УДК 539.26

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## Б. Н. ВАРСКОЙ, Ю. П. ВОРОБЬЕВ, А. Н. МЕНЬ, член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КЛАСТЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ РАСЧЕТА РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ШПИНЕЛЬНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

В методе кластерных компонентов (м.к.к.) свойство раствора представляется как аддитивная сумма свойств кластерных компонентов (к.к.) (<sup>1</sup>). Рассмотрим шпинельные твердые растворы  $AB_{2(1-c)}^{I}B_{2c}^{II}O_{4}$  **п**  $C_{c}^{I}C_{1c}^{II}D_{2c}^{I}D_{2c}^{II-c)}O_{4}$ , где А, С<sup>I</sup> и С<sup>II</sup> — двухвалентные катионы, В<sup>I</sup>, В<sup>II</sup> и  $D^{II}$  — трехвалентные. Распределение катионов в кристаллической решетке шпинели можно задать матрицами (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>)

$$\frac{A}{\begin{pmatrix} 1-\lambda_{1}-\lambda_{2} & \lambda_{1} & \lambda_{2} \\ \lambda_{2}+\lambda_{1} & 2-2c-\lambda_{1} & 2c-\lambda_{2} \end{pmatrix}} \operatorname{Tetpay3JII}_{OKTAY3JII}, (1)$$

$$\frac{C^{I}}{\begin{pmatrix} \lambda_{1} & \lambda_{2} & \lambda_{3} & 1-\lambda_{1}-\lambda_{2}-\lambda_{3} \\ c-\lambda_{1} & 1-c-\lambda_{2} & 2c-\lambda_{3} & 1-2c+\lambda_{1}+\lambda_{2}+\lambda_{3} \end{pmatrix}}. (2)$$

Структурную амплитуду шпинельного раствора удобно представить (<sup>3</sup>):

$$F_{hkl}^{(p)} = f_{\mathbf{T}}^{(p)} C_{\mathbf{T}}^{(p)} + f_{0}^{(p)} C_{0}^{(p)} + f_{\mathbf{K}}^{(p)} C_{\mathbf{K}}^{(p)}$$
(3)

В соответствии, например, с (1)

$$f_{\rm T}^{(p)} = (1 - \lambda_1 - \lambda_2) f_{\rm A}^{(p)} + \lambda_1 f_{\rm BI}^{(p)} + \lambda_2 f_{\rm BII}^{(p)},$$
  
$$2f_0^{(p)} = (\lambda_1 + \lambda_2) f_{\rm A}^{(p)} + (2 - 2c - \lambda_1) f_{\rm BI}^{(p)} + (2c - \lambda_2) f_{\rm BII}^{(p)}.$$

Согласно м.к.к. представим структурную амплитуду твердого раствора в виде суммы структурных амплитуд к.к.:

$$F_{hkl}^{(p)} = \sum_{i} c_i F_{hkl}^{(i)}, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$
(4)

где  $c_i = c_i(\lambda_1, \lambda_2, ..., c)$ . С учетом (3) соотношение (4) принимает вид

$$f_{\rm T}^{(p)}C_{\rm T}^{(p)} + f_0^{(p)}C_0^{(p)} + f_{\rm K}^{(p)}C_{\rm K}^{(p)} = \sum_i c_i (f_{\rm T}^{(i)}C_{\rm T}^{(i)} + f_0^{(i)}C_0^{(i)} + f_{\rm K}^iC_{\rm K}^{(i)}).$$
(5)

Так как  $C_{\rm T}$  и  $C_0$  для раствора и к.к. имеют одни и те же значения, то из (5) следуют уравнения

$$f_{\rm T}^{(p)} = \sum_{i} c_{i} f_{\rm T}^{(i)}, \quad f_{0}^{(p)} = \sum_{i} c_{i} f_{0}^{(i)}; \tag{6}$$

$$C_{\rm K}^{(p)} f_{\rm K}^{(p)} = \sum_{i} c_{i} f_{\rm K}^{(i)} C_{\rm K}^{(i)}.$$
(7)

Уравнение (7) через тригонометрические функции С<sup>(p)</sup> и С<sup>(i)</sup> связывает между собой кислородные параметры твердого раствора и к.к. При

75



Рис. 1. Зависимость отношений  $I_{400} / I_{422}$  (1, 2; система  $MgFe_{2(1-c)}V_{2c}O_4$ ;  $I_{220} / I_{400}$  (3, 4; система  $Zn_cMg_{1-c}V_{2c}Fe_{2(1-c)}O_4$  от концентрации. Излучения: I,  $4 - CoK_{\alpha}$ ; 2,  $3 - CrK_{\alpha}$ 

