

УДК 548.1

СТРУКТУРНЫЙ СИНЕРГИЗМ В ГИБРИДНЫХ ШПИНЕЛОИДАХ

Иванов В.В., Таланов В.М.

*Южно-Российский государственный политехнический университет, Новочеркасск,
e-mail: valivanov11@mail.ru*

Представлен литературный обзор по кристаллохимическим особенностям строения гибридных шпинеллоидов – веществ, модулярные структуры которых состоят из структурных модулей шпинели и структурно совместимых с ними модулей другого структурного типа. Установлено, что практически все гибридные шпинеллоиды проявляют физические или физико-химические свойства, не характерные для кристаллов с исходными для их формирования структурными типами. Сформулирован принцип структурного синергизма. Предложена схема построения качественной синергической модели для расчета некоторых свойств модулярных кристаллов с гибридными структурами.

Ключевые слова: шпинеллоиды, модулярные гибридные структуры, структурный синергизм, модель синергизма свойств

STRUCTURAL SYNERGISM INTO HYBRIDIC SPINELLOIDS

Ivanov V.V., Talanov V.M.

South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

The review on crystal chemical peculiarities of building of the hybridic spinelloids is presented. Modular structures of these hybridic spinelloids are consists from structural modules of spinel and structurally combined with it modules of anything other structural type. The establish fact that practically all hybridic spinelloids are shows the physical or physical chemical properties, which non showed by crystals with initial structural types. The principle of structural synergism into hybridic spinelloids was formulated. The simple scheme of building of qualitative synergic model for calculation of some properties of the modular crystals with hybridic structures was suggested.

Keywords: spinelloids, modular hybridic structures, structural synergism, synergic model of properties

Вещества со структурой типа перовскита, в частности BiFeO_3 , проявляют свойства магнитоэлектрических материалов. Эти материалы чрезвычайно популярны у исследователей, поскольку они проявляют свойства мультиферроиков при комнатной температуре и даже выше (вплоть до 370°C). Феррит висмута (III) служит основой для получения тонкопленочных материалов, керамик и твердых растворов с магнитоэлектрическими свойствами. Позже были предприняты попытки получения из этих материалов матриц для нанотрубок и нанокомпозитных материалов, в которых используются пьезоэлектрические свойства мультиферроиков.

Отметим, что магнитными и электрическими свойствами обладают и многие другие сложные оксиды, модулярные структуры которых могут быть представлены с помощью слоистых структурных фрагментов – модулей – двух и более структурных типов. Для описания таких гибридных модулярных структур кроме фрагментов структуры типа перовскита используются фрагменты структур типа ноланита, пироксена или шпинели. Отмечается достаточно высокий уровень проявления комплекса физических свойств материалами с гибридными структурами, а также в ряде случаев проявление

свойств, которые не были характерны для веществ с исходными негибридными структурами. Это может свидетельствовать о возможном структурном синергизме модулей при формировании гибридных модулярных структур и соответствующем влиянии на чувствительные к некоторым структурным и кристаллохимическим особенностям их строения свойства.

Проанализируем более детально особенности строения некоторых основных представителей гибридных шпинеллоидов – веществ, структуры которых частично образованы из модулей шпинели.

Модулярные структуры гибридных шпинеллоидов

Вгексагональном структурном типе минерала магнетоплюмбит $\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}})_{12}\text{O}_{19}$ [1] кристаллизуются несколько ферритов с общей формулой $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$. В частности, структура феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) [2] (и изоструктурного ему алюмината $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) основана на десятислойной плотнейшей упаковке $(\kappa^2\text{r}^3)^2$, в которой два шпинеллоподобных полиэдрических слоя, образующих блок состава $\text{Fe}_{5,33}\text{O}_8$ ($\text{Al}_{5,33}\text{O}_8$), чередуются с трехслойными блоками состава $\text{BaFe}_{6,67}\text{O}_{11}$ ($\text{SrAl}_{6,67}\text{O}_{11}$). Атомы железа (III) (и алюминия) в этом структурном типе за-

нимают три типа координационных полиэдров: октаэдры, тетраэдры и тригональные бипирамиды.

Гексагональные ферриты очень многочисленны. В сложных оксидных системах, содержащих Fe_2O_3 , возможно образование определенного многообразия структурных типов ферритов с разными гексагональными структурами [3 – 48].

Атомные слои, упакованные в направлении [111] кубической шпинели состава AB_2O_4 , могут быть представлены в виде чередующихся друг с другом полиэдрических слоев: октаэдрического слоя состава B_3O_4 и слоя из тетраэдров и октаэдров состава A_2BO_4 . Двухслойный пакет из них соответствует составу $A_2B_4O_8$ и образует S-блок – структурный фрагмент вероятных

гибридных шпинелоидов, которые могут быть получены в некоторых сложных оксидных системах. В частности, в системах $BaO - Fe_2O_3 - MeO$, где $Me - Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Mg, (Co_{1-x}Cu_x), (Co_{1-x}Mn_x), (Co_{1-x}Zn_x), (Zn_{1-x}Cu_x), (Zn_{1-x}Ni_x)$, экспериментально установлено существование представителей шести типов гибридных шпинелоидов: гексагональных ферритов типа M [4 – 13], X [14 – 17], W [18 – 22], U [23 – 25], Z [26 – 34] и Y [35 – 47]. Типология гексагональных ферритов основана на особенностях их кристаллохимического строения и магнитной структуры [3]. Структуры всех указанных выше ферритов состоят из S-блоков и структурно совместимых с ними R- и T-блоков. Составы и основные кристаллохимические характеристики этих блоков приведены в табл. 1.

