

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра ядерно-физических методов исследования
Направление «нейтронная и синхротронная физика»



**ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОТООБРАЗНЫХ
СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ**

Магистерская диссертация студента

Подчерзцева Станислава Юрьевича

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., проф. **Курбаков А. И.**

Рецензент:
к. ф.-м. н. **Соколов А. Е.**

Санкт-Петербург
2016

Оглавление

Введение	3
1. Литературный обзор	5
1.1 Причины необходимости исследования слоистых сотообразных оксидов	5
1.2 Кристаллические структуры слоистых сотообразных оксидов.....	7
1.3 Магнитные свойства и спиновые структуры.....	16
1.4 Сведения других авторов об исследуемых в данной работе соединениях.....	21
1.5 Заключение из литературного обзора.....	23
2. Образец и методики	25
2.1 Образец.....	25
2.2 Порошковая нейтронная дифракция.....	25
2.3 Порошковая дифракция синхротронного излучения.....	26
2.4 Обработка данных.....	27
3. Результаты и обсуждения	28
3.1 Кристаллическая структура $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$	28
3.2 Кристаллическая структура $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	35
3.3 Анализ уширений дифракционных пиков.....	41
3.4 Выводы.....	46
4. Список использованной литературы.....	47

Введение

В настоящее время пристальное внимание привлекают к себе магнитные системы, имеющие небольшой магнитный момент ($S = 1/2$, максимальные квантовые эффекты) и геометрические фрустрации с разнообразными магнитными конфигурациями, из-за нового магнетизма и связи магнитных и электрических свойств. Ярким примером подобных систем являются сложные оксиды щелочных и переходных металлов со слоистой структурой типа медовых сот. В подобных материалах возникают различные магнитные упорядочения, вызванные сложным характером как меж- так и междуслоевых обменных взаимодействий. Кроме этого, такие соединения являются перспективными материалами для новых натрий- и литий-ионных аккумуляторов. Все указанные уникальные физические свойства прямо связаны со сложным кристаллическим строением.

В данной работе представлены результаты анализа кристаллической структуры соединений $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, а также проведен анализ микроструктурных параметров образцов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методом комбинированного полнопрофильного анализа установлено наличие искажений кислородных CoO_6 октаэдров, связанное расщеплением электронных уровней в $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$. Деформации NiO_6 октаэдров в $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ не выявлено.
2. Из анализа полученных длин связей и величин валентных углов показана возможность существования внутрислоевого слабого ферромагнитного обменного взаимодействия в обоих исследованных соединениях.
3. Не обнаружено межслоевого Li-Nи-катионного замещения, приводящего к деградации родственных соединений при их использовании в качестве катодных материалов.

Результаты работы докладывались на следующих конференциях:

1. «СИН-нано 2015», 6-11 июля 2015, НИЦ "Курчатовский институт", Москва. Стендовый доклад
2. RACIRIsummerschool 2015, 22-29 августа, Зелин, о. Рюген, Германия. Стендовый доклад
3. Школа по физике поляризованных нейтронов, 17-18 декабря 2015, ПИЯФ НИЦ "КИ", Гатчина
4. «Дифракция 2016», 18-19 февраля 2016, ПИЯФ НИЦ "КИ", Гатчина. Устный доклад
5. 50-я школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, 14-19 марта 2015, Санкт-Петербург, Зеленогорск. Стендовый доклад

1. Литературный обзор

1.1 Причины необходимости исследования слоистых сотовых оксидов

За три последних десятилетия произошло значительное расширение области интересов в физике конденсированного состояния. Открытие таких эффектов как высокотемпературная сверхпроводимость в купратах [1-3], колоссальное магнитосопротивление в перовскитоподобных системах La-Ca-Mn-O [4,5] и многих других сместило внимание исследователей с металлов и сплавов в сторону сложных оксидов. Оксиды переходных металлов привлекают внимание благодаря большому разнообразию структур, в том числе и с пониженными размерностями [6 - 8], а также благодаря обилию проявляемых, зачастую уникальных, физических и физико-химических свойств. Отдельно стоит отметить тот факт, что с каждым годом синтезируются все больше новых, неизвестных до этого соединений, представляющих собой интерес для исследователей, как с точки зрения фундаментальной науки, так и в качестве объектов для прикладного применения.

Одним из примеров подобных соединений является новый класс сложных оксидов со слоистой структурой типа медовых сот. Среди них выделяются соединения со структурными формулами $A^+_3M^{2+}_2Sb^{5+}O_6$, $A^+_3M^{2+}_2Bi^{6+}O_6$ и $A^+_2M^{2+}_2Te^{6+}O_6$ (где A = катионы щелочных металлов или меди; M – катионы переходных металлов), демонстрирующие многообразие свойств, сильно зависящих как от катионного состава, так и от особенностей кристаллической структуры. Изначально соединения данного типа рассматривались как перспективные материалы для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Так, например, в работах [9 - 11] показано, что соединения данного класса демонстрируют значительную ионную проводимость, зависящую как от катионного состава, так и от условий синтеза, определяющих размер кристаллитов и их ориентацию. Также установлено, что данные соединения могут

выступать в качестве катодных материалов: $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ выступая в качестве катода сохраняет 70% своей первоначальной емкости после 50 циклов зарядки-разрядки [12], в то время, как в случае $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$ [13], а также $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ [14] возможность химической интеркаляции и деинтеркаляции сильно ограничены вследствие внутрислоевого замещения ионов лития ионами натрия.

Однако в процессе исследования оказалось, что данные системы, благодаря своей квазидвумерной структуре, а также сложному характеру обменных взаимодействий демонстрируют удивительное разнообразие магнитных свойств. Так, к примеру, широкий максимум на температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ указывает на спин-щелевое поведение системы, которое успешно описывается сразу двумя моделями: первая - косвенным обменным взаимодействием между Cu_2O_6 димерами [15], вторая - образованием АФМ-ФМ чередующихся спиновых цепочек [16, 17]. Другим примером соединений, демонстрирующих необычное магнитное поведение, является $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$ [18]. Кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости этого соединения имеет пик характерный переходу парамагнетик-антиферромагнетик с температурой Нееля в районе 11 К, несмотря на положительную температуру Вейсса $\Theta = 13.3$ К, явно указывающую на преобладание ферромагнитных взаимодействий в системе. Данные, полученные при измерениях теплоемкости и низкотемпературной нейтронной дифракции, свидетельствуют все же об антиферромагнитном упорядочении с критической температурой $T_N = 10.4$ К. Ритвельдовская обработка нейтронографических данных выявила антиферромагнитную спиновую структуру в плоскости abc волновым вектором $\mathbf{k} = (0 \ 1 \ 0)$ с ферромагнитной связью между слоями. Подобные магнетики с низким значением полного спина находят широкое применение в качестве материалов для записи и считывания информации.

Несмотря на то, что первые представители данного класса соединений были синтезированы еще в начале 90-х годов прошлого века [19], слоистые сотообразные оксиды щелочных и переходных металлов активно изучаться стали лишь в последние годы. Каждый год синтезируются новые соединения,

принадлежащие к данному классу, также целый ряд проблем в уже существующих соединениях остается нерешенным. Перед исследователями стоит целый ряд как теоретических, так и экспериментальных задач. К теоретическим задачам можно отнести установление влияния внутри- и межслоевых обменных взаимодействий на характер спинового упорядочения, а также предсказание магнитных структур; численные расчеты плотности электронных состояний; к экспериментальным – синтез новых оксидов, детальное описание кристаллических и магнитных структур соединений, установление связи кристаллической структуры, а также микроструктуры на проявляемые свойства, изучение механизмов фазовых переходов, построение фазовых диаграмм.

1.2 Кристаллические структуры слоистых сотообразных оксидов.

Кристаллическая структура рассматриваемого класса соединений требует детального рассмотрения. Структурно все соединения достаточно близки и относятся к дельтафосфатам с бруситоподобными слоями. Эти слои представляют собой гексагонально упакованные, делящие общие ребра октаэдра MO_6 и в зависимости от состава $TeO_6/SbO_6/BiO_6$ октаэдры. Однако в зависимости от катионного состава, соединения могут относиться к различным структурным семействам и иметь различные варианты упаковки слоев, описываемые различными пространственными группами.

Так, соединения с теллурием относятся к семейству Na_xCoO_2 [20]. В соединении Na_xCoO_2 катионы кобальта, окруженные шестью анионами кислорода, формируют октаэдрические слои, между которыми располагаются катионы натрия. У этого соединения существует две модификации. В первой на элементарную ячейку приходится два слоя щелочного металла, это так называемый *P2* тип упаковки, где латинская буква «P» указывает на призматическое окружение катиона щелочного металла анионами кислорода, а цифра «2» указывает на период повторяемости слоев щелочного металла, при данной упаковке. Второй тип – *P3*, в котором, соответственно, период

повторяемости составляет три слоя щелочных ионов в призматическом окружении [рис. 1]

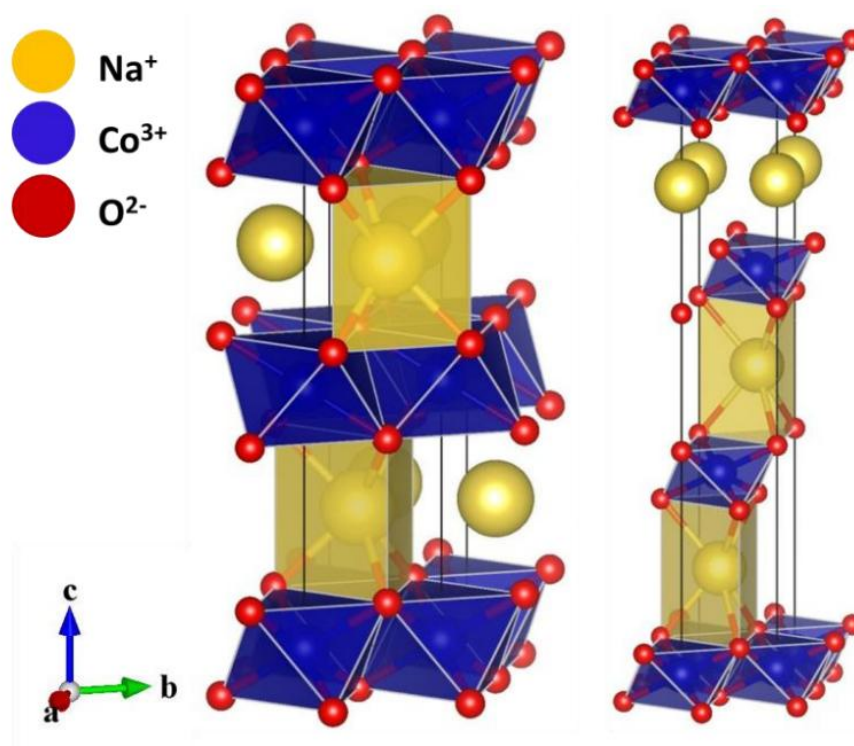


Рис. 1.1. P2 [слева] и P3 [справа] типы упаковок соединения Na_xCoO_2

Однако два упомянутых типа упаковки Na_xCoO_2 отличаются не только количеством натриевых слоев на элементарную ячейку. В решетках систем типа A_xMO_2 , образованных гексагональными слоями для описания упаковки слоев существуют три возможные относительные атомарные позиции: *A*, *B*, *C* – определяющие геометрию локального окружения атомов [21]. Таким образом, структурный тип *P2* характеризуется упаковкой кислородных слоев типа *ABBA*, при котором половина призм делит с MO_6 октаэдрами общие грани, другая же половина – ребра. Структурный тип *P3* характеризуется упаковкой *ABBCSA*, при которой все призмы делят общую грань с одним октаэдром MO_6 , принадлежащим одному $(\text{MO})_2$ слою, и три ребра с тремя MO_6 октаэдрами другого слоя (рис. 2).

