

# ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ШПИНЕЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ИХ ОПИСАНИЕ МЕТОДОМ КЛАСТЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В. М. Таланов, Б. Н. Варской, Ю. П. Воробьев, А. А. Иовлев,  
А. Н. Мень и А. В. Серебрякова

Развиваемый авторами [1-2] метод кластерных компонентов (МКК) позволяет описать концентрационные зависимости физико-химических свойств твердых растворов, в том числе параметра решетки, кислородного параметра, магнитного момента насыщения, температуры Кюри и т. д. Основная идея метода состоит в представлении твердого раствора в виде набора не взаимодействующих между собой компонент-кластеров (КК), изоструктурных матрице раствора. Представляется интересным проверить возможность описания МКК полос поглощения твердых растворов шпинелей в ИК области.

Теоретическое рассмотрение колебательного спектра шпинелей показывает, что только четыре типа колебаний активны в инфракрасном спектре: два высокочастотных  $\nu_1$  и  $\nu_2$  и два низкочастотных. Литературные данные по интерпретации спектров противоречивы. Ряд авторов относят высокочастотную полосу  $\nu_1$  к валентному колебанию тетраэдрической группы, а полосу  $\nu_2$  — к валентному колебанию октаэдрической группы [3-6]. Некоторые авторы предлагают другие объяснения полос поглощения ИК спектров веществ со структурой шпинели [7, 8].

Нами исследованы твердые растворы  $A_c B_{1-c} C_{2c} D_{2(1-c)} O_4$ , где  $A \equiv Zn^{2+}$ ;  $B \equiv Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ;  $C \equiv V^{3+}$ ;  $D \equiv Fe^{3+}$  и  $CoFe_{2(1-c)} V_{2c} O_4$ . Инфракрасные спектры снимались на спектрофотометре UR-20 в области 400—2000  $cm^{-1}$ . Исследуемые образцы растирались на вибраторе и запрессовывались в пластинки с бромистым калием марки «особо чистый». В исследуемом диапазоне мы могли наблюдать лишь две высокочастотные полосы поглощения:  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . Определение параметров элементарной ячейки выполнено с точностью  $\pm 0.003 \text{ \AA}$ .

Учитывая предпочтительное расположение ионов  $V^{3+}$  в октаэдрических узлах [9, 10], а  $Zn^{2+}$  — в тетраэдрических [9, 10], распределение катионов в кристаллической решетке шпинелей можно задать матрицей

$$\begin{matrix} & A & B & C & D \\ \begin{pmatrix} c & \lambda & 0 & 1-c-\lambda \\ 0 & 1-c-\lambda & 2c & 1-c+\lambda \end{pmatrix}, \end{matrix} \quad (1)$$

где параметр распределения катионов  $\lambda$  характеризует число ионов B, в тетраэдрах. Матрицу (1) можно разложить на элементарные матрицы КК

$$\begin{matrix} A & B & C & D & & A & B & C & D & & A & B & C & D & & A & B & C & D \\ \begin{pmatrix} c & \lambda & 0 & 1-c-\lambda \\ 0 & 1-c-\lambda & 2c & 1-c+\lambda \end{pmatrix} = (1-c-\lambda) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} + c \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}. \end{matrix} \quad (2)$$

В МКК свойство X твердого раствора рассматривается как сумма свойств КК и поэтому расчетное уравнение имеет вид

$$X = (1-c-\lambda) X_1 + \lambda X_2 + c X_3, \quad (3)$$

$X_1, X_2, X_3$  — свойства чистых КК 1, 2 и 3.

Используя метод самосогласования, по экспериментальным кривым  $a(c), \nu_1(c), \nu_2(c)$  найдена такая функция  $\lambda(c)$  и свойства чистых КК, которые описывают концентрационные зависимости твердых растворов  $A_c B_{1-c} C_{2c} D_{2(1-c)} O_4$ .

Матрица твердого раствора  $CoFe_{2(1-c)} V_{2c} O_4$  имеет вид

$$\begin{matrix} Co^{2+} & Fe^{3+} & V^{3+} \\ \begin{pmatrix} 1-\lambda & \lambda & 0 \\ \lambda & 2-2c-\lambda & 2c \end{pmatrix}, \end{matrix} \quad (4)$$

где  $\lambda$  — число ионов Fe в тетраэдрах.

Разложение на элементарные матрицы КК приводит к уравнению (3). Экспериментальные данные и результаты расчета представлены на рис.

