

УДК 536.416:541.66

М.П. Богданович, Д.П. Пашкевич

Зависимости параметра кристаллической решетки и других свойств от состава твердого раствора $(1-x) \text{MgCr}_2\text{O}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$

Каждая октаэдрическая и тетраэдрическая подрешетки шпинелей представляют собой кубические гранцентрированные решетки, в которых возможно существование упорядочения катионов типа 1:1 и 1:3 [1-8].

При исследовании зависимостей параметра кристаллической решетки и коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) от состава твердого раствора $\text{Mg}_{1+x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_4$ обнаружилось, что параметры $a(x)$ и $\alpha(x)$ изменяются сложным образом, имея локальные экстремумы (кривые 1 и 2 рис.1). Это можно объяснить наличием упорядочения в октаэдрической подрешетке типа 1:1 и 1:3.

Рассмотрим подобный твердый раствор вида $\text{A}^{2+} [\text{B}^{3+}_{2(1-x)} \text{A}^{2+}_x \text{C}^{4+}_x] \text{O}^{2-}_4$ ионного типа. Согласно методу кристаллических квазичастиц (КК) [9] такой раствор с учетом упорядочения типа 1:1 и 1:3 в октаэдрической подрешетке можно представить в виде электронейтральных КК (табл. 1). Учитывая, что твердый раствор состава x может быть описан набором не более трех (КК), общее число разложений из 10 КК будет равно $C^3_{10}=120$. Если учесть, что концентрация КК есть положительная величина, реальное число разложений, описывающих область твердых растворов в интервале $0 \leq x \leq 1$, будет 55.

На рис.2 представлены сочетания номеров КК табл. 1, описывающих определенные области x твердого раствора. На концах каждого интервала значений x твердый раствор представляется двумя или одной КК. При смене интервалов исчезает одна из кристаллических квазичастиц и появляется другая. Применительно к интерпретации экспериментальных зависимостей $a(x)$ и $\alpha(x)$, исследуемых в данной работе, в табл.2 приведены разложения, описывающие эти зависимости.

Если каждой КК приписать определенный вклад в физическое свойство, то на каждом из интервалов концентраций x свойство будет описываться линейной зависимостью, а на всем концентрационном интервале $0 \leq x \leq 1$ зависимость изобразится либо одной прямой линией (разложения 013; 023; 035-039), либо ломаной линией. Такая зависимость будет соблюдаться при условии, что в растворе существуют только упорядоченные КК. Однако не исключено, что такие упорядоченные КК заключены в неупорядоченную матрицу [10-12] и тогда ломаная линия зависимости свойство – состав сглаживается, но сингулярные точки все же проявляются, когда одна из КК заменяется другой, если эти параметры существенно различаются по величине.

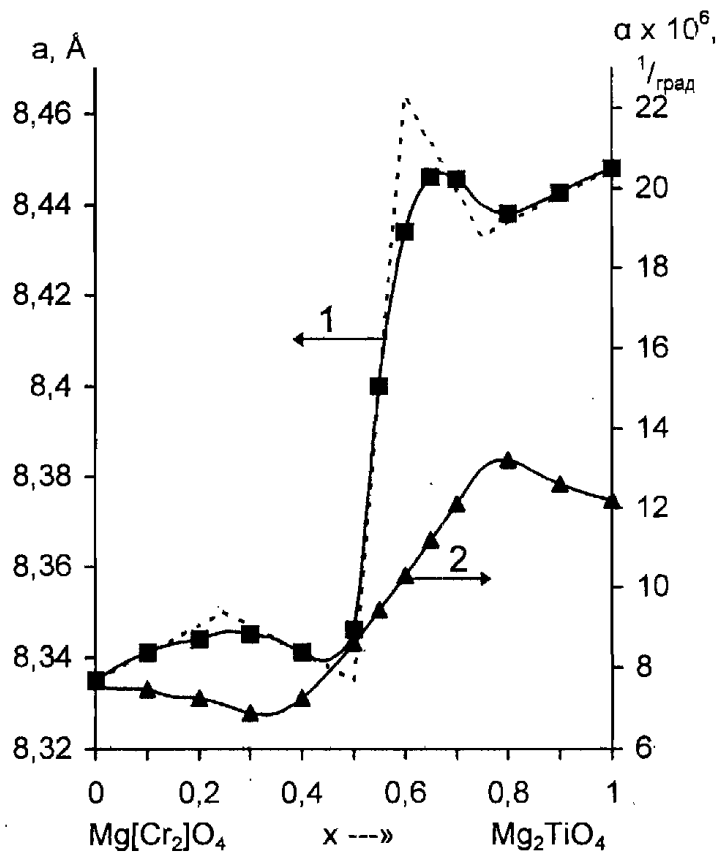


Рис.1. Концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки (1) и КЛТР (2) твердого раствора системы $(1-x)\text{MgCr}_2\text{O}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ со структурой шпинели. Пунктиром указана кривая $a(x)$, когда в твердом растворе находятся только упорядоченные КК.