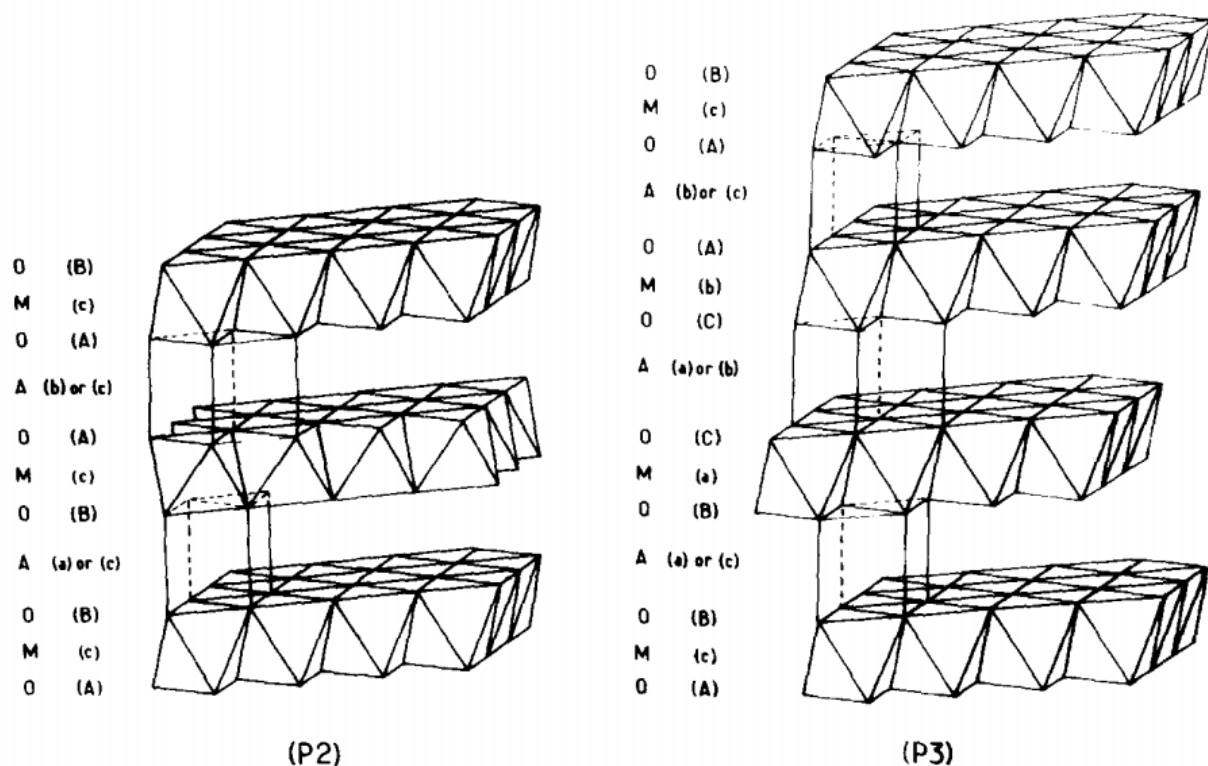


Рис. 1.2. Варианты упаковок при призматическом окружении катионов щелочных металлов [21]

Соединения $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ с $\text{M} = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Zn}$ описываемые пространственной группой $P6_322$, а также с $\text{M} = \text{Ni}$, описываемый пространственной группой $P6_3/mcm$ [22-24], принадлежат структурному типу $P2$. Исключением из этого ряда теллуратов является $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$, кристаллизующийся в пространственной группе $C2/m$, имеющей иной тип упаковки.

Составы со структурными формулами $\text{A}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ и $\text{A}_3\text{M}_2\text{BiO}_6$ принадлежат другому хорошо известному структурному семейству – $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (рис. 3). В целом, структуры соединений $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и Na_xCoO_2 близки. Структура $\alpha\text{-NaFeO}_2$ также состоит из октаэдрических слоев, образованных ионами железа и кислорода, между которыми располагаются слои натрия [25].

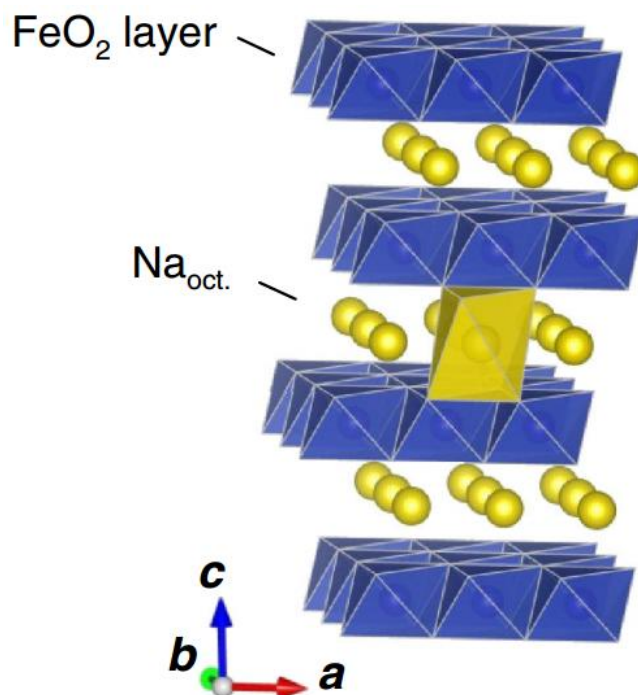


Рис. 1.3. Кристаллическая структура α - NaFeO_2 [25]

Однако в данном случае реализуется иной тип упаковки. В случае, когда наиболее близкие к слою B анионы кислорода располагаются в позициях A или C , реализуется так называемый $O3$ тип упаковки, который характеризуется октаэдрическим локальным окружением катионов натрия, при этом NaO_6 октаэдры делят по три общие грани с FeO_6 октаэдрами из выше и ниже лежащих слоев. Такая структура повторяется через каждые 3 слоя щелочного металла, формируя при этом упаковку типа $ABCABC$ (рис. 4). Иначе это соединения может быть представлено, как катионно-упорядоченный вариант структуры каменной соли, в которой подвижные моновалентные катионы натрия и неподвижные катионы железа формируют чередующиеся слои вдоль кристаллографического направления (111) кубической ячейки каменной соли. Соединение α - NaFeO_2 описывается пространственной группой $R\bar{3}m$ с параметрами ячейки $a = b = 3.0251 \text{ \AA}$ и $c = 16.094 \text{ \AA}$ [26]. Родственное соединение NaNiO_2 также имеет $O3$ тип упаковки, однако искажения исходной ромбоэдрической ячейки приводят к тому, что данное соединение имеет пространственную группу $C2/m$ параметрами

ячейки $a= 5.33 \text{ \AA}$ $b= 2,86 \text{ \AA}$ и $c= 5,59 \text{ \AA}$ [27]. Несмотря на это, характерный период упаковки в 16 \AA сохраняется даже в искаженной структуре.

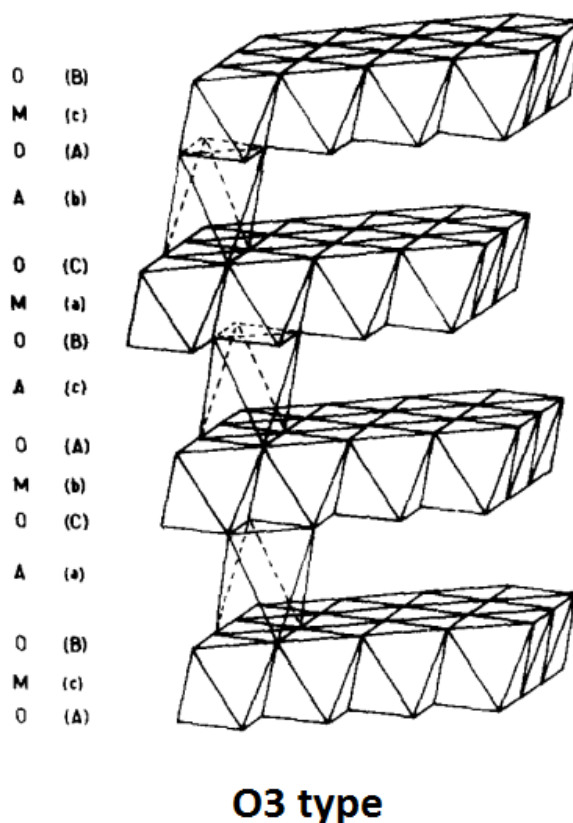


Рис. 1.4. Упаковка типа O3 [21]

Замещение одной трети катионов Ni^{3+} в NaNiO_2 катионами Sb^{5+} оказывает значительное влияние на кристаллическую структуру соединения. В частности, это приводит к сотообразному упорядочению в подсистеме переходных металлов, при котором шесть октаэдров NiO_6 гексагонально уложены вокруг одного октаэдра SbO_6 [28, 29], O3 тип упаковки сохраняется. Степень упорядочения при этом оказывается чувствительной к условиям синтеза. Отклонения от идеальной $\alpha\text{-NaFeO}_2$ структуры, которая в данном случае будет характеризоваться полным разупорядочением катионов никеля и сурьмы в слоях, будет выражаться в малых изменениях позиций и интенсивностей сверхструктурных рефлексов на дифракционных картинах. Дополнительные дифракционные пики, связанные с понижением симметрии, вызванным сотообразным упорядочением катионов переходных металлов, зачастую являются слабоинтенсивными и могут

накладываться на сверхструктурные рефлексы, усложняя при этом определение структуры.