Таблица 1
Основные характеристики структурных блоков – двумерных модулей гексагональных ферритов

Обозначение блока	Состав структурного блока	Количество и состав слоев плотноупакованных атомов	Закон упаковки слоев	«Толщина» блока, нм
S	$Me_2Fe_4O_8$	$2O_4$	кк	0,48
R	$BaFe_6O_{11}$	$2O_4 + O_3Ba$	ггг	0,73
T	$Ba_2Fe_8O_{14}$	$2O_4 + 2O_3Ba$	гггг	0,97
Q	$Ba_2MeMFe_6O_{14}$	$2O_4 + 2O_3Ba$	гггг	0,98

В отличие от кубического закона упаковки тригональных сеток атомов кислорода в S-блоке упаковки атомов в кислородной подрешетке R и T-блоков подчиняются гексагональному закону. Образующиеся структуры возможных типов

гибридных шпинелоидов (табл. 2) отличаются друг от друга химическим и модульным составом, а также периодом идентичности в направлении упаковки структурных блоков (см., например, [3, 6, 10, 33, 45]).

Таблица 2
Состав и структура основных типов гексагональных ферритов в системах $BaO - Fe_2O_3 - MeO$

Тип гексаферрита	Химический состав	Модульный состав	Политип	Симметрия
M	$BaFe_{12}O_{19}$	RSR*S*	10H	$P6_3/mmc$
X	$Ba_2Me_2Fe_8O_{46}$	$(RSR*S*S)_3$	36R	R3m
W	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	RSSR*S*S*	14H	$P6_3/mmc$
U	$Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	$(RSR*S*TS)_3$	48R	R3m
Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	RSTSR*S*T*S*	22H	$P6_3/mmc$
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	$(TS)_3$	18R	$R\bar{3}m$

В работах [35, 45] отмечено существование структурных серий гибридных шпинеллоидов вида $(TS)_n T$ ($n = 1 - 8$) и $(RS)_2(TS)_n$ ($n = 9 - 13$), структурные и кристаллохимические характеристики которых закономерно изменяются в соответствии с изменением порядкового номера члена ряда.

Отметим, что основные типы гексагональных ферритов обнаружены и в других оксидных системах вида $M^{II}O - M^{III}_2O_3 - MeO$, где $M^{II} - Sr, Pb, La, (Ba_{1-x}Sr_x), (Ba_{1-x}Pb_x), M^{III} - (Fe_{1-x}Al_x), (Fe_{1-x}Mn_x), (Fe_{1-x}La_x)$ или $(Fe_{1-x}(M^{IV}M^{II})_{0,5x})$. В последнем случае (при гетеровалентном изоморфном замещении атомов железа) имеем $M^{IV} - Ti, Sn, Zr, Ir, Rn$, а $M^{II} - Co, Mn, Zn, Ni$ [3 - 5, 9 - 14, 17 - 22, 30 - 33, 35 - 40, 43 - 47].

В оксидных системах вида $M^{II}O - M^{III}_2O_3 - MeO_2$ кроме указанных выше типов гексагональных ферритов образуются гибридные шпинеллоиды, для описания модульного строения которых требуется четвертый тип модуля - Q-блок (см. табл. 1) [48].

Кристаллическая структура полиалюмината натрия $NaAl_{11}O_{17}$ (модификация бета-глинозема $b-Al_2O_3$) [49] может быть описана как магнетоплюмбитовая структура, в которой S-слои шпинельного типа чередуются с дефицитными по кислороду слоями перовскитного типа [50]. Данная структура является одной из структур-политипов серии ионных проводников - «ферритов» и «алюминатов» с общей формулой $A_{2+2x}B_nO_{3n+1+x}$ (где $A - Li, Na, Ag, K, Tl, Rb$; $B - Al, Fe$; $0 \leq x \leq 1$; $n = 5 - 11$) [51 - 53]. Относительно высокая ионная проводимость наблюдается и в изоструктурных твердых растворах на их основе. В частности, про-

водимость по катионам натрия в твердых растворах гетеровалентного замещения алюминия в полиалюминате на двухзарядные катионы $M^{II} - Mg^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$ и др. $(Na_{1+x}Al_{11-x}M^{II}_xO_{17})$ существенно возрастает за счет появления в подрешетке мобильных катионов дополнительных ионов Na^+ , компенсирующих дефицит положительного заряда в структуре [52, 53].

Чередующиеся между собой S-блоки структуры шпинели и дефицитные по кислороду слои структуры перовскита наблюдаются в структурах некоторых свинецсодержащих минералов - линдквистите $Pb_2(Mg,Fe^{II})Fe^{III}_{16}O_{27}$ [54], плумбоферрите $Pb_2(Fe_{10,67}(Mn,Fe)_{0,33})O_{18,33}$ [55], а также в структурах полиалюминатов состава $Ba_2Mg_6Al_{28}O_{50}$ [56], $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$ и $Ca_2Mg_2Al_{16}O_{27}$ [57], $Sr_2MgAl_{22}O_{36}$ [58].

Кристаллические структуры сапфириновой полисоматической серии $P_m S_n$ с конечными членами в виде структур моноклинного клинопироксена $MgGeO_3 (C_2/c)$ [59 - 61] и кубической шпинели $MgAl_2O_4$ основаны на кубической плотнейшей упаковке атомов кислорода и пироксеновых металлосодержащих слоев. Модулярные структуры этих гибридных шпинеллоидов могут быть представлены в виде чередующихся друг с другом слоистых блоков двух типов: шпинелеподобного S и пироксеноподобного P (табл. 3). S-Блок представляет собой пакет из двух полиэдрических слоев, параллельных плоскости (011) кубической шпинели. P-Блок - пакет из четырех слоев, перпендикулярных направлению [010] моноклинной структуры пироксена. Характеристики структурных блоков приведены в табл. 3.