Таблица 1

Возможные КК в твердых растворах
 $\text{A}^{2+} [\text{B}^{3+}_{2-2x} \text{A}^{2+}_x \text{C}^{4+}_x] \text{O}^{2-}_4$ с учетом упорядочения катионов
 типа 1:1 и 1:3 в октаэдрической подрешетке

№	Квазичастица
0	$\text{A}^{2+} [\text{B}^{3+}_2] \text{O}^{2-}_4$
1	$\text{A}^{2+}_{1/2} [\text{B}^{3+} \text{C}^{4+}] \text{O}^{2-}_4$
2	$\text{A}^{2+}_{3/2} [\text{B}^{3+} \text{A}^{2+}] \text{O}^{2-}_4$
3	$\text{A}^{2+} [\text{C}^{4+} \text{A}^{2+}] \text{O}^{2-}_4$
4	$\text{A}^{2+}_{1/4} [\text{B}^{3+}_{1/2} \text{C}^{4+}_{3/2}] \text{O}^{2-}_4$
5	$\text{A}^{2+}_{7/4} [\text{B}^{3+}_{1/2} \text{A}^{2+}_{3/2}] \text{O}^{2-}_4$
6	$\text{A}^{2+}_{3/2} [\text{C}^{4+}_{1/2} \text{A}^{2+}_{3/2}] \text{O}^{2-}_4$
7	$\text{A}^{2+}_{1/2} [\text{C}^{4+}_{3/2} \text{A}^{2+}_{1/2}] \text{O}^{2-}_4$
8	$\text{A}^{2+}_{5/4} [\text{B}^{3+}_{3/2} \text{A}^{2+}_{1/2}] \text{O}^{2-}_4$
9	$\text{A}^{2+}_{1/2} [\text{B}^{3+}_{3/2} \text{C}^{4+}_{1/2}] \text{O}^{2-}_4$