Как показано на рисунке 5 идеальное упорядочение в рамках структуры α - NaFeO_2 ($R\bar{3}m$) может образовывать сверхрешетку, увеличенную в кристаллографической плоскости ab , с параметрами $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ (где a – параметр ячейки α - NaFeO_2), понижая симметрию решетки до тригональной ($P3_1I2$) [30] или c -центрированной моноклинной ($C2/m$) [31]

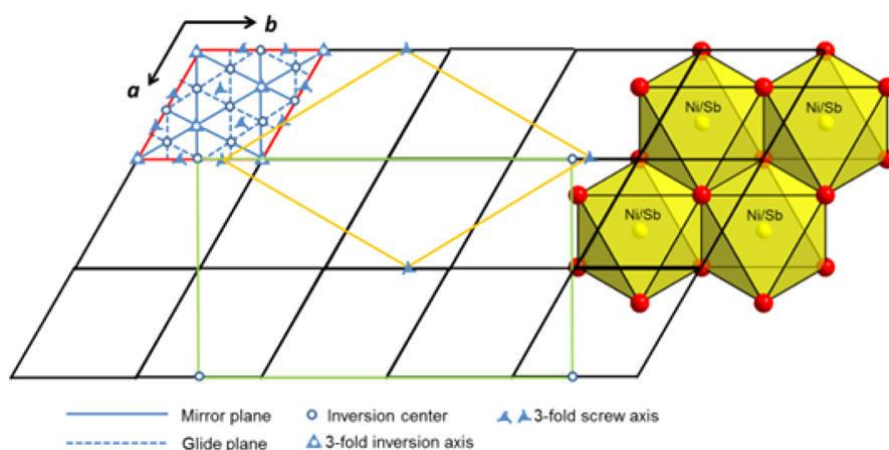


Рис. 1.5. Связь между идеальной решеткой α - NaFeO_2 (красный) и упорядоченными структурами в тригональной пространственной группе $P3_1I2$ (желтый) и моноклинной пространственной группе $C2/m$ (зеленый) [32]

В целом, из литературных данных [33, 34] известно три катионно-упорядоченных варианта сверхструктуры соединений с $O3$ типом упаковки отличающихся схожими картинками рассеяния порошковой рентгеновской дифракции: $P3_1I2$, $C2/m$, $C2/c$ (рис. 6). В связи с этим перед исследователями встает вопрос индцирования порошковых дифрактограмм некоторых представителей оксидов со слоистой сотообразной структурой. Так в работе [22] соединение $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ было проиндцировано авторами пространственной группой $C2/m$, в то время как в работе [10] то же соединение было проиндцировано пространственной группой $P3_1I2$. При этом полнопрофильное уточнение дифракционных картин проиндцированных разными пространственными группами демонстрирует хорошее уточнение в обоих

случаях. Здесь авторы работ встречаются с дилеммой: интуитивно, более симметричный из двух неразличимых вариантов должен казаться более подходящим. Индексирование дифрактограммы в рамках тригональной сингонии, безусловно, является более симметричным, однако, при уточнении кристаллической структуры модель в рамках пространственной группы $C2/m$ использующая семь переменных структурных параметров, в то время как $P3_112$ – пятнадцать, что делает первую более симметричной.

Примерами представителей структурного семейства $\alpha\text{-NaFeO}_2$ являются соединения $\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [35, 10], соединения $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Ag}$) и их твердые растворы $\text{A}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}'_x\text{BiO}_6$ ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$) [13], а также уже упомянутое соединение $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$ [36].

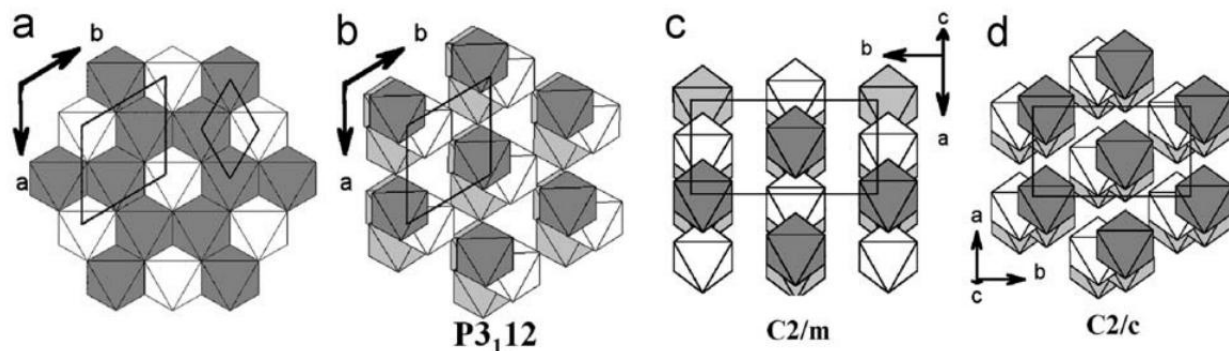


Рис. 1.6. Сравнение сверхрешеток трех типов полученных из идеальной структуры $\alpha\text{-NaFeO}_2$ с общей формулой $\text{A}_3(\text{M}_2\text{X})\text{O}_6$. В градациях серого представлены октаэдры принадлежащие различным M_2XO_6 слоям [10].

Другой характерной особенностью, наблюдаемой на порошковых дифрактограммах представителей рассматриваемого класса соединений, является наличие аномально пологого фона вблизи сверхструктурных рефлексов, указывающего на наличие дефектов упаковки [37, 38]. Возможные варианты упаковок сотовых слоев переходных металлов соединений, описываемых пространственными группами $P3_112$, $C2/m$ и $C2/c$ были предложены Лэнгом еще в 1966 году [39]. На рисунке 7 представлены два различных варианта упаковки слоев с сотовым упорядочением соединения Li_2MnO_3 также относящегося к структурному семейству $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [40].

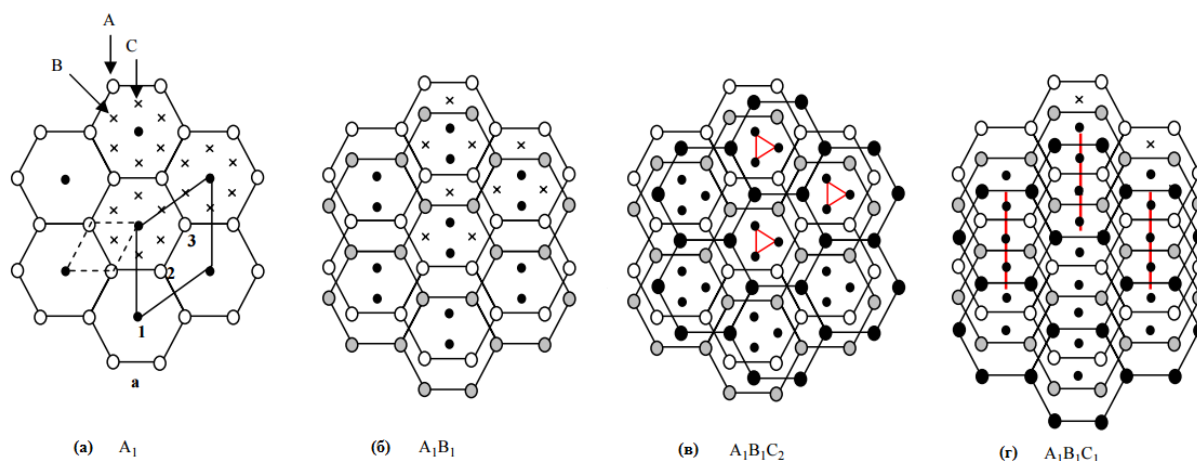


Рис. 1.7. Пример возможных вариантов упаковки сотообразных слоев. а) Первый сотообразный $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ слой A_1 . Ионы Mn и Li обозначены черными и белыми кругами соответственно. Крестами обозначены положения пустот типа В и С в слое ab . Ячейка $\alpha\text{-NaFeO}_2$ обозначена пунктирной линией, увеличенная $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ ячейка обозначена сплошной линией. б) Дополнительный слой, создающий последовательность A_1B_1 (серые и черные круги). в) упаковка $A_1B_1C_2$ ($P3_112$), красные треугольники – поворотная ось третьего порядка. г) упаковка $A_1B_1C_1$ ($C2/m$), красные прямые – плоскости зеркального отражения [40].

В соединении Li_2MnO_3 сотообразно упорядоченные ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) слои, содержащие ионы лития, каждый из которых окружен шестью ионами марганца, укладываются вдоль кристаллографического направления c . При этом формируются структуры с пространственной группой $C2/m$, соответствующую упаковке $A_1B_1C_1$ и $P3_112$, соответствующие упаковке $A_1B_1C_2$. Таким образом, каждый слой обозначается латинскими буквами «А», «В» и «С», указывающими позиции катионов в плотноупакованных слоях. Как уже было сказано, внутрислоево катионное упорядочение приводит к увеличению исходной $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ячейки в плоскости ab , формируя при этом $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ сверхрешетку с тремя атомами, приходящимися на элементарную ячейку. Возникает три возможных варианта двумерных решеток, A_1 , A_2 и A_3 , где подстрочный индекс указывает положение ионов лития в элементарной ячейке. При последовательности слоев A_1B_1 возникает два возможных варианта размещения

третьего слоя, приводящие к одному из двух вариантов упаковки: $A_1B_1C_1$ и $A_1B_1C_2$. Таким образом, упаковка $A_1B_1C_2A_1B_1C_2\dots$ приводит к образованию поворотной оси третьего порядка вдоль кристаллографической оси c , и структуре с пространственной группой $P3_1I2$, в то время как упаковка, в которой участвуют блоки $A_1B_1C_1$, приводит к возникновению плоскости зеркального отражения, а также образованию структуры описываемой пространственной группой $C2/m$. Всего же в рамках $O3$ сотообразно упорядоченной структуры реализуются 27 возможных варианта последовательностей укладки слоев. Среди этих 27 последовательностей 18 являются эквивалентными и могут быть описаны в рамках пространственной группы $P3_1I2$, в то время, как оставшиеся 9 также являются эквивалентными друг другу и описываются пространственной группой $C2/m$.

Однако могут возникать и более сложные схемы упаковок, в которых различные блоки из трех слоев могут сочетаться друг с другом. Например, блок типа $A_1B_1C_2$ может быть скомбинирован с блоком $A_2B_3C_1$, формируя при этом последовательность из шести слоев вида $A_1B_1C_2A_2B_3C_1$. Такая последовательность приводит к структурам, описываемым пространственной группой $C2/c$. Очевидно, что для слоистых структур семейства $\alpha\text{-NaFeO}_2$ может реализовываться большое число вариантов укладки слоев. Разность в энергии между различными вариантами упаковки не может быть большой, так как слои изоструктурны и разделены между собой слоями щелочного металла, поэтому срастания между различными блоками оказываются возможными.

Плотность дефектов упаковки в системах $A_3(M_2X)O_6$ зависит от условий синтеза, однако, даже в самых упорядоченных образцах, по данным высокоразрешающей электронной микроскопии, дефекты упаковки возникают примерно каждые $10\sim 15$ Å вдоль кристаллографического направления c . Стоит отметить, что наличие дефектов упаковки в данных системах сильно усложняет процесс описания кристаллических структур.

