

УДК 541 : 548

© 1990

СВЯЗЬ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЛИТИЕВОГО ФЕРРИТА С ЭНЕРГИЕЙ ПРЕДПОЧТЕНИЯ КАТИОНОВ К ОКТАЭДРИЧЕСКИМ УЗЛАМ

М. П. Богданович

Исследованы зависимости от состава отношения интенсивностей сверхструктурной 210 и структурной 220 дифракционных линий и параметра кристаллической решетки твердых растворов $(1-x)\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4-x\text{MCr}_2\text{O}_4$ ($\text{M} \equiv \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ca}, \text{Zn}, x=0 \div 0.2$). Получена линейная зависимость между концентрацией, при которой $I_{210}/I_{220}=0$, и энергией предпочтения катионов M^{2+} к октаэдрическому узлу. Найдено распределение катионов по узлам кристаллической решетки для твердых растворов, у которых $\text{M} \equiv \text{Ni}$ и Zn .

В [1-6] показано, что литиевый феррит ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) имеет структуру обращенной шпинели $\text{Fe}[\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}]\text{O}_4$. При температуре ниже 734—755 °C в литиевом феррите происходит упорядочение катионов Fe^{3+} и Li^{1+} в октаузлах. В процессе такого упорядочения три катиона Fe^{3+} и один катион Li^{1+} располагаются последовательно вдоль направления [110], причем структура в упорядоченном состоянии остается кубической (пространственная группа $\text{O}^7-\text{P}4_132$).

В настоящей работе исследуется влияние хромитов-шпинелей, входящих в твердые растворы на основе литиевого феррита, на концентрационное упорядочение в октаэдрической подрешетке. Как известно, все хромиты-шпинели (MCr_2O_4) имеют нормальное распределение катионов по подрешеткам, когда все катионы Cr^{3+} находятся только в октаэдрических узлах, т. е. катионы Cr^{3+} обладают большой энергией предпочтения к октаэдрическим узлам. Образование твердых растворов литиевого феррита с хромитами связано с вытеснением из октаэдрической подрешетки катионами Cr^{3+} катионов Fe^{3+} и Li^{1+} . Дополнительный вклад в такое вытеснение могут внести катионы M^{2+} . Этот вклад зависит от энергии предпочтения катионов M^{2+} к октаэдрическим узлам. В целом все это должно проявиться в концентрационной зависимости степени упорядочения твердых растворов на основе литиевого феррита.

В данной работе были приготовлены твердые растворы состава $(1-x)\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4-x\text{MCr}_2\text{O}_4$, где $\text{M} \equiv \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ca}, x=0 \div 0.20$, и исследована концентрационная зависимость отношения интенсивностей сверхструктурной линии 210 и структурной линии 220. Были также определены концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки ($\Delta a = \pm 0.0005 \text{ \AA}$).

Кольца готовились путем спекания на воздухе смеси окислов Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MO и соли Li_2CO_3 при 1150 °C в течение 3 ч и последующим их охлаждением вместе с печью. Интенсивность дифракционных линий I_{210} и I_{220} , а также параметр кристаллической решетки исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 при излучении CoK_α на порошках, полученных из колец.

Согласно [5], плоскости 210 кристаллической решетки упорядоченной шпиннели заняты только катионами Fe^{3+} . Замена части этих катионов другими ведет к уменьшению степени дальнего порядка, которое проявляется в конечном счете в уменьшении интенсивности линии 210 до нуля. Концентрационные зависимости отношений I_{210}/I_{220} изображены на рис. 1. Экстраполяция этих зависимостей к значению, равному нулю, дает концентрацию X , при которой параметр дальнего порядка становится также равным нулю. Исходя из вышесказанного, значения этих концентраций должны быть связаны с энергиями предпочтения катионов M^{2+} к октаэдр-

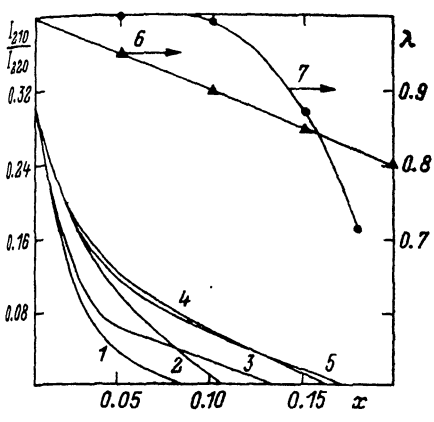


Рис. 1. Концентрационные зависимости отношения I_{210}/I_{220} (1—5) и степени образности (6, 7) твердых растворов (1— x) $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4-xMCr_2O_4$. $M=Zn^{2+}$ (1, 6), Ca^{2+} (2), Co^{2+} (3), Mg^{2+} (4), Ni^{2+} (5, 7).