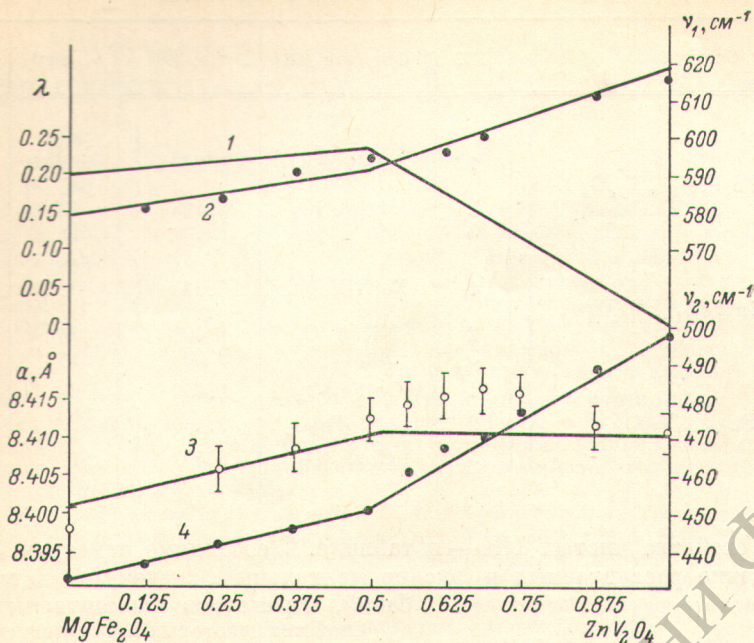


Рис. 1. Концентрационные зависимости для твердых растворов  $Mg_{1-c}Zn_c-Fe_{2(1-c)}-V_{2c}O_4$ .

1 — параметра распределения катионов  $\lambda$ , 2 — полосы поглощения  $\nu_1$ , 3 — параметра решетки  $a$ , 4 — полосы поглощения  $\nu_2$ . Линии — рассчитанные величины, кружки — эксперимент.

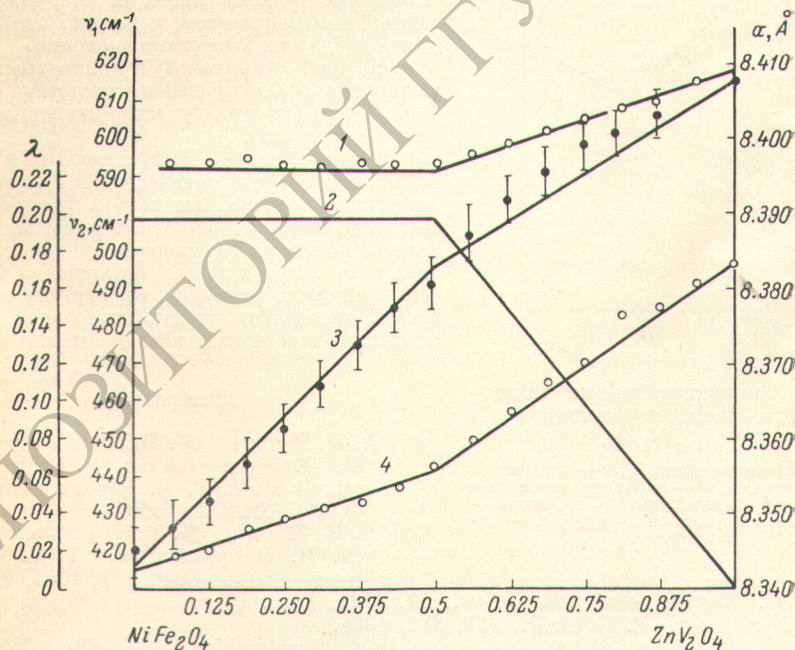


Рис. 2. Концентрационные зависимости для твердых растворов  $Ni_{1-c}Zn_c-Fe_{2(1-c)}-V_{2c}O_4$ .

1 — полосы поглощения  $\nu_1$ , 2 — параметра распределения катионов  $\lambda$ , 3 — параметра решетки  $a$ , 4 — полосы поглощения  $\nu_2$ . Линии — рассчитанные величины, кружки — эксперимент.