Таблица 3
Основные характеристики структурных блоков - двумерных модулей сапфириновой полисоматической серии $P_m S_n$

Обозначение	Состав блока	Упаковка кислородсодержащих слоев
S	$M_4 T_2 O_8$ ($M - Al, Fe; T - Mg, Zn, Fe$)	кк
P	$M_4 T_4 O_{12}$ ($M - Mg, Ca; T - Ti, Sn, Ge, Si$)	ггг

Модулярный состав представителей полисоматической серии $P_m S_n$ описывается соответствующей общей формулой $M^{II}_{4m} M^{III}_{4n} T^{IV}_{4m} T^{II}_{2n} O_{4(3m+2n)}$ или, с учетом возможных твердых растворов замещения, формулой $M^{II}_{(4-x)m} M^{III}_{4n+xm} T^{III}_{xm} T^{IV}_{(4-x)m} T^{II}_{2n} O_{4(3m+2n)}$

где $0 < x \leq 4$. Некоторые структурные представители серии гибридных шпинеллоидов при значениях соотношения параметров (m/n): 1:1 [59, 60, 62 - 66], 1:2 [67 - 71], 2:1 [72, 73] и 2:3 [70, 71, 74, 75], а также их основные характеристики приведены в табл. 4.

Таблица 4

Состав и структура минералов сапфириновой полисоматической серии структур

Минерал	Химический состав	Упаковка модулей	Симметрия
Сапфирин-2М	$Mg_4Al_4(Al_4Si_2)O_{20}$	PS	P1, P2 ₁ /n
Ренит	$Ca_2(Mg, Fe^{II}, Fe^{III}, Ti)_6(Si, Al)_6O_{20}$	PS	P1
SFCA	$Ca_{2,3}Mg_{0,8}Al_{1,5}Si_{1,1}Fe_{8,3}O_{20}$	PS	P1
SFCA-I	$Ca_{3,2}Fe^{II}_{0,8}Fe^{III}_{14,7}Al_{1,3}O_{28}$	PSS	P1
Суринамит-1М	$Mg_3Al_4Si_3BeO_{16}$	PPS	P2/n
SFCA-II	$Ca_{5,1}Fe^{II}_{0,9}Fe^{III}_{18,7}Al_{9,3}O_{48}$	SSPSP	P1

Кристаллические структуры ноланитовой полисоматической серии N_mS_n с конечными членами в виде структуры моноклинного ноланита $MgGeO_3$ (C2/c) [76] и кубической шпинели $MgAl_2O_4$ основаны на плотнейшей упаковке атомов кислорода и металлсодержащих слоев. Модулярные структуры этих гибридных шпинелоидов могут быть представлены в виде чередующихся друг с другом сло-

истых блоков двух типов: шпинелеподобного S и ноланитоподобного N [76 – 79] (табл. 5). S-Блок представляет собой пакет из двух полиэдрических слоев, параллельных плоскости (111) кубической шпинели. N-Блок – пакет из двух слоев, перпендикулярных направлению [001] моноклинной структуры пироксена. Характеристики структурных блоков приведены в табл. 5.

Таблица 5

Основные характеристики структурных блоков – двумерных модулей ноланитовой полисоматической серии N_mS_n

Обозначение	Состав блока	Упаковка кислородсодержащих слоев
S	$Me_2M_4O_8$ (Me – Zn, Fe ^{II} , Mg; M – Al, Fe ^{III})	кк
N	MeM_4O_8 (MeM ₄ O ₇ OH) (Me – Zn, Fe ^{II} , Mg; M – Al, Fe ^{III} , (Ti ^{IV} , Fe ^{III}), (Sn ^{IV} , Fe ^{III}))	кг

Модулярный состав представителей полисоматической серии N_mS_n описывается соответствующей общей формулой $M^{II}_{m+2n}M^{III}_{4(m+n)}O_{8(m+n)}$. Среди них присутствуют некоторые политипные модификации структур хегбомита, таафеита и нигерита.

[76 – 80] Структурные представители серии гибридных шпинелоидов – политипов – при значениях соотношения параметров (m/n): 2:1, 1:1, 2:3 и 1:3, а также их основные характеристики приведены в табл. 6 [76 – 81].

Таблица 6

Модульный состав и структура представителей ноланитовой полисоматической серии

Политип	Упаковка модулей	Упаковка кислородсодержащих слоев	Симметрия
6T	NNS	(κ ² Γ) ²	P3m1
8H	NSNS	(κ ³ Γ) ²	P6 ₃ mc
10T	NSSNS	(κ ⁴ Γ) ²	P3m1
16H	(NSSS) ₂	(κ ⁷ Γ) ²	P6 ₃ mc
24R	(NNSS) ₃	(κ ⁴ Γκ ² Γ) ³	R3m
36R	(NNSSSS) ₃	(κ ⁸ Γκ ² Γ) ³	R3m

Таким образом, структура каждого шпинелоида из приведенного выше многообразия шпинелеподобных структур может быть описана с помощью определенных фрагментов (модулей) структуры типа шпинели и модулей другого вполне определенного структурного типа.

