

УДК 548.1

**ТИПЫ АНИОННОГО ПОРЯДКА В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ**<sup>1,2</sup>**Широков В.Б., <sup>1</sup>Таланов В.М.**<sup>1</sup>*Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск;*<sup>2</sup>*Южный научный центр Российской академии наук, Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru*

Теоретико-групповым методом исследовано атомное упорядочение в структуре шпинели. Установлена возможность существования 357 фаз с упорядочением анионов в позиции 32(e). В их числе 7 бинарных и 4 тройных анионных сверхструктур. Проведено сопоставление теоретических результатов и экспериментальных данных.

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

**TYPES OF ANION ORDER IN CRYSTAL WITH SPINEL STRUCTURE**<sup>1,2</sup>**Shirokov V.B., <sup>1</sup>Talanov V.M.**<sup>1</sup>*South-Russian State Technical University, Novocherkassk;*<sup>2</sup>*South 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 of 357 phases with different types of anion order in positions 32(e) (including 7 binary and 4 ternary anion substructures) is determined. Comparison of theoretical results and experimental data is made.

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

Структура шпинели была установлена независимо Брэггом (W.H. Bragg) [1] и Нишикавой (S. Nishikawa) [2] почти сто лет назад в 1915 году. Но вещества с этой структурой представляют и в настоящее время интерес для широкого круга химиков, физиков, минералогов, металлургов и материаловедов. Многие свойства шпинелей существенно зависят от упорядочения атомов в их структуре [3-16], в том числе и в анионной подрешетке [17-19]. Целью данного ис-

следования является полное решение задачи о перечислении возможных типов порядка в анионной подрешетке структуры шпинели. Нами использован теоретико-групповой метод термодинамической теории фазовых переходов, детально описанный в [20-32].

Представление упорядочения, построенное на позиции 32(e) структуры шпинели имеет размерность 80. Разложение этого представления на неприводимые представления имеет следующий вид

$$k_8(\tau_1 + \tau_2) + k_9(2\tau_1 + 2t_4 + t_5 + t_6) + k_{10}(\tau_1 + 2\tau_3 + t_4) + k_{11}(\tau_1(A_{1g}) + t_4(A_{2u}) + t_7(F_{2g}) + \tau_{10}(F_{1u})). \quad (1)$$

Обозначения волновых векторов и неприводимых представления даны по книге О.В. Ковалева [33]. Симметричный анализ параметра порядка (ПП) (1) с учетом единичного представления предсказывает 358 низкосимметричных упорядоченных фаз. Как видно из таблицы, среди этих фаз имеется 7 бинарных (фазы 1-7) и 4 тройных (фазы 8-11) сверхструктур. Причем двойные и тройные сверхструктуры возможны с одним ПП, преобразующимся по одному неприводимому представлению. Упорядочение в бинарных сверхструктурах происходит по типам 1:1 и 1:3, а в тройных – только по типам 1:1:2.

Неприводимые представления с волновым вектором  $k_8$  не генерируют бинарных и тройных анионных сверхструктур. Отметим, что среди бинарных сверхструктур имеются три пары энантиоморфных модификаций упорядоченных шпинелей.

Наиболее распространенными типами анионного упорядочения в позициях 32(e) структуры шпинели являются структуры с пространственными группами  $F43m$  ((параметр порядка  $(x, k_{11}t_4)$ ),  $R32/m$  ((параметр порядка  $x, -x, x)$ ,  $k_{11}t_7$ ) и энантиоморфными группами  $R4_{1,3}2_12$  (параметр порядка  $(0, 0, j, 0, 0, 0)$ ,  $k_{10}t_2$ ).

Структура упорядоченной шпинели с пространственной группой  $F43m$ . Выше мы уже рассмотрели структуру  $F43m$  – фазы, имеющей формулу  $A^{4(a)}A^{4(a)}B^{16(e)}X_4^{16(e)}$ . Частным случаем структур упорядоченных шпинелей можно рассматривать структуру фаз Шевреля. Структуру этих фаз можно представить как структуру дефектных шпинелей с упорядочением тетраэдрических катионов и анионов типа 1:1. Если отсутствуют все или только некоторые из атомов  $A^{4(a)}$  и  $A^{4(a)}$ , то получаются различные типы фаз Шевреля [34, 35]. Так,

например, если на позициях 4(a) нет атомов  $A^{4(a)}$  и  $A^{4(a)}$ , то тогда получим структурную формулу  $B^{16(e)}X_4^{16(e)}X_4^{16(e)}$ . Эта формула отражает строение  $Re_4Te_4S_4$  [36, 37]. Если отсутствует только один тип атомов A, тогда получим  $A^{4(a)}B^{16(e)}X_4^{16(e)}X_4^{16(e)}$ . Такую

структурную формулу имеют  $GaMo_4O_8$  [35] и  $Re_4As_6S_3$  [38]. Если частично заняты позиции атомов  $A^{4(a)}$  и  $A^{4(a)}$ , то тогда получают структурные формулы веществ, подобных  $Ga_{1,33}Cr_4S_8$  [35] и  $Ga_{0,5}V_2S_2Se_2$  [39].