 $f_{K}^{(p)} = f_{K}^{(i)}, i = 1, 2, ...,$  что является хорошим приближением, уравнение (7) переходит в

$$C_{\rm K}^{(p)} = \sum_{i} c_i C_{\rm K}^{(i)}.$$
 (8)

Проиллюстрируем справедливость уравнения (4) и следующих из него уравнений на примере твердых растворов MgFe<sub>2(1-c)</sub>V<sub>2c</sub>O<sub>4</sub> ( $A \equiv Mg^{2+}$ ; B<sup>I</sup>  $\equiv$  Fe<sup>3+</sup>; B<sup>II</sup>  $\equiv$  V<sup>3+</sup>) и Zn<sub>c</sub>Mg<sub>(1-c)</sub>V<sub>2c</sub>Fe<sub>2(1-c)</sub>O<sub>4</sub> (C<sup>I</sup>  $\equiv$  $\equiv$  Zn<sup>2+</sup>; C<sup>II</sup>  $\equiv$  Mg<sup>2+</sup>; D<sup>I</sup>  $\equiv$  V<sup>3+</sup>; D<sup>II</sup>  $\equiv$  Fe<sup>3+</sup>).

При съемке в излучении Со $K_{\alpha}$  рассеивающие способногти понов Fe<sup>3+</sup> и V<sup>3+</sup> оказываются, за счет поправки Хенля (<sup>4</sup>), почти одинаковыми. Это позволило, с учетом предпочтения ионов Zn<sup>2+</sup> к тетраэдрическому окружению (<sup>5</sup>), свести задачу по определению распределения катионов трех и четырех сортов в' кристаллической решетке к

задаче нахождения распределения катионов двух сортов. При этом матрицы растворов (1) и (2) преобразуются в матрицы меньших порядков, которые однозначно разлагаются на две и три элементарные матрицы кластерных компонентов (э.м.к.к.):

$$\frac{Mg^{2+} K^{3+}}{\begin{pmatrix} 1-\lambda' & \lambda' \\ \lambda' & 2-\lambda' \end{pmatrix}} = (1-\lambda') \frac{Mg^{2+} K^{3+}}{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}} + \lambda' \frac{Mg^{2+} K^{3+}}{\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}}, \quad \lambda' = \lambda_1 + \lambda_2, \quad (9)$$

$$\frac{Zn^{2+} Mg^{2+} K^{3+}}{\begin{pmatrix} c & \lambda_2 & 1-c-\lambda_2 \\ 0 & 1-c-\lambda_2 & 1+c+\lambda_2 \end{pmatrix}} = \lambda_2 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} + (1-c-\lambda_2) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} + c \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Соответственно для первого и второго растворов

$$F_{hkl}^{(p)} = (1 - \lambda') F_{hkl}^{I} + \lambda' F_{hkl}^{II}, \quad F_{hkl}^{(p)} = \lambda_2 F_{hkl}^{I} + (1 - c - \lambda_2) F_{hkl}^{II} + [cF_{hkl}^{III}.$$

Поскольку атомная амплитуда усредненного (относительно рассеяния) катиона К<sup>3+</sup> зависит от концентрации раствора

$$f_{\rm K^{3+}} = (1-c)f_{\rm Fe^{3+}} + cf_{\rm V^{3+}}, \tag{11}$$

то и структурные амплитуды к.к. будут функциями концентрации. Если принять

$$f_{\rm K^{3+}} = \frac{1}{2} \left( f_{\rm Fe^{3+}} + f_{\rm V^{3+}} \right), \tag{12}$$

то структурные амплитуды к.к. будут постоянными величинами.

При съемке в излучении  $CrK_{\alpha}$  разница рассеивающих способностей катионов  $Fe^{3+}$  и  $V^{3+}$  оказывается максимальной. Учитывая предпочтительное расположение катионов  $V^{3+}$  в октаэдрических узлах (<sup>5</sup>), при расчетах было принято, что при всех концентрациях для первого раствора  $\lambda_2 = 0$ , а для второго  $\lambda_3 = 0$ . Ниже приведены матрицы растворов и их разложения на э.м.к.к. для этого случая.