1.3 Магнитные свойства и спиновые структуры

Причиной большого разнообразия магнитных свойств, проявляемых слоистыми сотообразными оксидами, является сложный характер обменных взаимодействий, связанный главным образом с их кристаллической структурой. Так, даже небольшое изменение кристаллической структуры, к примеру, изменение укладки слоев, может приводить к радикальным изменениям в магнитных свойствах. Увеличение расстояния между слоями, содержащими магнитные ионы, в свою очередь, приводит к ослаблению межслоевых спиновых взаимодействий, что влечет за собой понижение размерности магнитных подсистем.

Сотообразное внутрислоевое упорядочение магнитных катионов обеспечивает большое количество возможных основных состояний систем. Так известно что, основным состоянием классической Гайзенберговской модели ($S = \infty$) в применении к сотообразной решетке с антиферромагнитным обменным взаимодействием ближайших соседей J_1 будет являться неелевский антиферромагнетик [41]. Однако учет взаимодействия только лишь ближайших соседей оказывается недостаточным для полного описания подобных систем. Необходимо также учитывать квантовые флуктуации, которые являются максимальными для систем с наименьшими S , пониженными размерностями D , а также наименьшими координационными числами. В данном случае сотообразная решетка со значениями спина $S = \frac{1}{2}$ является прекрасным модельным объектом, так как среди двумерных систем ($D = 2$) имеет наименьшее координационное число $z = 3$. Введение фрустрирующих взаимодействий вторых и третьих соседей J_2 и J_3 , а также квантовых поправок, приводит к довольно сложным фазовым диаграммам [42-45]. Так, авторы работы [43] рассмотрели сотообразную двумерную решетку магнитных атомов. Величина обменного взаимодействия ближайших соседей J_1 была приравнена к единице, J_2 и J_3 варьировались в пределах от нуля до единицы. При данном рассмотрении авторы работы получили фазовую диаграмму в координатах J_2 - J_3 , демонстрирующую в зависимости от величин обменного взаимодействия J_2 и J_3 существование пяти магнитных

состояний: неелевского антиферромагнетика двух типов, спирального спинового упорядочения, т.н. “striped” антиферромагнетика и парамагнитного состояния (рис.8).

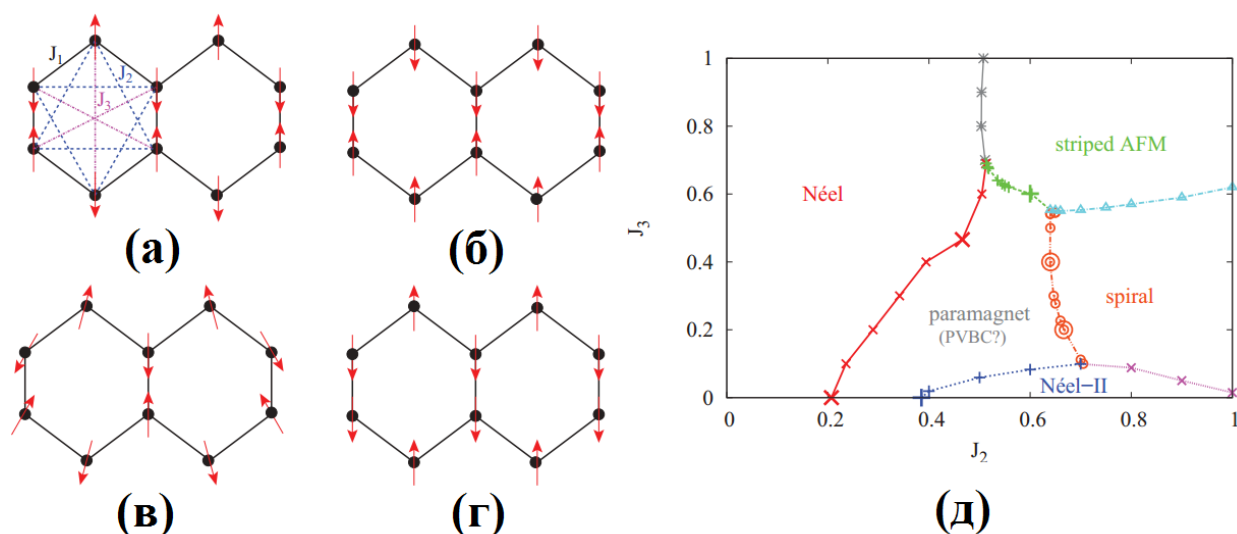


Рис. 1.8. Слева примеры спиновых упорядочений: а) Неелевский антиферромагнетик. Сплошными черными, пунктирными синими, пунктирными сиреневым линиями, обозначено обменное взаимодействие между соседями J_1 , J_2 и J_3 соответственно; б) “striped” антиферромагнетик; в) спиральное спиновое упорядочение; г) неелевский антиферромагнетик второго типа. Справа: д) магнитная фазовая диаграмма [43].

Экспериментально установлена возможность реализации немагнитного основного состояния в сотообразных структурах в присутствии искажений решетки или же фрустраций. Примерами в данном случае будут являться упомянутые выше сотообразные Cu^{2+} оксиды с $O3$ типом упаковки $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$ [13-15, 46]. Данные системы демонстрируют спин-щелевое поведение. В этих системах ян-теллеровский ион Cu^{2+} , искажая свое локальное окружение, влияет на Cu_2SbO_6 плоскость таким образом, что возникает значительная разница между различными Cu-Cu расстояниями. Также в этом случае x^2-y^2 орбиталь является наиболее высокоэнергетической из $3d$ оболочек ионов меди. При этом геометрия кристаллической структуры, а также геометрия электронных оболочек катионов меди приводит к тому, что большинство обменных взаимодействий

между катионами меди становится пренебрежимо малой, что в свою очередь ведет к образованию цепочек Cu-Cu димеров, что и является причиной возникновения щели в спектре возбуждений этих систем. Подобное поведение также демонстрирует родственное соединение Cu_5SbO_6 со делафосситоподобной структурой и $S = 1/2$ [47].

Структурно родственные соединения также могут демонстрировать полное отсутствие магнитного порядка. Так замещение ионов Ni на Mg и Zn в соединении $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ подавляет антиферромагнитный переход даже при относительно малых концентрациях немагнитных ионов [35]. Дальнего магнитного порядка не было обнаружено в соединениях $\text{Na}_3\text{LiFeSbO}_6$, $\text{Na}_4\text{FeSbO}_6$ и $\text{Li}_4\text{MgSbO}_6$, характеризующихся $O3$ типом упаковки, вероятнее всего благодаря сильному беспорядку, а также фрустрациям в этих системах [48, 49]. Теоретически было показано, что при случайном замещении ионов Ir немагнитными ионами в соединениях A_2IrO_3 ($A = \text{Li}, \text{Na}$), которые также имеют слоистое упорядочение катионов, при достаточной концентрации немагнитных ионов подавляется дальний антиферромагнитный порядок, вместо которого реализуется ближний, спин-стекольный [50]. В работе [35] изучается влияние катионного замещения на магнитный порядок в соединениях $\text{Na}_3\text{Cu}_{2-x}\text{M}_x\text{SbO}_6$, где $M = (\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn})$ в диапазоне $x = [2,0]$ с шагом 0.5. Так из измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости для чистого соединения $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ была получена температура антиферромагнитного упорядочения $T_N = 18$ К, а также величина эффективного магнитного момента катиона Ni^{2+} $\mu_{\text{eff}} = 4.45\mu_B$, согласующаяся с теоретическим значением. В составах $\text{Na}_3\text{Cu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SbO}_6$ антиферромагнитное упорядочение сохраняется вплоть до $x = 0.5$, при $x = 0$ дальний магнитный порядок подавляется, реализуется спин-щелевое состояние $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, описанное выше (рис. 9). Значение μ_{eff} спадает линейно с $4.45\mu_B$ до значения в $2.33\mu_B$, соответствующего Cu^{2+} . Аналогичная ситуация возникает в случае катионов Mg и Zn: спин-щелевое состояние подавляется при 25% замещении немагнитными ионами. Разбавление Cu^{2+} в этих системах уменьшает влияние формирования Cu-Cu димеров в слое Cu_2SbO_6 , разрушая спин-щелевое

состояние. Из приведенных выше примеров становится очевидным факт необходимости соблюдения внутрислоевого сотообразного катионно упорядочения для установления дальнего магнитного порядка.

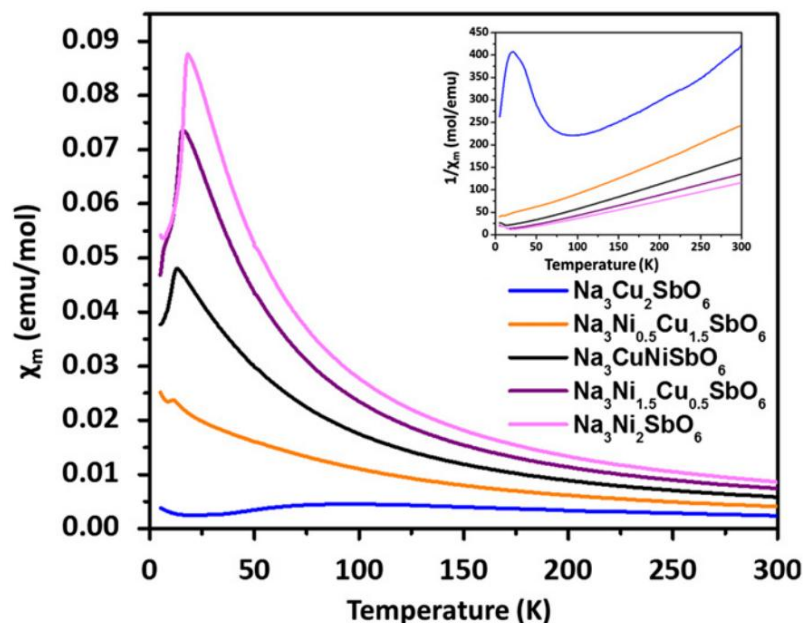


Рис 1.9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для составов $\text{Na}_3\text{Cu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SbO}_6$. На вставке зависимость $1/\chi(T)$ для тех же соединений.