Бинарное и тройное катионное упорядочение в вайковой позиции 32(e) структуры шпинели  $A^{(a)}B_2^{(d)}X_4^{(e)}$

№ п/п	Параметры подряда	Символ пространственной группы	V'/V	Трансляции примитивной ячейки	Структурная формула
1	(0, x, 0) <sup>10</sup>	$C_{4v}^{11}=I4_1md(N109)$	1	$a_1, a_2, a_3$	$A^{(a)}B_2^{(b)}X_2^{(b)}X_2^{(b)}$
2	(x) <sup>4</sup>	$T_d^2=F\bar{4}3m(N216)$	1	$a_1, a_2, a_3$	$A^{(a)}A^{(d)}B_4^{(e)}X_4^{(e)}X_4^{(e)}$
3	(x, -x, x) <sup>7</sup>	$D_{3d}^5=R\bar{3}2/m(N166)$	1	$a_1, a_2, a_3$	$A^{(c)}B_{1/2}^{(b)}B_{3/2}^{(e)}X^{(c)}X_3^{(h)}$
4	(0, j, 0, j, 0, -j) <sup>1</sup>	$O^6=P4_32(N212)$ $O^7=P4_32(N213)$	4	$a_1+a_2+a_3, 2a_2, 2a_1$	$A^{(c)}B_{1/2}^{(a)}B_{3/2}^{(d)}X^{(e)}X_3^{(e)}$
5	(0, 0, j, 0, 0, 0) <sup>2</sup>	$D_4^4=P4_12_1(N92)$ $D_4^8=P4_32_1(N96)$	2	$a_1+a_3, a_2, 2a_1$	$A^{(a)}B_2^{(b)}X_2^{(b)}X_2^{(b)}$
6	(0, 0, x) <sup>7</sup>	$D_{2h}^{28}=Ibmm(N74)$	1	$a_1, a_2, a_3$	$A^{(c)}B^{(b)}B^{(d)}X_2^{(h)}X_2^{(i)}$
7	(0, j, 0, 0, 0, 0) <sup>1</sup>	$D_4^3=P4_122(N91)$ $D_4^7=P4_322(N95)$	2	$a_1+a_2, 2a_1, a_3$	$A^{(c)}B^{(a)}B^{(b)}X_2^{(d)}X_2^{(d)}$
8	(x, -x, 0) <sup>10</sup> (0, 0, x) <sup>7sec.</sup>	$C_{2v}^{22}=Ima2(N46)$	1	$a_1, a_2, a_3$	$A^{(b)}B^{(a)}B^{(b)}X^{(b)}X^{(b)}X_2^{(c)}$
9	(j, -j, 0, 0, 0, 0) <sup>1</sup> (0, 0, x) <sup>7sec.</sup>	$D_{2h}^7=Pbmn(N53)$	2	$a_1+a_2, a_3, 2a_1$	$A^{(h)}B_{1/2}^{(b)}B_{1/2}^{(c)}B_{3/2}^{(e)}X^{(h)}X^{(h)}X_2^{(i)}$
10	(j, j, 0, 0, 0, 0) <sup>2</sup> (0, 0, x) <sup>7sec.</sup>	$D_{2h}^{16}=Pbnm(N62)$	2	$a_1+a_2, a_3, 2a_1$	$A^{(c)}B^{(c)}B^{(b)}X^{(c)}X^{(c)}X_2^{(d)}$
11	( $\xi_1, \xi_2, -\xi_1$ ) <sup>7</sup>	$C_{2h}^3=C2/m(N12)$	1	$a_1, a_2, a_3$	$A^{(i)}B_{1/2}^{(b)}B_{1/2}^{(d)}B^{(e)}X^{(i)}X^{(i)}X_2^{(i)}$

Примечание. Обозначения для ПП:  $k_8 - q, k_9 - h; k_{10} - j, k_{11} - x$ . Верхний индекс после круглой скобки – номер представления по Ковалеву [33], V'/V – изменение объема примитивной ячейки в результате структурного фазового превращения. Верхний индекс в стехиометрической формуле – обозначение типа позиции по интернациональным таблицам.