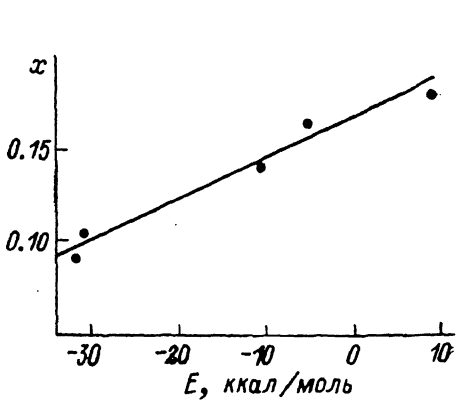


Рис. 2. Зависимость между энергией предпочтения катионов к октаэдрическому узлу и концентрацией x , при которой параметр дальнего порядка равен нулю.

рическому узлу. Используя данные [7] для энергий предпочтения катионов M^{2+} к октаэдрическим узлам,

M^{2+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	Zn^{2+}
ккал/г-атом	9.0	-5.0	-10.5	-30.7	-31.6

построим зависимость концентраций полного разупорядочения от энергий предпочтения (рис. 2). Из этого рисунка видно, что в пределах некоторой допустимой погрешности такая зависимость имеет линейный характер.

На рис. 3 изображены концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки данных твердых растворов. Ни одна из них не является линейной от концентрации MCr_2O_4 (параметры a для MCr_2O_4 см. [8]). Для $M \equiv Ca^{2+}$ и Zn^{2+} это отступление положительное, для остальных катионов — отрицательное.

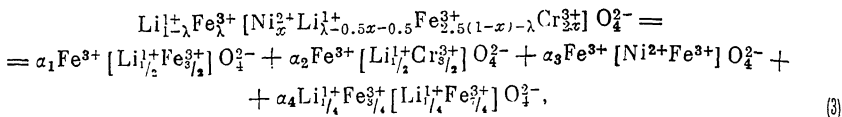
Используя метод квазичастиц [9], можно для твердых растворов определить распределение катионов по подрешеткам исходя из того, что катионы Ni^{2+} занимают только октаэдрические места, а катионы Zn^{2+} — тетраэдрические в исследуемом концентрационном интервале. Для растворов с $M^{2+} \equiv Ni^{2+}$, Zn^{2+} распределение катионов по подрешеткам можно представить в виде

$$Li_{1-\lambda}Fe_{\lambda}^3+ [Ni_x^2+Li_{1-x-\lambda}^2+_{0.5x-0.5}Fe_{2.5(1-x)-\lambda}^{3+}Cr_{2x}^{3+}]O_4^{2-}, \quad (1)$$

$$Zn_{2x}^2+Fe_{\lambda}^3+Li_{1-x-\lambda}^2+ [Li_{1-x-\lambda}^2+_{0.5x-0.5}Fe_{2.5(1-x)-\lambda}^{3+}Cr_{2x}^{3+}]O_4^{2-}. \quad (2)$$

В [10] обнаружен новый тип упорядочения катионов тетраэдрической подрешетки в твердых растворах $Li_{0.5}Fe_{2.5-2x}Cr_{2x}O_4$ ($x=0 \div 1$). Эти растворы были представлены квазичастицами $Fe[Li_{1/2}Fe_{3/2}]O_4$, $Fe[Li_{1/2}Cr_{3/2}]O_4$, $Li_{1/2}Fe_{3/2}[Li_{1/2}Cr_{3/2}]O_4$, $Li_{1/2}Fe_{3/2}[Cr_2]O_4$ и $Li_{1/2}Fe_{3/2}[Li_{1/2}Fe_{3/2}]O_4$, параметры кристаллических решеток которых равны соответственно 8.330, 8.262, 8.283, 8.288 и 8.302 Å.

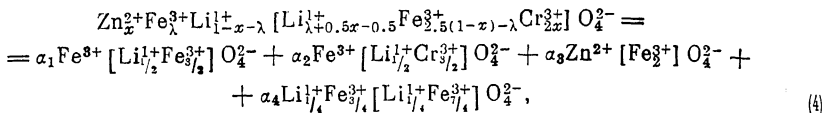
В рассматриваемом концентрационном интервале растворов (1) можно представить состоящим из квазичастиц согласно соотношению



где

$$\alpha_1 = 2/3 (2.5 - 3.5x - \lambda), \quad \alpha_2 = 2/3 [2x - 7(1 - \lambda)], \quad \alpha_3 = x, \quad \alpha_4 = 4(1 - \lambda).$$