Всего несколько работ посвящено магнитным свойствам теллуридов. Для соединений $P2\text{-Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости [22, 23]. Для чистого соединения $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ было получено значение полного эффективного магнитного момента для иона никеля, которое составило $\mu_{\text{eff}} = 3.48\mu_B$, что несколько выше теоретического значения ($\mu_{\text{theo}} = 2.83\mu_B$ для высокоспиновой конфигурации Ni^{2+}). Аналогичная ситуация возникла и в случае с кобальтовым образцом: $\mu_{\text{eff}} = 5.60\mu_B$ при теоретическом значении $\mu_{\text{theo}} = 3.87\mu_B$ для высокоспинового состояния Co^{2+} . Такое несовпадение может быть вызвано сильным спин-орбитальным взаимодействием, которое будет увеличивать наблюдаемый момент в случае элементов с оболочками, заполненными более, чем наполовину. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для этих материалов имеют характерные максимумы при низких температурах, указывающие на переход

парамагнетик-антиферромагнетик ($T_n = 34$ К для $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $T_n = 26$ К для $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$). Температуры Вейса при этом относительно близки к нулю ($\Theta = -28$ К для $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ и $\Theta = -9,4$ К для $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$), что указывает на наличие в системе как антиферромагнитного, так и слабого ферромагнитного обменного взаимодействия. Замещение ионов Co и Ni в этих системах ионами Zn подавляет магнитное упорядочение. Открытым остается вопрос об истинном квантовом основном состоянии этих систем.

Несколько большее число работ посвящено магнитным свойствам сотообразных оксидов со структурой $O3$ типа. Так в работе [51] обсуждаются соединения $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Cu}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости этих соединений также имеют характерные пики, связанные с антиферромагнитным упорядочением при низких температурах: $T_N = 22,3$ К для никелевого образца, для кобальтового – $18,5$ К. Аппроксимация кюри-вейсовской зависимостью при этом выявляет температуры Вейса разных знаков для этих соединений, $\Theta = -20,5$ К для $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, для $\text{Cu}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ $\Theta = 6,53$ К. Эффективные значения магнитных моментов для ионов никеля и кобальта составили $3,27\mu_B$ и $4,79\mu_B$ соответственно. Такие значения μ_{eff} являются типичными для катионов с $S = 1$ в случае Ni^{2+} и с $S = 3/2$ в случае Co^{2+} . Низкотемпературная дифракция нейтронов показала наличие дополнительных пиков, связанных с магнитной структурой при температуре 4 К в обоих соединениях. Полученные спиновые структуры могут быть представлены как ферромагнитные цепочки, образующие так называемое антиферромагнитное зигзагообразное внутрислойное упорядочение с волновым вектором структуры $\mathbf{k} = (1\ 0\ 0)$ в обоих случаях. Такое спиновое упорядочение имеет сходство с уже известным в другом сотообразном оксиде $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$ с $\mathbf{k} = (1/2\ 0\ 1/2)$ [52]. Внимание привлекает различная ориентация спинов в исследованных соединениях. В то время, как в $\text{Cu}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ магнитные моменты упорядочиваются вдоль кристаллографического направления b , в соединении с никелем, магнитные моменты практически перпендикулярны сотообразным слоям. Этот факт может объяснить различие в знаках температуры Вейса для этих соединений. В

$\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ферромагнитные цепочки, выстроенные практически перпендикулярно плоскости *ab* взаимодействуют антиферромагнитно с цепочками из смежных слоев, в то время, как в $\text{Cu}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ такое взаимодействие слабо или вовсе отсутствует. Поведение, подобное $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ демонстрирует уже описанный выше $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$ [18].

Встречаются работы, посвященные соединениям $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ [22], $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ [13] в которых из макромагнитных измерений установлено, что перечисленные соединения также формируют дальний антиферромагнитный порядок, однако их реальное квантовое основное состояние остается неизвестным и для своего описания требует совместных теоретических и экспериментальных рассмотрений.

1.4 Сведения других авторов об исследуемых в данной работе соединениях.

В литературе не так много источников, посвященных изучению соединений $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$. Исследования, проведенные с этими материалами, носят самый общий характер.

Соединению $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ на данный момент посвящено всего две работы [10, 22]. Авторы данных работ имеют разноречивые мнения касательно кристаллической структуры данного соединения. В работе [22] была предложена структурная модель, базирующаяся на модели соединения $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ [33], описываемая пространственной группой $C2/m$. В свою очередь, авторы статьи [10], базируясь на анализе сверхструктурных пиков, предложили описывать структуру $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ в рамках пространственной группы $P3_1I2$, отмечая при этом, что при наличии дефектов упаковки, выбор сверхструктурной модели слабо влияет на качество уточнения экспериментальных данных. В работе [22] отмечено, что при их возможном наличии в моноклинной симметрии, искажений локального окружения магнитно-активного иона Co^{2+} выявлено не было, все длины связей Co-O лежат в пределах 2.12-2.13 Å.

Также в работе [22] были представлены результаты измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости в поле $H = 1$ Тл, а также

полевая зависимость намагниченности. На температурной зависимости магнитной восприимчивости имеется пик, характерный переходу парамагнетик-антиферромагнетик, температура перехода составляет 4.4 К. Эффективный магнитный момент, приходящийся на ион Co^{2+} составил $5.20 \mu_B$. Близкая к нулю температура Вейса $\Theta = -0.8$ К указывает на деликатный баланс между ферромагнитными и антиферромагнитными обменными взаимодействиями в системе. Анализ полевой зависимости намагниченности показал возможное наличие магнитных флуктуаций при температурах ниже $T \approx 60$ К.

Соединение $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ также является малоизученным объектом. В данном случае, кристаллическая структура также хорошо описывается моделями с пространственными группами $C2/m$ и $P3_1I2$, однако моноклинная модель дает лучшие результаты уточнения[53].

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости указывают на формирование антиферромагнитного упорядочения при низких температурах. Температура Нееля в данном случае $T_N = 15$ К. Для описания магнитной восприимчивости потребовалось введение положительного не зависящего от температуры члена χ_0 , указывающего на преобладание Ван Флекавского парамагнитного вклада над диамагнитным для катиона Ni^{2+} . Температура Вейса для данного соединения составляет 8 К. Эти данные хорошо согласуются с измерениями для близкородственного соединения $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$, демонстрирующего подобное поведение [13]. Данные по полевой зависимости намагниченности указывают на возможное наличие спин-флоп перехода в системе при температуре 2 К [54]. В работе [14] продемонстрировано значительное уменьшение емкости электрохимической ячейки на основе $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ уже после нескольких циклов зарядки-разрядки, основанное на внедрении катионов никеля в литиевые слои во время процесса разрядки.

1.5 Заключение из литературного обзора

Очевидно, что рассмотренное семейство сложных оксидов представляет для исследователей как фундаментальный, так и прикладной интерес. Достаточное внимание было уделено измерению макромагнитных характеристик, а также описанию структуры новых соединений. Стоит, однако, отметить тот факт, что все структурные исследования проводились с использованием приборов среднего разрешения, в большинстве своем лабораторных рентгеновских дифрактометров. Это приводило к тому, что величины длин связей и валентных углов, необходимые для описания тонких фрагментов кристаллической структуры, особенно в пределах сотового слоя, определялись с недостаточной точностью и возможные очень небольшие, но физически значимые отклонения от идеальности сотового гексагона, тонули в экспериментальных погрешностях. А именно эти структурные детали, определяли тонкости строения внешних электронных оболочек магнитных ионов и, в итоге, наблюдаемые магнитные свойства. Вместе с тем, простое применение высокоразрешающих приборов, использующих синхротронное излучение, для решения структурных задач данного класса соединений не будет являться решением этой проблемы из-за наличия в системах, одновременно как легких, так и тяжелых атомов. В данном случае встает очевидный вопрос совместного использования синхротронного и нейтронного излучения для решения структурных задач.

В связи с этим была сформулирована цель настоящей работы: описание тонких деталей кристаллической структуры магнитно-квазидвухмерных соединений $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$. Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Получение экспериментальных порошковых дифрактограмм исследуемых соединений с использованием нейтронного и синхротронного излучений высокого разрешения.
2. Проведение комбинированного уточнения структурных моделей соединений по методу Ритвельда с учетом микроструктурных эффектов и наличия дефектов упаковки слоев.

3. Анализ полученных результатов по структуре фрагментов элементарной ячейки и сопоставление их с магнитными свойствами исследуемых составов.

2. Образец и методики

2.1. Образец

Образцы $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ представляли собой мелкозернистый порошок и были синтезированы на кафедре общей и органической химии Южного федерального университета (Ростов, Россия) по отработанной технологии [10, 53].

2.2. Порошковая нейтронная дифракция

Нейтронно-дифракционные эксперименты проводились на секционном суперпозиционном порошковом дифрактометре SSPD, расположенном на девятом канале реактора ВВР-М (Гатчина, Россия) (рис. 1). Измерения проводятся в суперпозиционном режиме в угловом диапазоне $4^\circ \leq 2\theta \leq 170^\circ$ с шагом сканирования $0,1^\circ$ на монохроматических нейтронах с длиной волны $\lambda=1,7526 \text{ \AA}$. Монохроматизация пучка осуществляется фокусирующим монохроматором на основе семи пластически деформированных германиевых монокристаллов с размерами $12*60*8 \text{ мм}^3$, использующих отражение от плоскости (0 0 4) с углом выхода пучка $2\Theta_M = 105^\circ$. Детекторная система представляет собой четыре секции, использующие независимые шаговые двигатели. Каждая секция содержит 12 ^3He детекторов перед которыми располагаются соллеровские пленочные коллиматоры с поперечным сечением $8*100 \text{ мм}^2$, обеспечивающие горизонтальную расходимость в двенадцать угловых минут. Для определения положения детекторов используется датчик абсолютного отсчета, измеряющий угловое положение первого детектора, остальные детекторы в секции располагаются с интервалом $2,3^\circ$ друг относительно друга. Секции пошагово движутся по полированной платформе вокруг образца, используя механические модули с воздушными подушками. В процессе измерения порошковые образцы помещаются в цилиндрический ванадиевый контейнер диаметром 8 мм.

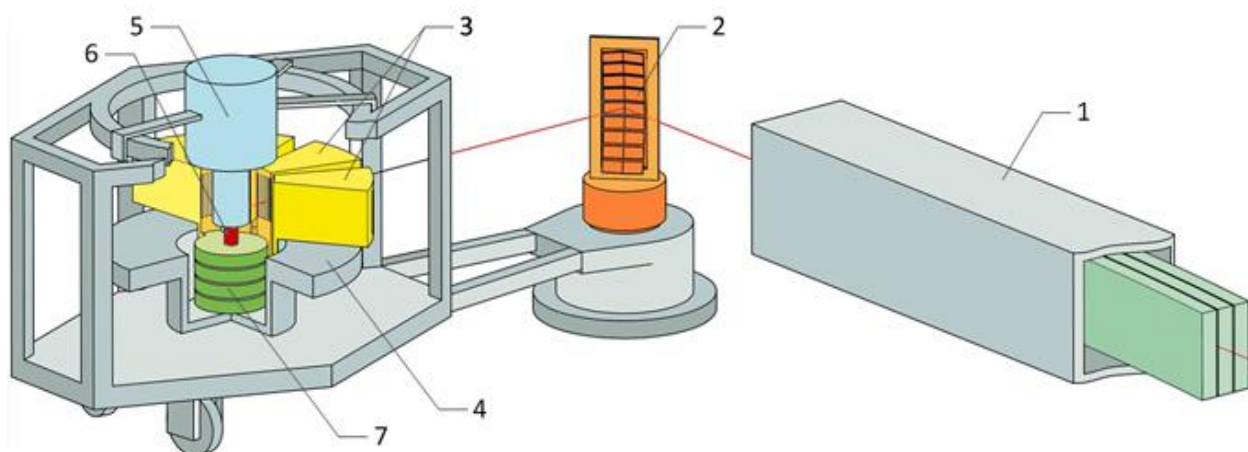


Рис. 1. Секционный суперпозиционный порошковый дифрактометр

1 – нейтронотвод, 2 – монохроматор, 3 – детекторная система; 4 – платформа; 5 – узел образца; 6 – образец, 7 – блок угловых датчиков.