Структура фаз Шевреля, их свойства и особенности строения генетически связаны со строением упорядоченных шпинелей. В частности, при упорядочении катионов типа 1:1 в тетраэдрических узлах шпинели  $AB_2X_4$  образуются кластеры  $B_4$  из металлических атомов и анионов [30]. Структура фаз Шевреля «наследует» из структуры упорядоченной шпинели четыре типа кластеров, которые были установлены в результате теоретического исследования структурного механизма образования упорядоченной шпинели с  $F\bar{4}3m$  – симметрией [30]. Мы полагаем, что образование именно этих кластеров и обуславливает своеобразие физических свойств фаз Шевреля. Кластеры рения  $Re_4$  существуют в фазах Шевреля с составами  $Re_4As_6S_3, Re_4Te_4S_4$ .

Структура упорядоченной шпинели с пространственной группой  $R\bar{3}2/m$ . Эта струк-

тура генерируется НП  $k_{11}t_7$ . Это НП входит в механическое представление структуры шпинели на позициях 8(a) и 32(e) и в перестановочное представление на позициях 16(d) и 32(e). Это означает, образование низкосимметричной фазы происходит в результате смещений тетраэдрических атомов и анионов, а также упорядочений октаэдрических катионов и анионов (тип порядка в обоих случаях 1:3). Структурная формула вещества должна быть  $A^{2(c)}B_{1/2}^{1(a)}B_{3/2}^{3(d)}X_3^{2(c)}X_3^{6(h)}$ . На рис. показаны особенности строения  $R\bar{3}2/m$ -фаз. Рассмотренную структуру, по-видимому, имеет  $Ga_3O_3N$ , обладающий перспективными электронными свойствами [40]. Авторы [40] рассмотрели три модели строения оксинитрида галлия, описываемых пространственными группами  $Ima2, Imm2$  и  $R\bar{3}2/m$ . Исследования локальной электронной структуры позволили авторам этой рабо-

ты установить упорядоченное расположение анионов и выбрать модель строения  $\text{Ga}_3\text{O}_3\text{N}$  с пространственной группой  $R\bar{3}2/m$ . Необходимо отметить, что при образовании  $R\bar{3}2/m$ -фазы  $\text{Ga}_3\text{O}_3\text{N}$  происходит не только упорядочение кислорода и азота, но и упорядочение двух из трех атомов галлия, занимающих позиции 1(a) и 3(d).

Структура упорядоченной шпинели с пространственной группой  $R4_1\bar{2}2$ . Критическим НП, индуцирующим образование  $R4_1\bar{2}2$ -фаз, является шестимерное представление звезды  $k_{10}(\tau_2)$ .

Анализ показывает, что структура такой фазы формируется в результате смещений всех типов атомов, а также упорядочения атомов, находящихся в позиции 32(e) (тип порядка 1:1). Структурная формула упорядоченной шпинели:  $\text{A}^{4(a)}\text{B}^{8(b)}\text{X}^{8(b)}\text{X}^{8(b)}$ .

Примером подобной структуры является структура  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  [41, 42]. В этом веществе при температуре  $\sim 260$  К происходит фазовый переход, сопровождающийся изменением типа проводимости (металл–изолятор), значительным уменьшением магнитной восприимчивости, перестройкой структуры: кубическая шпинель (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) превращается в тетрагональную модификацию (пр. гр.  $R4_1\bar{2}2$  или энантиоморфная ей  $R4_3\bar{2}2$ ) [41, 42]. В [42] отмечается существование на нейтронограммах и рентгенограммах слабых сверхструктурных рефлексов. Их появление обусловлено, согласно нашим расчетам, упорядочением ионов кислорода [43, 44]. Вайковые позиции 32(e), в которой находятся атомы кислорода в исходной кубической шпинели, в результате фазового перехода расслаивается на две вайковые позиции с одинаковой локальной симметрией  $1(C_1)$  и одинаковыми кратностями. Это означает, что упорядочение кислорода действительно происходит по типу 1:1, как и предсказывает теория. В работе [43] предложена теория фазового перехода в  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ : проведено исследование симметрии параметра порядка, термодинамики и механизмов образования атомной и орбитальной структуры низкосимметричной фазы  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ .

*Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки № 8604.2013.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bragg W.H. // Phil. Mag. – 1915. – V.30. – P. 305–315.
2. Nishikawa S. // Proc. Tokyo math.-phys. Soc. – 1915. – V.8. – P. 199–209.
3. Таланов В.М. // Тр. Новочерк. политехн. ин-т. – 1973. – Т. 290. – С. 9–12.
4. Таланов В.М., Варской Б.Н., Воробьев Ю.П., Иовлев А.А., Мень А.Н., Серебрякова А.В. // Оптика и спектроскопия. – 1974. – Т. 37, вып. 2. – С. 372–374.
5. Люцедарский В.А., Таланов В.М. // Тр. / Новочерк. политехн. ин-т. – 1974. – Т. 287. – С. 109–112.
6. Варской Б.Н., Спасская Н.М., Таланов В.М., Мень А.Н. // Изв. вузов. Физика. – 1976. – № 4. – С. 16–21.
7. Варской Б.Н., Спасская Н.М., Таланов В.М., Мень А.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12, № 8. – С. 1442–1447.
8. Таланов В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1978. – № 9. – С. 1395–1397.
9. Сахненко В.П., Таланов В.М. // Физика твердого тела. – 1979. – Т. 21, вып. 8. – С. 2435–2444.
10. Таланов В.М., Фролова Л.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1979. – Т. 22, № 9. – С. 1044–1046.
11. Таланов В.М. // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, вып. 4. – С. 706–711.
12. Сахненко В.П., Таланов В.М. // Физика твердого тела. – 1980. – Т. 22, вып. 3. – С. 785–792.
13. Таланов В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16, вып. 8. – С. 1426–1429.
14. Таланов В.М., Фролова Л.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1981. – вып. 3. – С. 274–276.
15. Таланов В.М. // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, вып. 7. – С. 1845–1848.
16. Talanov V.M. // Physica Status Solidi B. – 1981. – V. 106, № 1. – P. 99–106.
17. Таланов В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18, № 9. – С. 1538–1543.
18. Таланов В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19, № 2. – С. 326–327.
19. Talanov V.M. // Physica. Status. Solidi. A. – 1989. – V. 115. – P. K1–K4.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука. – 1976. – 584с.
21. Toledano J.-C., Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. – World Scientific, 1987. – 451 p.
22. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой  $Oh7$ . 1 / Ред. журн. Изв. вузов. Физика. – Томск, 1981. – 26 с. – Деп. в ВИНИТИ 23.П.81, № 638–82.
23. 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 ВИНИТИ 30.11.83, № 6379–83.
24. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62, вып. 5. – С. 847–856.
25. Talanov V.M. // Phys. Stat.Sol. (a). – 1989. – V.115. – P.K.1–4.
26. Talanov V.M. // Physica. Status. Solidi. B. – 1990. – V. 162. – P. 339–346.
27. Talanov V.M. // Physica. Status. Solidi. B. – 1990. – V. 162. – P. 61–73.
28. Talanov V.M. // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 6. – С. 852–870.
29. Таланов В.М., Чечин Г.М. // Кристаллография. – 1990. – Т.35, в.4. – С.1008–1011.
30. Таланов В.М. // Журн. структ. химии. – 1986. – Т. 31, вып. 2. – С.172–176.
31. Таланов В.М. // Кристаллография. – 1996. – № 6. – С.979–997.
32. Таланов В.М. // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31, № 3. – С. 431–434.
33. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. – Киев: Издательство АН УССР, 1961 – 155с.
34. Таланов В.М. // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 6. – С. 852–870.
35. Besnard C., Svensson C., Stahl K., Siegrist T. // J. Solid State Chemistry. 2003. – V.172. P. – 446–450.
36. Fedorov V.E., Mironov Yu.V., Fedin V.P., Mironov Y.I. // Journal of Structural Chemistry. – 1994 – Vol 35, No. 1.
37. Fedorov V.E., Mironov Yu.V., Fedin V.P., Imoto H., Saito T. // Acta Crystallogr. C. – 1996. – V. 52. – P.1065–1067.
38. Besnard C., Svensson C., Stahl K., Siegrist T. // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – V. 172. – P. 446–450.
39. Haueseler H., Reil S., Elitok E. // International Journal of Inorganic Materials. – 2001. – V. 3. – P. 409–412.
40. Boyko T.D., Zvoriste C.E., Kinski I., Riedel R., Hering S., Huppertz H., Moewes A. // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – 085203–6.
41. Isobe M., Ueda Y.Y. // Phys. Soc. Jap. – 2002. – V. 71. – P.1848–1851.
42. Schmidt M., Ratcliff W., Radaelli P. G., Refson K., Harrison N. M., Cheong S.W. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – v. 92, n 5. – P. 056402–1 – 056402–4.
43. Таланов В.М., Широков В.Б., Иванов В.В., Таланов М.В. // Кристаллография. – 2012. – Т.58, N1. – С.80–91.
44. Иванов В.В., Таланов В.М., Широков В.Б., Таланов М.В. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 9. – С. 1091–1100.