013; 023; 035-039

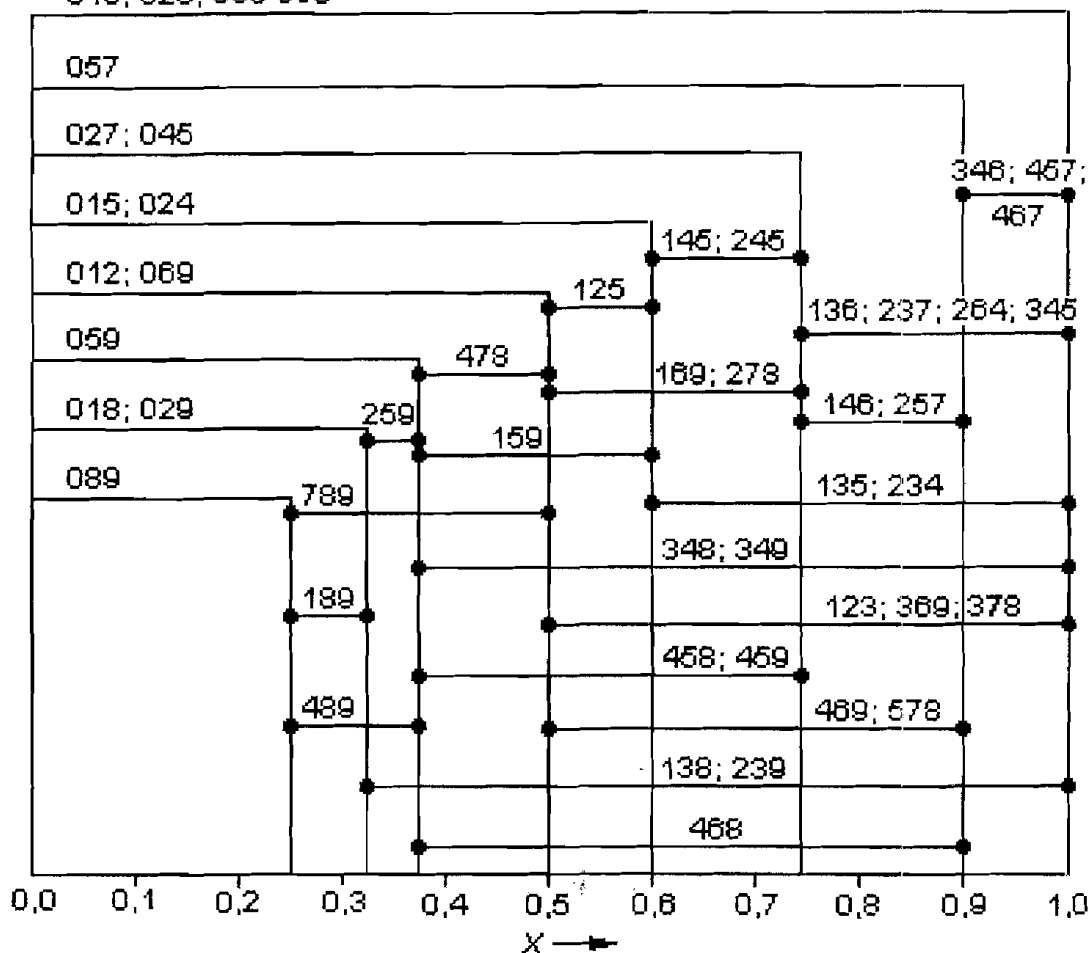


Рис.2. Область существования разложений твердого раствора типа $A^{2+}[B^{3+}_{2(1-c)}A^{2+}_cC^{4+}_c]O^{2-}_4$.

Таблица 2

Разложения растворов $A^{2+}[B^{3+}_{2(1-c)}A^{2+}_cC^{4+}_c]O^{2-}_4$ согласно экспериментальной зависимости $a(x)$ раствора $Mg^{2+}[Cr^{3+}_{2-2x}Mg^{2+}_xTi^{4+}_x]O^{2-}_4$

№	Группа последовательных разложений в интервале $0 \leq x \leq 1$	Область x
089	$(1-4x)A[B_2] + 2xA_{5/4}[B_{3/2}A_{1/2}] + 2xA_{3/4}[B_{3/2}C_{1/2}]$	$0 \leq x \leq 1/4$
189	$(4x-1)A_{1/2}[BC] + 2xA_{5/4}[B_{3/2}A_{1/2}] + (2-6x)A_{3/4}[B_{3/2}C_{1/2}]$	$1/4 \leq x \leq 1/3$
129	$(3x-1)A_{1/2}[BC] + xA_{3/2}[BA] + (2-4x)A_{3/4}[B_{3/2}C_{1/2}]$	$1/3 \leq x \leq 1/2$
125	$xA_{1/2}[BC] + (3-5x)A_{3/2}[BA] + (4x-2)A_{7/4}[B_{1/2}A_{3/2}]$	$1/2 \leq x \leq 3/5$
145	$(3-4x)A_{1/2}[BC] + (10x/3-2)A_{1/4}[B_{1/2}C_{3/2}] + (2x/3)A_{7/4}[B_{1/2}A_{3/2}]$	$3/5 \leq x \leq 3/4$
345	$(4x-3)A[CA] + (2-2x)A_{1/4}[B_{1/2}C_{3/2}] + (2-2x)A_{7/4}[B_{1/2}A_{3/2}]$	$3/4 \leq x \leq 1$

В данной работе исследовались зависимости параметра кристаллической решетки и КЛТР от состава твердых растворов $Mg_{1+x}Cr_{2(1-x)}Ti_xO_4$. Образцы были получены из реактивов MgO , Cr_2O_3 и TiO_2 марки не хуже ч.д.а. Шихта растиралась и перемешивалась в яшмовой ступке в течение 15 минут и из нее прессовались таблетки диаметром 5 мм под давлением 250 МПа. Таблетки отжигались 48 часов при температуре $1150^\circ C$, а затем охлаждались вместе с печью. Измерение параметра кристаллической решетки производилось при 200 и $800^\circ C$ в высокотемпературной приставке ГПВТ-1500 на дифрактометре ДРОН-2,0 при излучении $Fe_{K\alpha}$ по дифракционному максимуму 440. Учитывая, что катионы Cr^{3+} и Ti^{4+} находятся только в октаэдрической подрешетке, твердый раствор можно представлять в ионном виде $Mg^{2+}[Cr^{3+}_{2(1-x)}Mg^{2+}_xTi^{4+}_x]O^{2-}_4$, где в квадратных скобках заключены катионы октаэдрической подрешетки. Разложения табл.2 выбраны из 55 разложений в соответствии с особыми точками зависимости $a(x)$ исследуемой системы твердых растворов. Катионам A^{2+} , B^{3+} и C^{4+} соответствуют катионы Mg^{2+} , Cr^{3+} и Ti^{4+} .