2.3. Порошковая дифракция синхротронного излучения

Эксперименты по дифракции синхротронного излучения проводились на low- β ондуляторной линии ID-31 синхротрона ESRF (Гренобль, Франция). Измерения проводились в угловом диапазоне $0^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$ с шагом сканирования $0,003^\circ$ с монохроматическими рентгеновскими квантами с длиной волны $\lambda=0,4 \text{ \AA}$. Монохроматизация пучка рентгеновских квантов на данной линии осуществляется прорезным монохроматором Si (1 1 1), позволяющий покрыть диапазон энергий от 6 до 80 кэВ. Детекторная система представляет собой группу из 9 детекторов, расположенных через каждые 2° , каждому из которых предшествует кристалл анализатор Si (1 1 1). Анализаторная система [55] расположена на отдельной вращающейся платформе (рис 2.). Так как кристаллы анализаторы отражают падающее на них излучение только под определенным углом, а отражение (1 1 1) от кремниевых кристаллов характеризуется дарвиновским столиком с шириной всего несколько угловых секунд, угловое положение дифрагированных лучей определяется с высокой точностью. Использование подобной анализаторной системы также устраняет влияние различных аббераций. Высокоточная работа механических узлов, хорошая коллимация пучка, а также использование мультианализаторной системы

позволяет добиться инструментального вклада в ширину дифракционных пиков $\text{FWHM} \approx 0.003^\circ$.

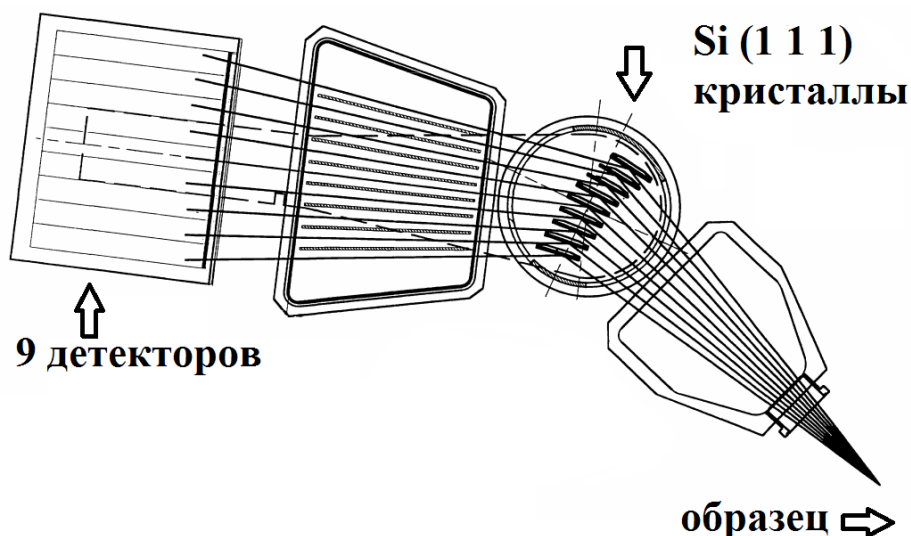


Рис.2. Схематическое изображение детекторной системы дифрактометра ID-31.

Образцы помещались в тонкие кварцевые капилляры диаметром 0.7 мм. Для снижения влияния эффектов преимущественной ориентации, капилляры с образцами вращались во время съемки.

2.4. Обработка данных

Комбинированная обработка порошковых нейтронных и синхротронных дифракционных картин проводилась по методу Ритвельда [56] при помощи программного пакета FullProf suite [57]. Визуализация кристаллических структур и их фрагментов проводилась в программе VESTA [58].

3. Результаты и обсуждения

3.1. Кристаллическая структура $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

Полученные в ходе работы дифракционные картины синхротронного и нейтронного излучения, а также результаты их комбинированного полнопрофильного анализа для соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ представлены на рисунке 1. Дифракционная картина высокоразрешающего рентгеновского излучения обладает рядом особенностей, позволяющих сделать несколько качественных выводов о структуре исследованного образца. Во-первых, наличие сверхструктурных рефлексов в области малых углов указывает на образование сотообразного упорядочения в подрешетке переходных металлов. Во-вторых, аномальный пологий фон является признаком наличия в системе дефектов упаковки. Фрагмент дифрактограммы, содержащий сверхструктурные рефлексy, а также усиленный фоновый сигнал приведен во вставке на рисунке 1. В-третьих, анизотропия формы и ширины дифракционных линий, соответствующих отражениям с различными индексами h, k, l свидетельствует о наличии в образце анизотропного микроструктурного эффекта, который также может являться следствием присутствия дефектов упаковки.

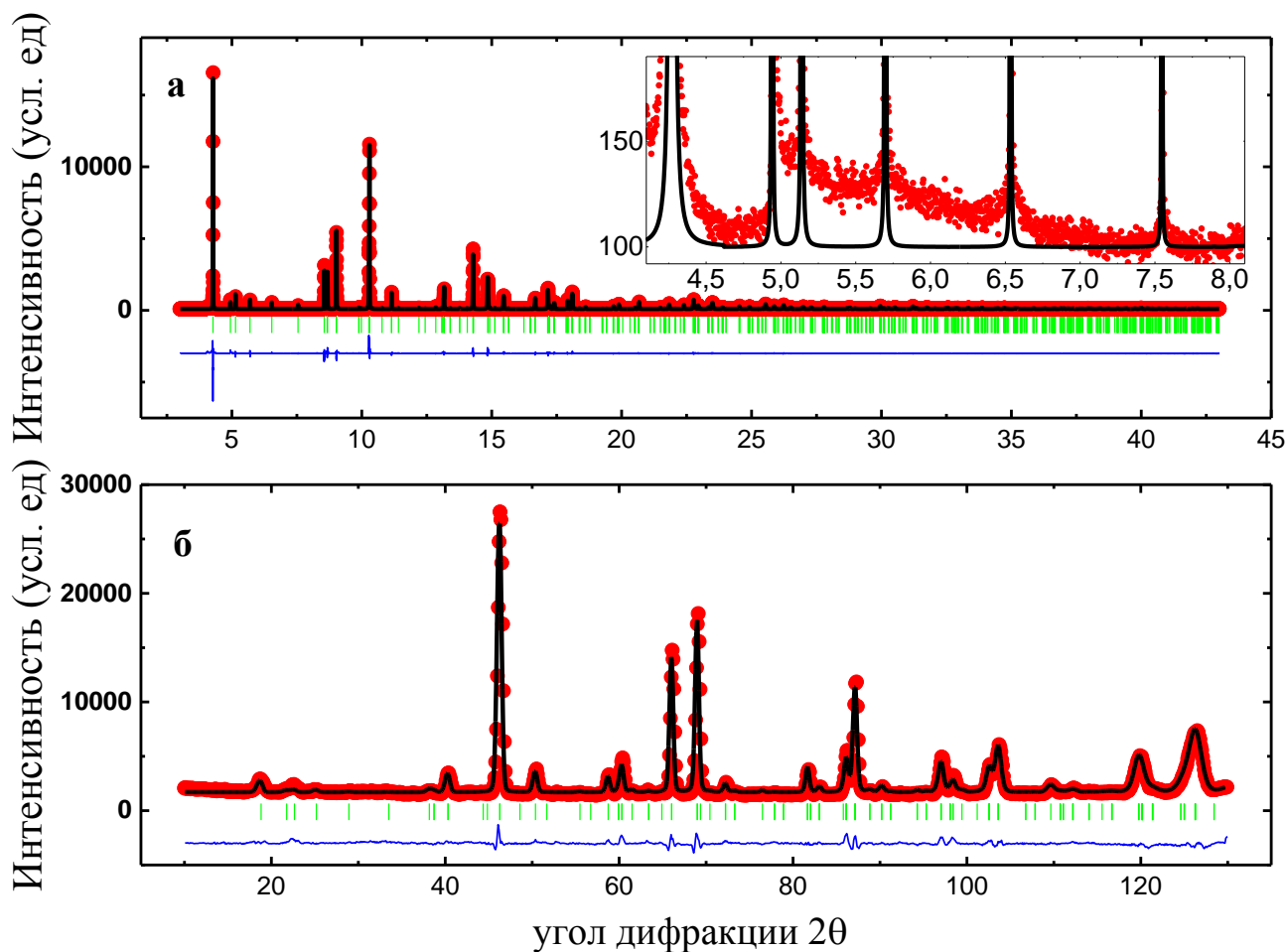


Рис 3.1.. Дифракционные картины соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$: а) синхротронного; б) нейтронного излучения. Черные кресты – экспериментальные точки, красная линия – теоретическая модель, вертикальные зеленые риски – положение брэгговских рефлексов, синяя линия – разностная кривая. На вставке фрагмент дифракционной картины синхротронного излучения в угловом диапазоне 2θ 4° - 8° .

В качестве исходной модели для уточнения структурных параметров соединения была выбрана моноклинная модель, с хорошей точностью описывающая данные нейтронной дифракции, предложенная в работе [10]. В пользу выбора моноклинной модели для описания данного соединения также выступил факт того, что при уточнении структурных в рамках тригональной группы $P3_1I2$, число варьируемых структурных параметров возрастает вдвое относительно моноклинной $C2/m$, при этом показатели качества подгонки в

рамках этих двух моделей являются близкими по своим значениям [22]. Также при уточнении считалось, что атомы одного типа имеют различные тепловые параметры. Структурные параметры, полученные в результате полнопрофильного уточнения, приведены в таблице 1.