Структурный синергизм в гибридных шпинелоидах

В работах [82 – 106] рассматривался синергизм фаз твердой и смазочной компонент композиционных никель содержащих покрытий на основе систем никель-фосфор и никель-бор, а также модифицированных жидким стеклом поверхностей стальных изделий. Предложена комплексная синергическая модель «концентрационной волны», описывающая трибологические свойства Р поверхности этих покрытий. Представленная в [82, 83, 90, 92-97, 102-105] модель основана на одновременном учете параметра наноструктурности k_n и параметра $k_{r,S}$, характеризующего особенности конфигурации межфазных границ на поверхности трения, следующим образом

$$P = \alpha P_{\text{ТВ}} + (1 - \alpha) P_{\text{СМ}} + \delta_p (P_{\text{ТВ}} - P_{\text{СМ}}),$$

где $\delta_p = 2(1 - \alpha) \alpha^2 [1 + k_n + \alpha k_{r,S}]$ – величина относительного эффекта синергизма свойств $P_{\text{ТВ}}$ и $P_{\text{СМ}}$ фаз твердой и смазочной компонент композиционного покрытия, а – объемная концентрация фаз твердой компоненты покрытия, а сумма $(k_n + \alpha k_{r,S})$ может рассматриваться как регулировочный модельный параметр.

Ранее были разработаны модель структурного синергизма в гетерогенных ионопроводящих системах [107] и модель межмодульного синергизма для катионопроводящих неорганических материалов [108]. Для апробирования моделей синергизма использованы экспериментальные данные, приведенные по суперионным проводникам с проводимостью по иону одновалентной меди [109 – 122] и проводникам с проводимостью по катионам щелочных металлов [123 – 132]. По аналогии с представлениями междуфазного синергизма свойств в композиционных материалах и структурного синергизма в гетерогенных ионопроводящих системах межмодульный структурный синергизм в любых гибридных структурах может быть представлен как дополнительный член, определяющий

отклонение некоторого свойства Р от значения по аддитивной модели.

Допустим, что $P_i(R_i)$ – чувствительное к структурной характеристике R_i свойство, носителем которого является межслоевое пространство и ограничивающие его атомные слои в m_i -слоистом блоке i -го типа, а n_i – количество блоков i -го типа в структурном коде, отражающем последовательность их чередования в пределах периода идентичности гибридной структуры (т.е. внутри объема элементарной ячейки).

Определим величину

$$P_{ij}(R_i+R_j) = 0,5 (P_i(R_i) + P_j(R_j))$$

как дополнение к свойству Р, связанное с учетом новых межслоевых пространств, образованных структурно совместимыми разнотипными блоками i -го и j -го типа, $n = \sum_i n_i$ – общее количество блоков, учитываемых в структурном коде.

Определим также некоторое дополнительное к свойству Р новое свойство S гибридной структуры как результат принципиально другого качественного воздействия характеристик R_i и R_j окружающих межслоевых пространств в блоках i -го и j -го типов на интегральный структурный показатель междублочного пространства. Тогда величина нового свойства $S(R_i \cap R_j)$ может быть представлена независимо от показателей $P_i(R_i)$ и $P_{ij}(R_i+R_j)$ в виде

$$S = n S_{j \neq i} \sum_i S_{ij}(R_i \cap R_j), (n = \sum_i n_i).$$

В этом случае интегральное свойство Р данной гибридной структуры можно представить следующим образом:

$$P = \sum_i n_i (m_i - 1) P_i(R_i) + n \sum_{j \neq i} \sum_i [a P_{ij}(R_i+R_j) + (1 - a) S_{ij}(R_i \cap R_j)],$$

где а и $(1 - a)$ – соответствующие вклады свойств P_{ij} и S_{ij} в интегральное свойство Р.

В частном случае гибридной структуры, состоящей из двух типов m_1 и m_2 -слоистых блоков, свойство Р может быть записано в виде:

$$P = n_1(m_1 - 1)P_1(R_1) + n_2(m_2 - 1)P_2(R_2) + (n_1+n_2)[0,5 a(P_1(R_1) + P_2(R_2)) + (1-a) S_{12}(R_1 \cap R_2)].$$

Здесь: $P_1(R_1)$ и $P_2(R_2)$ отражают функциональные зависимости свойства Р от определенных структурных характеристик вида R, определенные, в частности, методами корреляционного анализа для соответству-

ющих структурных представителей каждого из двух типов структур в отдельности, а $0,5 (P_1(R_1) + P_2(R_2))$ – факт усреднения показателя свойства нового межслоевого пространства по показателям ближайших структурно совместимых межслоевых пространств. Ожидаемое изменение свойства P в виде

$$S_{12}(R_1 \cap R_2) \circ S_k(\mathfrak{R}_k)$$

определяется принципиально другой структурной характеристикой \mathfrak{R}_k , которая может быть результатом объединенного воздействия всех слоевых фрагментов гибридной структуры на энергетику и особенности строения межблочного пространства [108].

Примеры:

1) гибридная структура суринамита-1М (код упаковки модулей типа $P(\text{ггг})$ и $S(\text{кк})$: PPS (см. табл.4)), интегральное диагностическое свойство с учетом однотипных и разнотипных соседних блоков

$$P = (5+a) P_p(R_p) + (1+a) P_s(R_s) + 2(1-a) S_{ps}(\mathfrak{R}_{ps}),$$

где компоненты $P_p(R_p)$, $P_s(R_s)$ и $S_{ps}(\mathfrak{R}_{ps})$ могут быть получены на основе анализа представителей структурных типов пироксена и шпинели;

2) гибридная структура гексагонального феррита типа Y (код упаковки модулей типа $T(\text{гггг})$ и $S(\text{кк})$: TSTSTS (см. табл. 2)), интегральное диагностическое свойство с учетом разнотипных блоков

$$P = (9+3a) P_T(R_T) + 3(1+a) P_S(R_S) + 3(1-a) S_{ps}(\mathfrak{R}_{ps}),$$

где компоненты $P_T(R_T)$, $P_S(R_S)$ и $S_{ps}(\mathfrak{R}_{ps})$ могут быть получены на основе анализа представителей структурных типов перовскита (включая перовскитоподобные структуры) и шпинели.