Как видно из рис.1 (кривая 1) наблюдаются сингулярные точки при x равном 0,25; 0,5; 0,6; 0,75. Согласно представлениям, приведенным выше, в этих точках происходит смена одной кристаллической квазичастицы другой с их различными параметрами. Ломаной пунктирной линией (кривая 3) представлена зависимость $a(x)$, когда упорядоченные КК не разбавлены разупорядоченной матрицей. Что касается зависимости КЛТР от состава, то она более "смазана" из-за того, что некоторые КК существенно не отличаются друг от друга по КЛТР.

Следует заметить, что КК $A_{1/2}[BC]O_4$ присутствует в пяти разложениях (табл.2), то есть упорядочение катионов Cr^{3+} и Ti^{4+} в октаэдрической подрешетке типа 1:1 является определяющим в данной системе твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Богданович М. П., Варский Б. Н., Лебедев В. П. и др.** Электроперенос и упорядочение катионов в октаэдрической подрешетке твердых растворов со структурой шпинели // Изв. ВУЗов. Физика, 1983, №1. С. 58-65.
2. **Богданович М. П., Китаев Г. А., Мень А. Н.** Термическое расширение и упорядочение катионов в соединениях со структурой шпинели и их твердых растворов // Сб. Кристаллографическое и магнитное упорядочение ферритов. Препринт УНЦ АН СССР. Свердловск, 1983. С. 20-32.
3. **Богданович М. П., Лашков Е. С., Пушкарев Н. В., Мень А. Н.** Термическое расширение и упорядочение катионов в твердых растворах $Ni_{1-c}Zn_cFe_2O_4$ (I), $Li_{1/2+5c/6}Fe_{5(1-c)/2}Ti_{5c/3}O_4$ (II) со структурой шпинели // Изв. ВУЗов. Физика, 1987, №3. С. 61-64.
4. **Богданович М. П., Салак А. Н.** О новом типе упорядочения катионов тетраэдрической подрешетки твердых растворов $Li_{0.5}Fe_{2.5-2c}Cr_{2c}O_4$ со структурой шпинели. Деп. в ВИНТИ. Пер. №1766-B86 от 13.03.86.
5. **Gorter E. W.** Saturation magnetization and crystal chemistry of ferromagnetic oxides. // Phil. Res. Repts., 1954, v.9, №6. P. 403-443.
6. **De'Angelis B. A., Keramidas V. G., White W. B.** Vibrational spectra of spinels 1:1 ordering on tetrahedral sites // J. Solid. State chem., 1971, v.3, №3. P. 358-363.
7. **Joubert J.-C., Durif A.** Etude de quelques composés spinelles nouveaux possédant un ordre des cations du type 1/1 sur les sites tétraédriques // Bull. Soc. Franc. Mineral et cristallogr., 1966, v.89, №1. P. 26-28.

8. **Haeuseler H., Lutz H. D.** Gitterschwingungsrekten. XVIII. Chromthio- und Chromse-lenospinelle mit 1:1 Ordnung auf den Tetra ederplätzen // J. Solid State Chem., 1977, v.22. №2. P. 201-204.
9. **Мень А. Н., Богданович М. П., Воробьев Ю. П. и др.** Состав-дефектность-свойство твердых фаз. Метод кластерных компонентов. М., 1977. - 248 с.
10. **Greenholz M., Kidron A.** The structure of Short-range ordered alloys. I. Clustering of ordered cells // Asta. Crystallogr., 1970, v.26. P. 306-310.
11. **Greenholz M., Kidron A.** The structure of Short-range ordered alloys. II. Ordered zones in a disordered matrix // Asta. Crystallogr., 1970, v.26. P. 311-314.
12. **Кацнельсон А. А.** Параметры ближнего порядка, обусловленные существованием малых упорядоченных областей // Изв. ВУЗов. Физика, 1974, №4. С. 110-114.

S U M M A R Y

The representation of the solid solutions of $A^{2+}_{1+x}B^{3+}_{2(1-x)}C^{4+}_xO_4$ type with a spinel structure and cations, having distribution, on sublattices of $A^{2+}[B^{3+}_{2(1-x)}A^{2+}_xC^{4+}_x]O^{2-}_4$ type as a set of crystalline quasi-particles, possessing ordering of the type 1:1 and 1:3 in an octahedron sublattice is given. Concentration associations of the crystal lattice parameter of $a(x)$ and the linear thermal expansion coefficient $\alpha(x)$ of the solid solution $Mg_{1+x}Cr_{2(1-x)}Ti_xO_4$ were investigated experimentally. The analysis of these complicated associations within the range of ordering cations in an octahedron sublattice was carried out.