$$\frac{Mg^{2+} Fe^{3+} V^{3+}}{\begin{pmatrix} 1-\lambda' & \lambda' & 0\\ \lambda' & 2-2c-\lambda' & 2c \end{pmatrix}} = (1-\lambda') \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 2\\ 1 \end{pmatrix} + (2c+2\lambda'-2) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 1\\ 2 & 2 \end{pmatrix} + (2c+2\lambda'-2) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 1\\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix} ;$$
(13)

$$\frac{Z\hat{\mathbf{n}}^{2+} \ \mathbf{Mg}^{2+} \ \mathbf{V}^{3+} \ \mathbf{Fe}^{3+}}{\begin{pmatrix} c & \lambda_2 & 0 & 1-c-\lambda_2 \\ 0 & 1-c-\lambda_2 & 2c & 1-c+\lambda_2 \end{pmatrix}} = \lambda_2 \left( \underbrace{\begin{smallmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & \\ \end{pmatrix} + (1-c-\lambda_2) \left( \underbrace{\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ \end{pmatrix} + \lambda_2 \left( \underbrace{\begin{smallmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 4 & 2 \\ \end{bmatrix} \right) + (c-\lambda_2) \left( \underbrace{\begin{smallmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 5 & 5 \\ \end{bmatrix} \right).$$
(14)

Значения параметра решетки *а* и кислородного параметра *и* кластерных компонентов приводятся в табл. 1. Используя концентрационные зависимости отношений интенсивностей отражений  $I_{400}/I_{422}$  и  $I_{220}/I_{400}$  для излучений Со $K_{\alpha}$  и Сг $K_{\alpha}$  (рис. 1), полученные на дифрактометре УРС-50И съемкой по точкам, были найдены концентрационные зависимости отношений структурных амилитуд  $|F_{400}|/|F_{422}|$  и  $|F_{220}|/|F_{400}|$ , которые являются функциями  $\lambda_j$  и кислородного параметра *u*.  $\lambda'$ ,  $\lambda_2$  и *u* находили методом проб, т. е. путем подбора таких значений указанных параметров, при которых рассчитанные отношения. Структурных амилитуды рассчитывали и по формуле (3) и по (4). В ходе расчетов было установлено, что отношение  $|F_{400}|/|F_{422}|$  практически не зависит от *u*, что значительно облегчило нахождение  $\lambda'$ . При определении  $\lambda_2$  были использованы значения кислородного параметра (2nV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>c</sub> (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-c</sub>, приведенные в (<sup>13</sup>). Кривые  $\lambda'(c)$  и  $\lambda_2(c)$  представлены на рис. 2.

Так как кривые  $\lambda'(c)$  для двух излучений практически совпадают ( $\Delta\lambda' \approx 0,03$ ) и близки друг к другу кривые  $\lambda_2(c)$  ( $\Delta\lambda_2 \approx 0,03$ ), то это подтверждает справедливость предположения о расположении катионов  $V^{3+}$  в октаздрических местах, а катионов  $Zn^{2+}$ — в тетраздрических. Из данных рис. 2 также следует, что при подсчете по формулам (3) и (4) структурных амплитуд твердых растворов равенство их величин достигается при весьма близких значениях  $\lambda'$  п  $\lambda_2$ .

Таблица 1

К. к.	Состав	a, Å	u	К. к.	Состав	a, A	u
	$\begin{array}{c} Mg^{2+} \ [\mathbf{V^{3+}}] \ O_4^{2-} \\ Fe^{3+} \ [Mg^{2+}Fe^{3+}] \ O_1^{2-} \\ Fe^{3+} \ [Mg^{2+}\mathbf{V^{3+}}] \ O_4^{2-} \\ Zn^{2+} \ [Fe_2^{3+}] \ O_4^{2-} \end{array}$	$8,418(^{6})$ 8,375* 8,375 8,375 $8,416(^{9})$	$\begin{array}{c} 0,385(^7)\\ 0,380*\\ 0,380\\ 0,385(^{10}) \end{array}$	5 1 11 111	$\begin{array}{c} Zn^{2+}  [ V_2{}^{3+}]   O_4 \\ Mg^{2+}  [ K_2{}^{3+}]   O_4 \\ K^{3+}  [ Mg^{2+}K^{3+}]   O_4 \\ Zn^{2+}  [ K_2{}^{3+}]   O_4 \end{array}$	$egin{array}{c} 8,410\ (^6)\ 8,418\ 8,375\ 8,413\ \end{array}$	0,387( <sup>11</sup> ) 0,385 0,380 0,386

II р и м е ч а н и е. Звездочкой отмечены значения, полученные эксграполяцией данных работы (<sup>5</sup>). Принято также, что замена в к. к. ионов V<sup>3+</sup> ионами Fe<sup>2+</sup> (или обратная замена) не приводит вследствие равенства радиусов указанных ионов (<sup>5</sup>, <sup>1</sup>) к изменениям параметров а и и.