Интегральные свойства других гибридных шпинелоидов [133, 134] в виде подобных схем могут быть получены с помощью аналогичных рассуждений. Отметим, что разработанные модели могут быть использованы для анализа эффекта синергизма химической (каталитической, электрохимической) активности гетерофазных материалов, включающих в свой состав неорганические вещества со шпинелеподобными структурами [135 – 140].

Заключение

В соответствии с принципом модулярного строения [141-146] структура кристаллов любого типа может быть представлена с помощью неизолированных компактных структурных фрагментов – модулей, состав которых соответствует составу одной формульной единице вещества. В результате последующего комбинаторного модулярного дизайна [141-143] может быть получено некоторое многообразие модулярных структур, отличающихся позиционным и ориентационным упорядочением одних и тех же модулей в кристаллическом пространстве. Физические и физико-химические свойства этих модулярных структур приблизительно одинаковы, т.к. они состоят из идентичных с кристаллохимической и энергетической точки зрения структурных единиц.

В случае, когда для дизайна модулярных структур используются структурно совместимые модули двух разных типов, образуются гибридные модулярные структуры [133, 134]. Факт их существования предполагает возможное изменение величины свойства гибридной структуры (отклонение от значения, которое может быть получено по одной из аддитивных полуэмпирических моделей). Следовательно, в каждой гибридной модулярной структуре должен иметь место синергизм структурно совместимых модулей, сопровождающийся образованием принципиально новых структурных особенностей. Эти особенности структуры могут привести к соответствующим изменениям чувствительного к ним свойства, которое учитывается с помощью дополнительного синергического члена S_{ij} в модели вида

$$P = \sum_i n_i (m_i - 1) P_i + n \sum_{j \neq i} \sum_i [a P_{ij} + (1 - a) S_{ij}] = P_{\text{адд}} + n \sum_{j \neq i} \sum_i (1 - a) S_{ij}.$$

В представленной выше схеме $P_{\text{адд}}$ характеризует аддитивную часть полной модели структурно чувствительного свойства.

Необходимо отметить, что эффект синергизма свойств поверхности композиционных материалов на основе шпинелеподобных фаз может быть обусловлен, в частности, квазифрактальными особенностями строения их поверхности. Варианты формирования и символического описания детерминистических фрактальных структур на поверхности представлены в работах [147-152]. Общая характеристика, особенности формирования и описание возмож-

ных состояний некоторых гибридных мономодулярных фрактальных структур приведены в [153-162]. Предполагается, что полученные фрактальные структуры могут быть использованы для целенаправленного выбора ультрадисперсных модификаторов антифрикционных композиционных покрытий, как возможные абстракции сайз-распределения фаз и конфигурации межфазных границ на их поверхности [163,164].

