overline{4}2d$ (N122)	4	$a_1 + a_2 - a_3, 2a_2, a_1 + a_3$	$\underline{A^{(d)}_{1/2}A^{(c)}_{1/2}}\underline{\underline{B^{(e)}B^{(e)}}}X^{(e)}X^{(e)}X^{(e)}X^{(e)}$

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки N6.8604.2013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им материалов. – М.: Мир, 1976. – 353 с.

2. Горяга А.Н., Таланов В.М., Борлаков Х.Ш. // В кн.: Сегнетомагнитные вещества – М.: Наука, 1990. – с. 79-85.

3. Kanno R., Takeda Y., Yamamoto O. // Materials Research Bulletin Volume 16, Issue 8, August 1981, Pages 999–10058.

4. Lutz H.D., Schmidt W., Haeuseler H. // Journal of Solid State Chemistry. – 1985. – V. 56, Issue 1. – P. 21–25.

5. Lutz H. D., Partik M., Schneider M., Wickel Ch. // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials: 1997. – Vol. 212, No. 6. – P. 418-422.

6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука. – 1976. – 584с.

7. Toledano J.-C., Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. – World Scientific, 1987. – 451 p.

8. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой Оh7. 1/ Ред. журн. Изв. вузов. Физика. – Томск, 1981. – 26с. – Деп. в ВИНИТИ 23.11.81, № 638-82.

9. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М., Ульянова С.Н. Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой Oh7. 2. Анализ механического и перестановочного представлений / Ред. журн. Изв. вузов. Физика. – Томск, 1983. – 61 с. – Деп. в ВИ-НИТИ 30.11.83, № 6379-83.

10. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62, вып. 5. – С. 847-856.

11. Talanov V.M. // Phys. Stat.Sol (a). – 1989. – V. 115. – P.K.1-4.

12. Talanov V.M. // Physica. Status. Solidi. B. – 1990. – V. 162. – P. 339-346.

13. Talanov V.M. // Physica. Status. Solidi. B. – 1990. – V. 162. – P. 61-73.

14. Talanov V.М. // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, N 6. – С. 852-870.

15. Таланов В.М., Чечин Г.М. // Кристаллография. – 1990. – Т.35, в.4. – С.1008-1011.

16. Таланов В.М. // Журн. структ. химии. – 1986. – Т. 31, вып. 2. – С. 172-176.

17. Таланов В.М. // Кристаллография. – 1996. – № 6. – С. 979 – 997.

18. Таланов В.М. // Физика и химия стекла. — 2005. — Т. 31, N3. — С. 431-434.

19. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961 – 155 с.

20. Lee Y.J., Park S.H., Eng C., Parise J.B., Grey C.P. // Chem. Mater. – 2002. – V.14. –P. 194–205.

21. Таланов В.М., Широков В.Б. // Кристаллография. – 2013. – Т.58, № 2. – С. 296–301.