Раствор (2) представляется в виде



где

$$\alpha_1 = 4\lambda + 5/3x - 3, \quad \alpha_2 = 4/3x, \quad \alpha_3 = x, \quad \alpha_4 = 4(1 - \lambda - x).$$

Параметры кристаллической решетки квазичастиц $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}_{3/2}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ взяты из [9] и равны 8.332 и 8.444 Å соответственно. Согласно (3), (4), зависимости степени обращенности λ от концентрации в исследуемом температурном интервале будут иметь вид

$$\lambda(x) = [a(x) + 0.089x - 8.218]/0.112 \quad \text{при } 1 \geq \lambda \geq (7 - 2x)/7 \quad \text{для (1),}$$

$$\lambda(x) = [a(x) - 1.060x - 8.218]/0.112 \quad \text{при } 1 - x \geq \lambda \geq 1/4 \cdot (3 - 5x/3) \quad \text{для (2),}$$

где $a(x)$ — концентрационная зависимость параметра кристаллической решетки от состава раствора. Найденные зависимости $\lambda(x)$ для (1) и (2) представлены на рис. 1 (кривые 6 и 7).

Концентрации x , при которых исчезает дальний порядок в растворах (1) и (2), равны соответственно 0.18 и 0.09. Согласно кривым 7 и 6 рис. 1, эти концентрации соответствуют λ , равным 0.71 и 0.91 соответственно. Тогда количество катионов Fe^{3+} , находящихся в октаэдрической подрешетке, для этих концентраций, согласно (1), (2), будет равно 1.34 и

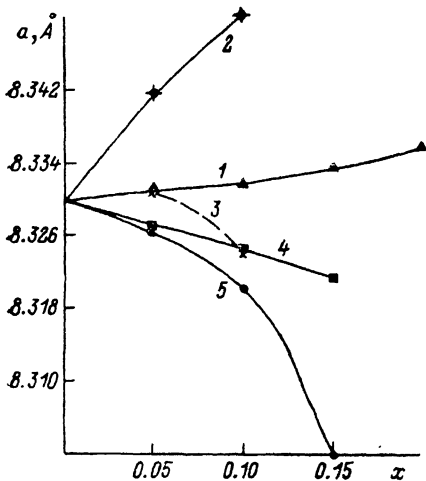
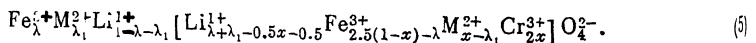


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки твердых растворов $(1-x)\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4-x\text{MCr}_2\text{O}_4$, $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ (1), Ca^{2+} (2), Co^{2+} (3), Mg^{2+} (4), Ni^{2+} (5).

1.36, т. е. эти величины очень близки. К сожалению, подобное вычисление достаточно трудно проделать для других исследуемых растворов, так как катионы M^{2+} этих растворов могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции. Для этих растворов распределение катионов может быть представлено в виде



Принимая количество катионов Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке при концентрации полного разупорядочения за постоянную величину для всех рассматриваемых растворов, равную 1.35, можно по соотношению $2.5(1-x) - \lambda = 1.35$ и по известной концентрации x , при которой $I_{210}/I_{220} = 0$, найти величину λ для этой концентрации, а затем при известных параметрах

рах кристаллической решетки квазиц этих растворов определить λ_1 для этой концентрации.

Основным результатом этой работы следует считать установление линейной зависимости между концентрацией, при которой дальний порядок становится равным нулю, и энергией предпочтения катионов M^{2+} к октаэдрическому узлу.

Список литературы

- [1] Braun P. B. // Nature. 1952. V. 170. P. 1123.
- [2] Brunel M., Bergevin F. // C. R. Acad. Sci. 1964. V. 258. N 23. P. 5628—5631.
- [3] Вишнеvский И. И., Алапин Б. Г., Лысак С. В., Скрипак В. Н. // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 6. С. 1079—1081.
- [4] Dogmann J. L., Tomas A., Nogues M. // Phys. St. Sol. 1983. V. A77. N 2. P. 611—618.
- [5] Tomas A., Laruelle P. // Acta Cryst. Sect. C. 1983. V. C39. Pt 12. P. 1615—1617.
- [6] Oleksy C., Przystawa J. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 17. P. L417—L418.
- [7] Miller A. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. Suppl. P. 24S.
- [8] Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М., 1968. 54 с.
- [9] Мень А. Н., Богданович М. П. и др. Состав—дефектность—свойство твердых фаз. Метод кластерных компонентов. М., 1977. 246 с.
- [10] Богданович М. П., Салак А. Н., Пушкарев Н. В., Лашков Е. С. // Изв. вузов, физика. 1986. Т. 29. № 7. С. 127.

Витебский
государственный педагогический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
15 февраля 1990 г.

В окончательной редакции
4 мая 1990 г.