Таким образом, представлен литературный обзор по кристаллохимическим особенностям строения гибридных шпинеллоидов – веществ, модулярные структуры которых состоят из структурных модулей шпинели и структурно совместимых с ними модулей какого-либо другого структурного типа. Установлено, что практически все гибридные шпинеллоиды проявляют физические или физико-химические свойства, которые характерны для кристаллов с исходными для их формирования структурными типами. Сформулирован принцип структурного синергизма, в соответствии с которым вещества с гибридными структурами могут проявлять существенно другие свойства. Предложена схема построения качественной синергической модели для расчета некоторых свойств модулярных кристаллов с гибридными структурами, которые зависят от характерных для них особенностей модулярного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holstam D. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte, 2003. S.55-73.
- Collomb A., Wolfers P., Obradors X. J. of Magnetism and Magnetic Materials, 1986. V.62. P.57-67.
- Pollect E. Proc. Cryst. Growth Charact., 1985. V.11. P.155-205.
- Pieper M.W., Kools F., Morel A. Phys. Rev. B., 2002. V.65. P.184402.
- Pieper M.W., Morel A., Kools F. J. Magn. and Magn. Materials, 2002. V.242-245. P.1408-1410.
- Sudakar C., Subbanna G.N., Kutty T.R.N. J. Magn. and Magn. Materials, 2003. V.263. P.253-268.
- Harris V.G., Chen Zh., Chen Ya., et al. J. Appl. Phys., 2006 V.99. P.08M911.
- Zhao W.Y., Wei P., Wu X.Y., et al. J. Appl. Phys., 2009 V.103. P.063902.
- Nga T.T.V., Hien T.D., Duong N.P., Hoang T.D. J. Korean. Phys. Soc., 2008. V.52. N.5. P.1474-1477.
- Pereira F.M.M., Junior C.A.R., Santos M.R.P., et al. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2008. V.19. P.627-638.
- Chaudhury S., Rakshit S.K., Parida S.C., et al. J. Alloys of Compounds, 2008. V.455. P.25-30.
- Ishiwata S., Terasaki I., Masaki A., Takano M. J. Solid State Chem., 2008. V.181. P.1273-1278.
- Zhao W-Y., Wei P., Cheng H-B., et al. J. Am. Cer. Soc., 2007. V.90. N.7. P.2095-2103.
- Gu B.X. J. Appl. Phys., 1992. V.71. N.10. P.5103-5106.
- Xiong G., Mai Zh. J. Appl. Phys., 2000. V.88. N.1. P.519-523.
- Pullar R.C., Bhattacharya A.K. J. Mater. Sci., 2001. V.36. P.4805-4812.
- Haijun Zh., Zhichao L., Xi Y., et al. Mat. Res. Bull., 2003. V.38. P.363-372.
- Li Z.W., Wu Y.P., Lin G.Q. J. Appl. Phys., 2007. V.102. P.083908.
- Lisjak D., Žnidaršič A., Sztanislav A., Drofenik M. J. Europ. Ceram. Soc., 2008. V.28. P.2057-2062.
- Ahmed M.A., Okasha N., Kershi R.M. J. Magn. Magn. Mater., 2008. V.320. P.1146-1150.
- Jotania R.B., Khomane R.B., Chauhan C.C., et al. J. Magn. Magn. Mater., 2008. V.320. P.1095-1101.
- Hemeda D.M., Hemeda O.M. J. Magn. Magn. Mater., 2008. V.320. P.1557-1562.
- Lisjak D., Drogenik M. J. Appl. Phys., 2003. V.93. N.10. P.8011-8013.
- Lisjak D., Drogenik M. J. Magn. Magn. Mater., 2004. V.272-276. P.1817-1819.
- Xiong G., Xu M., Mai Zh. Solid State Commun., 2001. V.118. P.53-58.
- Zhang H., Zhou J., Wang Yo., et al. Cer. Int., 2002. V.28. P.917-923.
- Lubitz P. J. Appl. Phys., 2000. V.87. N.9. P.4978-4980.
- Lubitz P., Rachford F.J. J. Appl. Phys., 2002. V.91. N.10. P.7613-7615.
- Wang X., Ren T., Li T., et al. J. Magn. Magn. Mater., 2001. V.234. P.255-260.
- Bao J., Zhou J., Yue Zh., et al. J. Magn. Magn. Mater., 2002. V.250. P.131-137.
- Li Z.W., Guoging L., Chen L., et al. J. Appl. Phys., 2006. V.99. P.063905.
- Aoyama M., Temuujin J., Senna M., et al. J. Electroceram., 2006. V.17. P.61-64.
- Kamishima K., Ito C., Kakizaki K., et al. J. Magn. and Magn. Materials, 2007. V.312. P.228-233.
- Lisjak D., Drogenik M. J. Am. Ceram. Soc., 2007. V.90. N.10. P.3121-3126.
- Kohn J.A., Eckart D.W. J. Appl. Phys., 1965. V.36. N.3. P.1171-1172.
- Monozawa N., Mita M., Takei H. J. Cryst. Growth, 1987. V.83. P.403-409.
- Bai Ya., Zhou J., Gui Zh., Li L. J. Magn. and Magn. Materials, 2002. V.246. P.140-144.
- Bai Ya., Zhou J., Gui Zh., Li L. J. Magn. and Magn. Materials, 2002. V.250. P.364-369.
- Bai Ya., Zhou J., Gui Zh., et al. J. Magn. and Magn. Materials, 2003. V.264. P.44-49.
- Bai Ya., Zhou J., Gui Zh., Li L. J. Magn. and Magn. Materials, 2004. V.278. P.208-213.
- Salunkle M.Y., Kulkarni D.K. J. Magn. and Magn. Materials, 2004. V.279. P.64-68.
- Pullar R.C., Taylor M.D., Bhattacharya A.K. J. Mater. Sci., 1997. V.32. P.365-368.
- Ata A.M.A., Ahmed M.A., Hiti M.A., Nimr M.K. J. Mater. Sci. Let., 1999. V.18. P.563-567.
- Bai Ya., Zhou J., Gui Zh., et al. Mater. Sci. Engineer. B, 2003. V.99. P.266-269.
- Orlov I., Palatinus L., Arakcheeva A., Chapius G. Acta Cryst., 2007. B.63. P.703-712.
- Bai Ya., Zhou J., Gui Zh., Li L. Mater. Chem. and Phys., 2006. V.98. P.66-70.
- Novak P., Knižek K., Ruzs J. Phys. Rev. B, 2007. V.76. P.024432.