Таблица 3.1. Кристаллографические данные для соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

Пространственная группа: $C2/m(\#12)$, $a = 5.36504(4) \text{ \AA}$, $b = 9.27916(7) \text{ \AA}$, $c = 5.65561(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.4991(5)^\circ$, $V_{\text{ячейки}} = 267.005(4) \text{ \AA}^3$						
Атом	Кратность позиции	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$	Заселенность позиции
Co	4g	0	2/3	0	0.334(94)	0.95
Sb	4g	0	2/3	0	0.080(66)	0.05
Sb	2a	0	0	0	0.080(66)	0.92
Co	2a	0	0	0	0.334(94)	0.08
O(1)	8j	0.2711 (14)	0.3404 (06)	0.7954(09)	0.740	1
O(2)	4i	0.2556 (16)	0.5	0.2028 (17)	0.396	1
Na(1)	2d	0	0.5	0.5	0.897	1
Na(2)	4h	0.5	0.3323 (12)	0.5	0.898	1
Факторы невязки	Синхротронная дифрактограмма		$R_p = 6.79 \%$, $R_{wp} = 10.4 \%$, $R_{exp} = 8.42 \%$		Общий χ^2 3.45	
	Нейтронная дифрактограмма		$R_p = 3.70 \%$, $R_{wp} = 4.83 \%$, $R_{exp} = 2.09 \%$			

На дифракционной картине синхротронного излучения было обнаружено появление дополнительного пика с положением $2\theta \approx 4^\circ$, а также появление крыла со стороны малых углов у дифракционного пика, соответствующего отражению (001) на дифракционной картине синхротронного излучения (рисунок 2). Авторы работы [22] наблюдали аналогичное поведение дифракционного профиля для соединения $\text{Na}_{0.8}\text{Co}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$, достаточное время находившегося на открытом воздухе, объясняя этот эффект поглощением образцом влаги из окружающего воздуха. Очевидно, что образование дополнительного пика в меньших углах

свидетельствует об увеличенном параметре гидратированной фазы, и, следовательно, поглощении влаги в межплоскостное пространство.

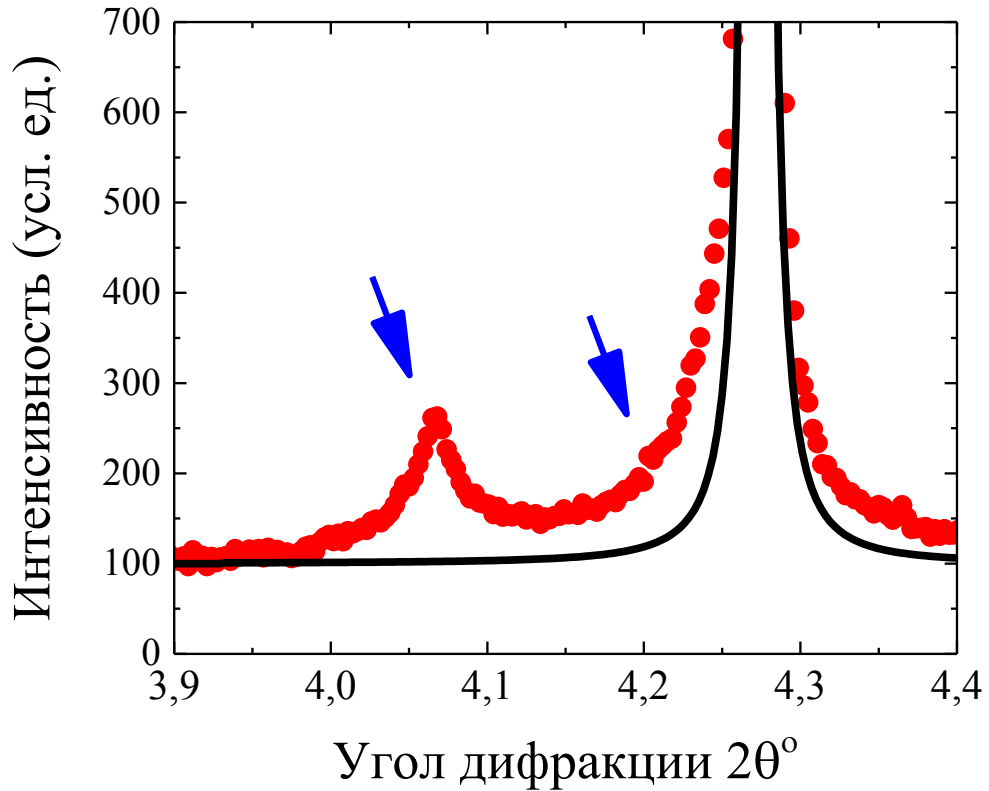


Рисунок 3.2. Фрагмент дифрактограммы $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$. Стрелками отмечены дополнительные рефлексы, связанные с поглощением влаги образцом.

Структура же основной фазы является типичной для катионно-упорядоченных представителей структурного типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и представляет собой слои, сформированные SbO_6 октаэдрами гексагонально окруженные октаэдрами CoO_6 , между которыми располагаются катионы натрия в октаэдрическом окружении (Рисунок 3).

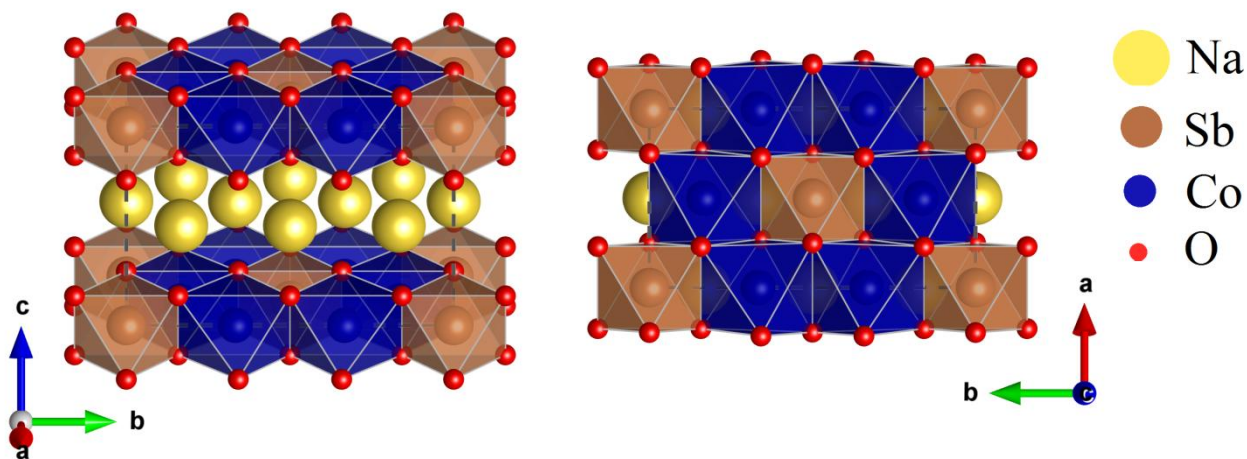


Рис. 3.3. Кристаллическая структура соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

В процессе полнопрофильного уточнения дифракционных картин тепловые параметр атома кобальта принимал резко отрицательные значения, а ошибка определения теплового параметра атома сурьмы превышала непосредственное значение. Также расчетные интенсивности некоторых основных рефлексов была занижена. Это указывало на возможное частичное замещение ионов в системе. Было установлено отсутствие замещения между подсистемой переходных металлов и катионами натрия. Однако, при введении замещения в подсистеме переходных металлов, расчетные интенсивности с хорошей точностью описали экспериментальные данные, а тепловые параметры, при учете того, что атомы кобальта и сурьмы в разных кристаллографических позициях попарно описываются одинаковыми параметрами, приняли адекватные значения. Параметры невязки при этом понижают свои значения. При таком замещении структурная формула соединения не изменяется, то есть, нарушения в стехиометрии нет. Подобное катионное замещение можно трактовать как разупорядочение в подсистеме переходных металлов. Однако из литературных данных известно, что даже незначительное внутрислойное разупорядочение переходных металлов приводит к сильному размытию сверхструктурных рефлексов. Вероятнее всего, подобное замещение связано с наличием в системе дефектов упаковки. Это утверждение подкрепляется вышеупомянутыми фактами: наличием сверхструктурных рефлексов и присутствием в их районе аномального

пологого фона. Таким образом, можно судить о том, что такое замещение эффективно имитирует наличие в системе дефектов упаковки.

Таблица 3.2. Некоторые межатомные расстояния (Å) и углы (°) в $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

Co – O(1)	2.120(8) x2	Co – Co В слое	3.09311(2)		
	2.135(6) x2		3.09636(2)		
Co – O(2)	2.140(5) x2	Co – Co Между слоями	5.35925(3)		
Сумма радиусов	1.98		5.36504(4)		
Sb – O(1)	2.038(6) x4		6.19282(4)		
Сумма радиусов	2.02		6.18604(5)		
Na(1) – O(1)	2.354(5) x2	Co – Co – Co Вслое	120.0704(14)		
Na(1) – O(2)	2.479(11) x4			119.38(20)	
Na(2) – O(1)	2.374(7) x2	Co – O(1) – Co	93.37(15)		
Na(2) – O(2)	2.434(9) x4			Co – O(2) – Co	92.5(3)
Сумма радиусов	2.42				

Приведенные в таблице экспериментальные значения длин связей согласуются с суммами соответствующих ионных радиусов [59]. Важнейшим результатом структурного исследования соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ является обнаружение искажения локального окружения ионов кобальта. Длины Co-O связей, образующих тетрагональную плоскость в CoO_6 октаэдрах увеличены относительно Co-O связей, формирующих с тетрагональным основанием четырехгранные пирамиды. Подобное сжатие кислородных октаэдров должно приводить к расщеплению энергетических уровней магнитного иона Co^{2+} . В системе также обнаружено искажение локального окружения атомов сурьмы. Несмотря на то, что ионы кобальта находятся в общей позиции, такие искажения CoO_6 и SbO_6 октаэдров приводят к нарушению идеальности их укладки, и, как следствие, к незначительным изменениям в гексагональном соттообразном упорядочении. Об этом также свидетельствуют Co – Co – Co углы, отличные в

пределах ошибки от идеального значения в 120° . Отдельного внимания требуют валентные катион - анионные Co – O – Co углы. Полученные в результате полнопрофильного анализа значения этих углов незначительно превышают 90° : 93.37° и 92.5° для O(1) и O(2) соответственно (Рисунок 3). Такое отличие валентных углов от идеального значения обусловлено взаимным катионным расталкиванием. Согласно правилам Гуденафа – Канамори, в случае катион – анионных углов близких к 90° , для ионов с e_g орбиталями заполненными наполовину между магнитными ионами, взаимодействующими через немагнитный ион реализуется слабый ферромагнитный обмен [60, 61]. Эта структурная особенность объясняет результаты измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости, полученные в работе [22]. Несмотря на устанавливающийся при температуре 4 К антиферромагнитный порядок, ферромагнитное суперобменное взаимодействие имеет относительно большой вклад в основное состояние системы, о чем свидетельствует близкая к нулю температура Вейса $\theta_B = -0.8$ К.