Концентрационные зависимости кислородного параметра для системы  $MgFe_{2(1-c)}V_{2c}O_4$  приведены на рис. 3. Там же изображены кривые u(c) для обеих систем, рассчитанные по формуле (<sup>14</sup>)

$$u^{(p)} = \sum_{i} c_{i} u^{(i)}.$$
 (15)

Небольшая разница в ходе кривых u(c), рассчитанных по формуле (8) для четных и нечетных (hkl), является следствием приближенности этой

77

формулы. Формула (15), которая относительно рассеяния рентгеновских лучей является более грубым приближением, чем формула (8), приводит к кривой u(c), близко расположенной к аналогичным кривым, найденным но формуле (8). Экспериментальные значения кислородного параметра



Рис. 2

Рис. З

Поступило 12 VII 1971

Рис. 2. Зависимость  $\lambda'$  (1, 2) и  $\lambda_2$  (3, 4) твердых растворов MgFe<sub>2(1-c)</sub>V<sub>2c</sub>O<sub>4</sub> и Zn<sub>c</sub>Mg<sub>1-c</sub>V<sub>2c</sub>Fe<sub>2(1-c)</sub>O<sub>4</sub> соответственно от концентрации.  $F_{hhl}$  рассчитывали по формулам для кривых 1, 2: *a*, *e* — (3) и (4) с учетом (13), *б* — (3) и (4) с учетом (9) и (11), *e* — (3) и (4) с учетом (9) и (12); для кривых 3, 4; *a* — (3) с учетом (10) и (11), *б* — (4) с учетом (10) и (11), *e* — *e* — излучение CoK<sub>α</sub>; *e*, *d* — излучение CrK<sub>α</sub>

Рис. 3. Зависимость кислородного параметра твердых растворов  $\operatorname{Zn}_{c}\operatorname{Mg}_{1-c}\operatorname{V}_{2c}\operatorname{Fe}_{2(1-c)}O_{4}$ (1) и MgFe<sub>2(1-c)</sub>V<sub>2c</sub>O<sub>4</sub> (2-4) от конпентрации. *и* рассчитывали по формулам: 1, 4-(15); 2-(8) для отражений (220), (222), (400), (422), (440), (442), (800); 3-(8) для отражений (111), (311), (331), (333), (511). *а*, 6-экспериментальные значения

очень хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по (8) и (15).

Таким образом, показано, что м.к.к. применим к рассеянию рентгеновских лучей шпинельными твердыми растворами. Поскольку структурная амплитуда твердого раствора может быть представлена как сумма структурных амплитуд к.к., то это значит что к.к. являются независимыми, но когерентными источниками рассеянных рентгеновских лучей. Кристаллические решетки к.к. можно представить параллельно расположенными и вставленными друг в друга, однако несмотря на различие параметров решеток к.к. рассеянные ими лучи складываются с нулевой разностью фаз.

Пермский государственный университет Институт металлургии Уральского научного центра Академии наук СССР Свердловск

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>4</sup> А. Н. Меп', М. Р. Воgdanovich et al., J. Phys. Chem. Solids, 31, 2117 (1970). <sup>2</sup> А. Н. Мень, ФММ, 7, 633 (1959). <sup>3</sup> А. П. Ерастова, Ю. Г. Саксонов, Сборн. Ферриты и бесконтактные элементы, Минск, 1963. <sup>4</sup> Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, 1950. <sup>5</sup> Ж. Бляссе, Кристаллохимия ферроппинелей, М., 1968. <sup>6</sup> D. B. Rogers, R. J. Arnott et al., J. Phys. Chem. Solids, 24, 347 (1963). <sup>7</sup> R. Plumier, A. Tardieu, C. R., 257, 3858 (1963). <sup>8</sup> R. L. Mozzi, A. E. Paladino, J. Chem. Phys., 39, 435 (1963). <sup>9</sup> E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann, J. Chem. Phys., 15, 174 (1947). <sup>10</sup> J. M. Hastings, L. M. Corliss, Washington Conference on Magnetism, 1952. <sup>11</sup> Б. Н. Варской, Л. П. Селивановских, Уч. зап. Пермск. унив., Физика, № 163, 43 (1968). <sup>12</sup> Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, М., 1954. <sup>13</sup> Б. Н. Варской, Ю. П. Воробьев и др., Сборн. научн. тр. Свердловск. инст. народн. хоз., сер. хим., в. 18, 107 (1970). <sup>14</sup> А. Н. Мень, М. П. Богданович и др., ЖФХ, 45, 720 (1971).