Свойства чистых кластерных компонентов

Система	КК	Формула КК	$a, \text{Å}$	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	$\nu_2, \text{cm}^{-1}$
$\text{Mg}_{1-c}\text{Zn}_c\text{Fe}_{2(1-c)}\text{V}_{2c}\text{O}_4$	1	$\text{Fe}[\text{MgFe}]\text{O}_4$	8.395	586	441
	2	$\text{Mg}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$	8.425	583 [4]	433 [4]
	3	$\text{Zn}[\text{V}_2]\text{O}_4$	8.408	565 [3]	406 [3]
$\text{Ni}_{1-c}\text{Zn}_c\text{Fe}_{2(1-c)}\text{V}_{2c}\text{O}_4$	1	$\text{Fe}[\text{NiFe}]\text{O}_4$	8.325	543	393
	2	$\text{Ni}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$	8.408	618	496
	3	$\text{Zn}[\text{V}_2]\text{O}_4$	8.408	618	496
$\text{CoFe}_{2(1-c)}\text{V}_{2c}\text{O}_4$	1	$\text{Co}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$	8.409	563	388
	2	$\text{Fe}[\text{CoFe}]\text{O}_4$	8.389	583	337
	3	$\text{Co}[\text{V}_2]\text{O}_4$	8.409	575 [3]	374 [3]

1—3, а свойства чистых КК — в таблице. Необходимо отметить хорошее согласование рассчитанных и экспериментальных значений частот колебаний, параметров элементарных ячеек.

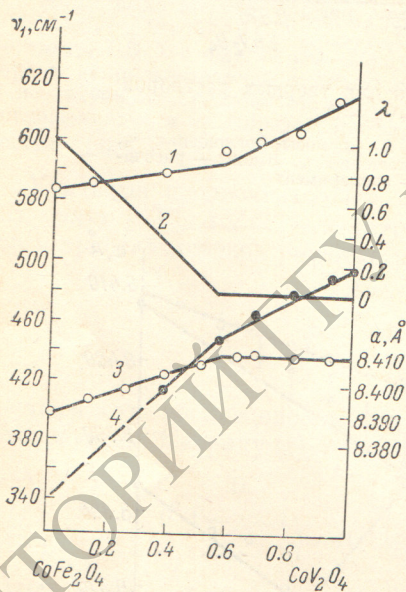


Рис. 3. Концентрационные зависимости для твердых растворов  $\text{CoFe}_{2(1-c)}\text{V}_{2c}\text{O}_4$ .

1 — полосы поглощения  $\nu_1$ , 2 — параметра распределения  $\lambda$ , 3 — параметра решетки  $a$ , 4 — полосы поглощения  $\nu_2$ . Линии — рассчитанные величины, кружки — эксперимент.

Свойства некоторых КК согласуются с данными Хафнера [4] и хуже — с данными Вальдрона [3]. Это, по-видимому, связано с различными условиями синтеза шпинелей. Экспериментальные значения распределения катионов для системы  $\text{Mg}_{1-c}\text{Zn}_c\text{Fe}_{2(1-c)}\text{V}_{2c}\text{O}_4$  [10] и расчетные практически совпадают и на рис. 1 обозначены одной линией (кривая 1). Экспериментальные значения  $\lambda(c)$  для других систем нам неизвестны, и на рис. 2 и 3 приводятся только их расчетные значения.

На рис. 3 (кривая 4) в концентрационном интервале  $0 \div 0.4$  приведена расчетная зависимость  $\nu_2(c)$  (на этом участке экспериментальных данных нет).

Таким образом, МКК позволил в единой схеме рассмотреть оптические и кристаллохимические свойства, вычислить распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям на основании концентрационных зависимостей полос поглощения ИК-спектров твердых растворов со структурой шпинелей, определить частоты колебаний гипотетических кластерных компонентов.

Литература

[1] А. Н. Мень, М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, Р. Ю. Добровинский, Г. И. Чуфаров. ДАН СССР, 188, 141, 1969.  
 [2] А. Н. Мень, М. П. Богданович, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров. ДАН СССР, 186, 1355, 1969.  
 [3] R. D. Waldron. Phys. Rev., 99, 1727, 1955.  
 [4] S. Hafner. Z. Kristall., 115, 331, 1961.  
 [5] W. B. White, B. A. De Angelis. Spectrochim. Acta, 23A, 985, 1967.  
 [6] N. W. Grimes. Spectrochim. Acta, 28A, 2217, 1973.  
 [7] J. Preudhomme, P. Tarte. Spectrochim. Acta, 27A, 1817, 1971.  
 [8] H. D. Lutz. Z. Naturforsch., 24A, 1417, 1969.  
 [9] Ж. Бляссе. Кристаллохимия шпинелей. Изд. «Металлургия», М., 1968.  
 [10] Б. Н. Варской, Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров. ДАН СССР, 203, 75, 1972.

Поступило в Редакцию 5 июля 1973 г.