48. Siegrist Th., Vanderah T.A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003. P.1483-1501.
49. Zhu N.J., Guo F.L., Yan S.S.X., et al. *Acta Chimica Sinica*, 1992. V.50. P.527-532.
50. Collin G., Boilot J.P., Colombari Ph., Comes R. *Phys. Rev.*, 1986. B34. P.5838-5849.
51. Укше Е.А., Букун Н.Г. *Твердые электролиты*. М.: Наука, 1977. 175с.
52. *Solid Electrolytes* /Eds. Hagenmuller P., Van Gool W. N.Y. etc., Academic Press. 1978. 549 p.
53. Атовмян Л.О., Укше Е.А. *Твердые электролиты. Проблемы кристаллохимии суперионных проводников // Физическая химия. Современные проблемы*. М.: Химия, 1983. С.92-116.
54. Holtstam D., Norrestam R. *Am. Miner.*, 1993. V.78. P.1304-1312.
55. Holtstam D., Norrestam R., Sjodin A. / *Am. Miner.*, 1995. V.80. P.1065-1072.
56. Iyi N., Gobbels M., Kimura S. *J. Solid State Chem.*, 1998. V.136. P.258-262.
57. Iyi N., Gobbels M., Matsui Y. *J. Solid State Chem.*, 1995. V.120. P.364-371.
58. Iyi N., Gobbels M. *J. Solid State Chem.*, 1996. V.122. P.46-52.
59. Merlino S., Zviagin B.B. *Z. Kristallogr.*, 1998. B.213. S.513-521.
60. Zviagin B.B., Merlino S. *Z. Kristallogr. B*, 2003. V.218. P.210-220.
61. Yamanaka T., Hirano M., Takeuchi Y. *Am. Mineral.*, 1985. V.70. P.365-374.
62. Merlino S. *Z. Kristallogr.*, 1980. B.151. S.91-100.
63. Higgins J.B., Ribble P.H. *Contrib. Miner. Petrol.*, 1979. V.68. P.357-368.
64. Christy A.G., Putnis A. *Phys. and Chem. of Miner.*, 1988. V.15. P.548-558.
65. Barbier J., Hyde B.G. *Acta Crystallogr.*, 1988. V. B44. P.373-377.
66. Arakcheeva A.V., Karpinskii O.O., Lyadova V.Ya. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1991. V.36. P.332-336.
67. Hamilton J.D.G., Hoskins B.F., Mumme W.G., et al. *Neues Jahrbuch Mineral., Abhandlungen*, 1989. V.106. P.1-26.
68. Mumme W.G., Clout J.M.F., Gable R.W. *Neues Jahrbuch Mineral., Abhandlungen*, 1998. V.173. P.93-117.
69. Bonaccorsi E., Merlino M., Pasero M. *Eur. J. Mineralog.*, 1990. V.2. P.203-218.
70. Merlino S., Pasero M. // *EMU Notes in Mineralogy*, 1997. V.1. P.297-312.
71. Moore P.B., Araki T., Sutinamite C. *Am. Mineral.*, 1983. V.68. P.804-810.
72. Barbier J. *Eur. J. Mineral.*, 1998. V.10. P.1283-1293.
73. Mumme W.G. *Neues Jahrbuch Mineral., Abhandlungen*, 2003. V.178. P.307-335.
74. Dornberger-Schiff K., Merlino S. *Acta Crystallogr. A*, 1974. V.30. P.168-173.
75. Merlino S. *Periodico di Mineralogia*, 1990. V.59. P.69-92.
76. Armbruster Th. *Eur. J. Miner.*, 2002. V.14. P.389-395.
77. Grey I.E., Gatehouse B.M. *Am. Mineralog.*, 1979. V.64. P.1255-1264.
78. McKie D. *The Mineralog. Mag.*, 1963. V.33. P.563-580.
79. Peacor D.R. *Am. Mineralog.*, 1967. V.52. P.864-866.
80. Gatehouse B.M., Grey I.E., Nickel E.H. *Am. Mineralog.*, 1983. V.68. P.833-839.
81. Hejny C., Gnos E., Grobety B., Armbruster Th. *Eur. J. Mineralog.*, 2002. V.14. P.957-967.
82. Иванов В.В., Щербаков И.Н. *Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами*. Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. 112с.
83. Иванов В.В., Иванов А.В., Щербаков И.Н., Башкиров О.М. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2005. №3. С.46-49.
84. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Башкиров О.М., Логинов В.Т. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2005. №4. С.42-44.
85. Иванов В.В., Щербаков И.Н. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2008. № 4. С. 116-118
86. Иванов В.В., Щербаков И.Н. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2010. №5. С.72-75.
87. Иванов В.В., Щербаков И.Н. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2010. №6. С.79-82.
88. Иванов В.В., Щербаков И.Н. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2011. №3. С.54-57.
89. Иванов В.В., Щербаков И.Н. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2011. №5. С.47-50.
90. Иванов В.В., Щербаков И.Н. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2011. №6. С.99-102.
91. Иванов В.В. *Международ. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies*, 2013. -№8-1. С.66-67.
92. Иванов В.В., Иванов А.В., Балакай В.И., Арзуманова А.В. *Журн. прикладной химии*, 2006. Т.79. Вып.4. С. 619-621.
93. Кукоз Ф.И., Иванов В.В., Сметанкин Г.П., Балакай И.В. *Вестник Всероссийского научно-исследовательского и проектно-конструкторского института электровозостроения*, 2007. Вып. 1 (53) С. 92-97.
94. Иванов В.В., Кукоз Ф.И., Балакай В.И. и др. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2007. № 5. С. 56-58.
95. Иванов В.В., Курнакова Н.Ю., Арзуманова А.В. и др. *Журн. прикладной химии*, 2008. Т.81. Вып. 12. С.2059-2061.
96. Иванов В.В., Кукоз Ф.И., Балакай В.И., Христофориди М.П. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2008. № 4. С. 123-128.
97. Иванов В.В., Арзуманова А.В., Балакай И.В., Балакай В.И. *Ж. прикладной химии*, 2009. Т.82. Вып. 5. С.797-802.
98. Иванов В.В., Балакай В.И., Сметанкин Г.П., Балакай И.В. *Вестник Всероссийского научно-исследовательского и проектно-конструкторского института электровозостроения*, 2009. Вып.1 (57). С.32-41.
99. Балакай В. И., Иванов В.В., Сметанкин Г.П., Мурзенко К.В. *Вестник Всероссийского научно-исследовательского и проектно-конструкторского института электровозостроения*, 2013. Вып.2 (66). С.121-128.
100. Бырьлов И.Ф., Иванов В.В. *Международ. журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2013. №11(2). С.136-137.
101. Бырьлов И.Ф., Иванов В.В. *Международ. журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2013. №11(2). С.137-138.
102. Иванов В.В., Марченко С.И., Иванов А.В. и др. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2004. Приложение №9. С.141-147.
103. Иванов В.В., Башкиров О.М., Марченко С.И. и др. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. Спецвыпуск. Композиционные материалы*. 2005. С.15-17.
104. Иванов В.В., Марченко С.И. *Научная мысль Кавказа. Спецвыпуск*, 2006. С.87-89.
105. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Иванов А.В. *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. 2010. № 1. С.84-87.
106. Иванов В.В. *Международ. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies*, 2013. №8-1. С.65-66.

107. Иванов В.В. Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №4. С.72-74.
108. Иванов В.В. Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №4. С.75-77.
109. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. 695 с.
110. Иванов-Шиц А.К. Кристаллография, 2007. Т.52. №1. С.131-145.
111. Иванов-Шиц А.К. Кристаллография, 2007. Т.52. №2. С.318-331.
112. Иванов В.В., Пащенко Н.В., Сениошкин П.Б., Таланов В.М. Журн. структурн. химии. 1994. Т.35, N5. С.41-49.
113. Иванов В.В., Таланов В.М. Неорган. материалы. 1995. Т.31, N4. С.530-535.
114. Иванов В.В., Таланов В.М. Неорган. материалы. 1995. Т.31, N4. С.527-529.
115. Иванов В.В., Таланов В.М. Неорган. материалы. 1995. Т.31, N1. С.107-110.
116. Иванов В.В., Таланов В.М. Неорган. материалы. 1995. Т.31, N2. С.258-261.
117. Швецов В.С., Выборнов В.Ф., Иванов В.В. Электрохимия. 1982. Т.18, №7. С.986-990.
118. Швецов В.С., Выборнов В.Ф., Иванов В.В., Коломоец А.М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т.20, №8. С.1413-1415.
119. Иванов В.В., Коломоец А.М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т.23, №3. С.501-505.
120. Иванов В.В., Коломоец А.М., Выборнов В.Ф., Швецов В.С. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т.24, №2. С.299-302.
121. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т.25, №7. С.1205-1206.
122. Иванов В.В., Коломоец А.М., Швецов В.С. Электрохимия. 1990. Т.26, №2. С.183-185.
123. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1990. Т.26, №7. С.1773-1775.
124. Иванов В.В., Швецов В.С. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1990. Т.26, №8. С.1734-1736.
125. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев, 1990. Вып. 5. С.85-87.
126. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т.26, №11. С.2383-2388.
127. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т.27, №12. С. 2682-2684.
128. Иванов В.В. Неорган. материалы. 1992. Т.28, №1. С.220-221.
129. Иванов В.В. Неорган. материалы, 1992. Т.28, №1. С.344-349.
130. Иванов В.В., Скалозубов Д.М. Неорган. материалы. 1992. Т.28, №2. С.369-375.
131. Иванов В.В. Неорган. материалы. 1992. Т.28, №3. С.665-667.
132. Иванов В.В. Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда и окружающей среды. (Международ. выпуск) – Ростов/Д: РГАСХМ, 2001. Вып.1. С.90-92.
133. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. 204с.
134. Иванов В.В., Таланов В.М. Физика и химия стекла, 2008. Т.34, №4. С.528-567.
135. Иванов В.В., Беспалова Ж.И., Смирницкая И.В. и др. Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2008. Спецвыпуск: Проблемы электрохимии и экологии. С.52-56.
136. Беспалова Ж.И., Смирницкая И.В., Иванов В.В. и др. Журн. прикладной химии, 2010. Т.83. Вып.2. С.244-248.
137. Беспалова Ж.И., Смирницкая И.В., Иванов В.В. и др. Журн. прикладной химии, 2010. Т.83. Вып.5. С.779-782.
138. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №8-1. С.70-71.
139. Иванов В.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Ферриты-хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства. М.: Издательский дом Академия Естествознания, 2013. 94с.
140. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №8-1. С.72-73.
141. Иванов В.В., Таланов В.М. Ж. неорганической химии, 2010. Т.55 № 6. С.980-990.
142. Иванов В.В., Таланов В.М. Кристаллография, 2010. Т.55. № 3. С.385-398.
143. Иванов В.В., Таланов В.М. Наносистемы: Физика. Химия. Математика. 2010. Т.1. №1. С.72-107.
144. Иванов В.В., Таланов В.М. Успехи соврем. естествознания, 2012. №8. С.75-77.
145. Иванов В.В., Таланов В.М. Успехи соврем. естествознания, 2012. №10. С.78-80.
146. Иванов В.В., Таланов В.М. Успехи соврем. естествознания, 2012. №9. С.74-77.
147. Иванов В.В., Таланов В.М., Гусаров В.В. Наносистемы: Физика, Химия, Математика, 2011. Т.2. № 3. С.121-134.
148. Иванов В.В., Таланов В.М., Гусаров В.В. Наносистемы: Физика, Химия, Математика, 2012. Т.3. № 4. С.82-100.
149. Иванов В.В., Таланов В.М. Журн. структурн. химии, 2013. Т.54. №2. С.354-376.
150. Иванов В.В., Таланов В.М. Успехи соврем. естествознания, 2012. №3. С.56-57.
151. Иванов В.В., Щербачев И.Н., Таланов В.М. Соврем. наукоемкие технологии. 2012. №1. С.54-55.
152. Иванов В.В., Таланов В.М. Кристаллография, 2013. Т.58. № 3. С. 370-379.
153. Иванов В.В. Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №5. С.29-31.
154. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.30-31.
155. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.33-35.
156. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.35-37.
157. Иванов В.В. Успехи соврем. естествознания, 2013. №8. С.134-135.
158. Иванов В.В. Успехи соврем. естествознания, 2013. №8. С.129-130.
159. Иванов В.В. Соврем. наукоемкие технологии. 2013. №9. С.89-93.
160. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.28-30.
161. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.31-33.
162. Иванов В.В. Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. №7-1. С.26-28.
163. Иванов В.В. Междунар. журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2013. №10(3). С.493.
164. Иванов В.В. Междунар. журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2013. №10(3). С.493-494.