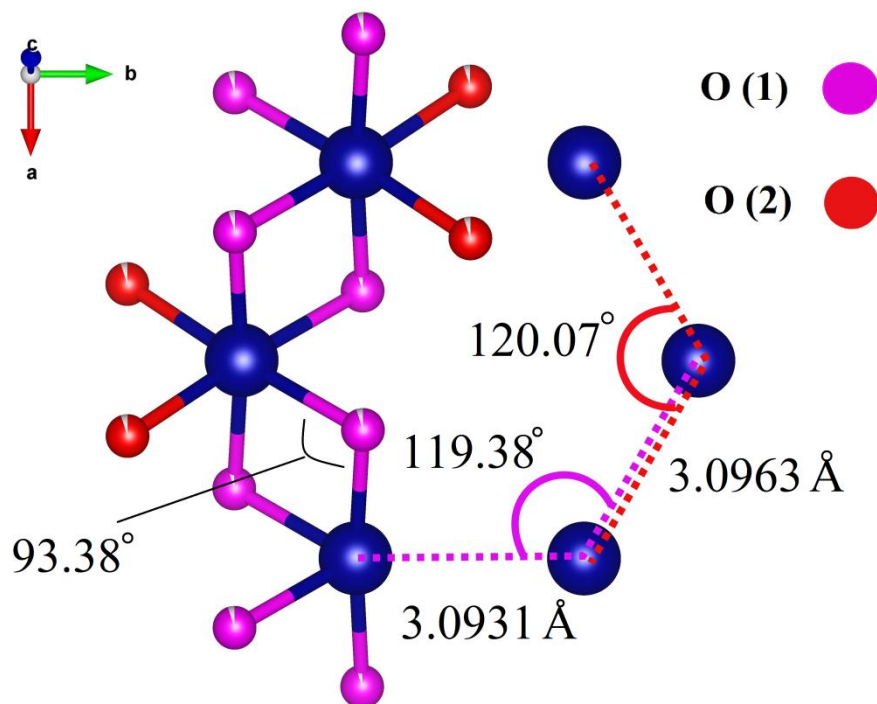


Рис. 3.4. Фрагмент структуры соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

Как было показано в работе [43], тип реализуемого магнитного упорядочения в слоистых сотообразных оксидах зависит от соотношения величин внутрислоевых обменных взаимодействий между магнитными ионами

ближайших трех координационных сфер (J_1 , J_2 , J_3). Величины этих взаимодействий зависят как от ионного состава материала, так и от расстояний между магнитно активными ионами. Межатомные расстояния Co – Co приведены в таблице 2. Из представленных данных видно, что межатомные расстояния для первых, вторых и третьих ближайших соседей попарно слабо различаются между собой, выделенного направления внутри слоя нет. Стоит также отметить, что межслоевое Co – Co расстояние по своей величине сопоставимо с расстояниями между вторыми ближайшими соседями. В связи с этим, стоит ожидать межслоевого обменного взаимодействия J_4 сравнимого по своей величине с J_2 .

3.2. Кристаллическая структура $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$.

На рисунке 4 представлены дифракционные картины синхротронного и нейтронного излучения для соединения $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ и результаты их полнопрофильного уточнения. Дифракционная картина синхротронного излучения для данного соединения обладает теми же характерными особенностями, что и синхротронная дифрактограмма соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$: наличием сверхструктурных рефлексов и пологим аномальным фоном в их районе (вставка на рисунке 4), а также анизотропией формы и ширины дифракционных пиков. Как и в случае $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ эти особенности указывают на сотообразное внутрислоевое упорядочение катионов Li и Ni, наличие в системе дефектов упаковки и анизотропного микроструктурного эффекта, влияющих на дифракционную картину.

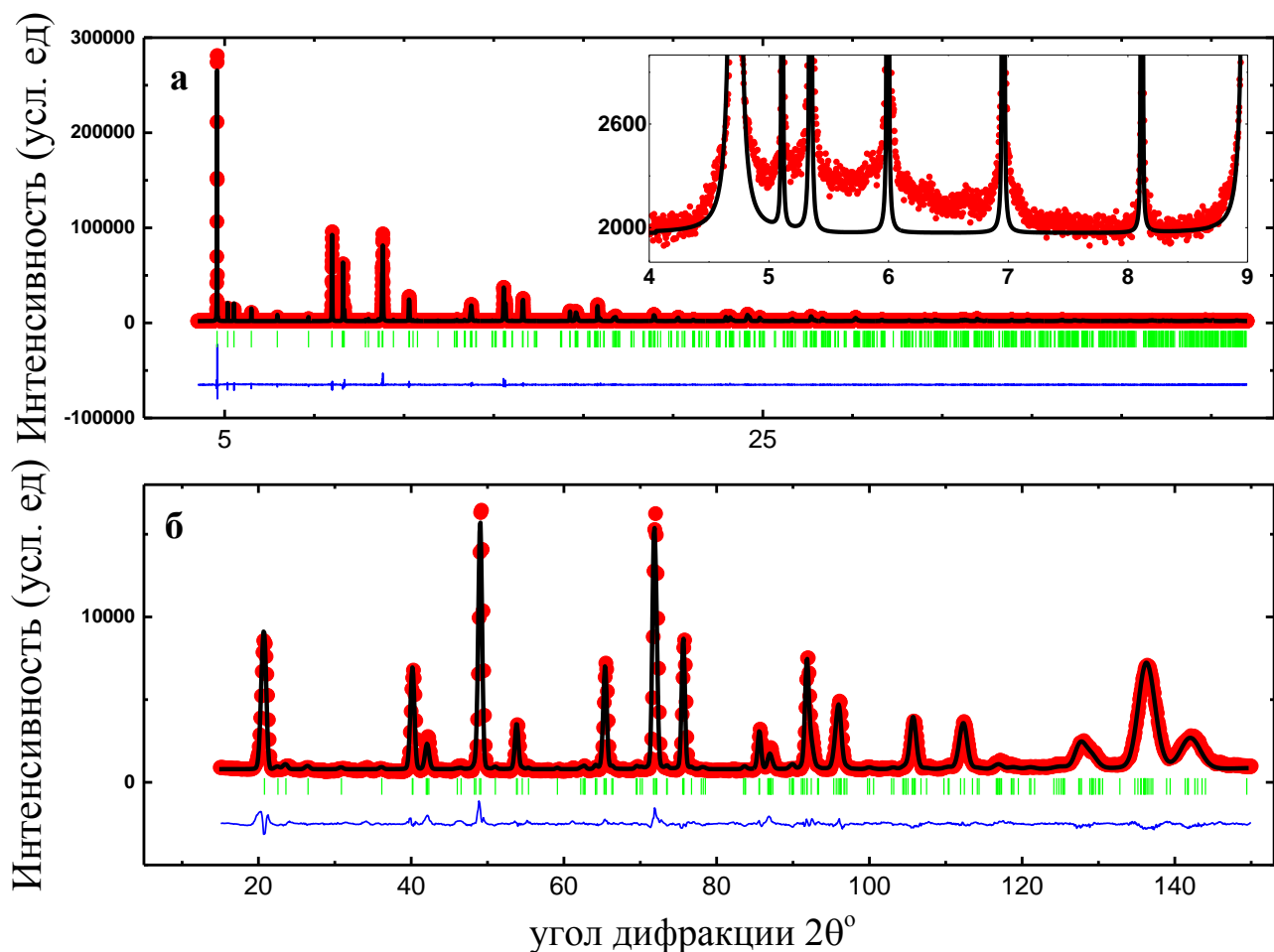


Рис 3.5. Дифракционные картины соединения $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$: а) синхротронного; б) нейтронного излучения. Красные точки – экспериментальные точки, черная линия – теоретическая модель, вертикальные зеленые риски – положение брэгговских рефлексов, синяя линия – разностная кривая. На вставке фрагмент дифракционной картины синхротронного излучения в угловом диапазоне 2θ : 4° - 8° .

Авторы работы [14] наблюдали образование сверхструктуры, однако для уточнения структуры использовали разупорядоченную тригональную модель, описываемую пространственной группой $R\bar{3}m$. В работе [53] авторы сообщают, что оба катионно-упорядоченных варианта структуры дают приемлемые значения длин связей и валентных углов, однако моноклинная модель, описываемая пространственной группой $C2/m$ в результате подгонки предоставляет меньшие по своему значению факторы невязки. В связи с этим, в качестве исходных

параметров для уточнения структуры были взяты структурные данные моноклинной модели, приведенные в работе. Не удалось получить приемлемых структурных параметров при использовании индивидуальных тепловых параметров для каждого отдельного атома, поэтому при уточнении модели тепловые параметры атомов одного сорта считались одинаковыми. Структурные данные, полученные в результате ритвельдовского анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3.3. Кристаллографические данные для соединения $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$.

Пространственная группа: $C2/m(\#12)$, $a = 5.18439(2) \text{ \AA}$, $b = 8.97115(3) \text{ \AA}$, $c = 5.16109(3) \text{ \AA}$, $\beta = 109.7060(3)^\circ$, $V_{\text{ячейки}} = 225.9844(16) \text{ \AA}^3$						
Атом	Кратность позиции	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$	Заселенность позиции
Ni	4g	0	1/3	0	-0.030(22)	0.917
Sb	4g	0	1/3	0	0.290(20)	0.083
Sb	2a	0	0	0	0.290(20)	0.951
Ni	2a	0	0	0	-0.030(22)	0.049
O(1)	4j	0.7411 (11)	0	0.2279 (11)	0.083(21)	1
O(2)	8j	0.2451(8)	0.1667 (5)	0.2301(6)	0.083(21)	1
Li(1)	4h	0	0.156(2)	0.5	0.314(81)	1
Li(2)	2d	0	0.5	0.5	0.314(81)	1
Факторы невязки	Синхротронная дифрактограмма		$R_p = 3.97 \%$, $R_{wp} = 6.21\%$, $R_{\text{exp}} = 1.91 \%$		Общий χ^2 7.95	
	Нейтронная дифрактограмма		$R_p = 4.94 \%$, $R_{wp} = 5.96 \%$, $R_{\text{exp}} = 2.58\%$			

На полученных дифрактограммах $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ не было выявлено появления рефлексов, связанных с образованием дополнительных фаз. Также, в отличие от изоструктурного $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, исследованного в данной работе, для образца $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ не было обнаружено появления дополнительных пиков, связанных с поглощением влаги из окружающего воздуха. При аналогичных условиях

эксперимента это вероятнее всего связано с уменьшенным, относительно соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, параметром ячейки c .

Аналогично $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ кристаллическая структура $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ является катионно-упорядоченным представителем структурного семейства $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и представляет собой чередующиеся слои SbO_6 октаэдров, гексагонально окруженных октаэдрами NiO_6 и слои октаэдров LiO_6 (рисунок 5).

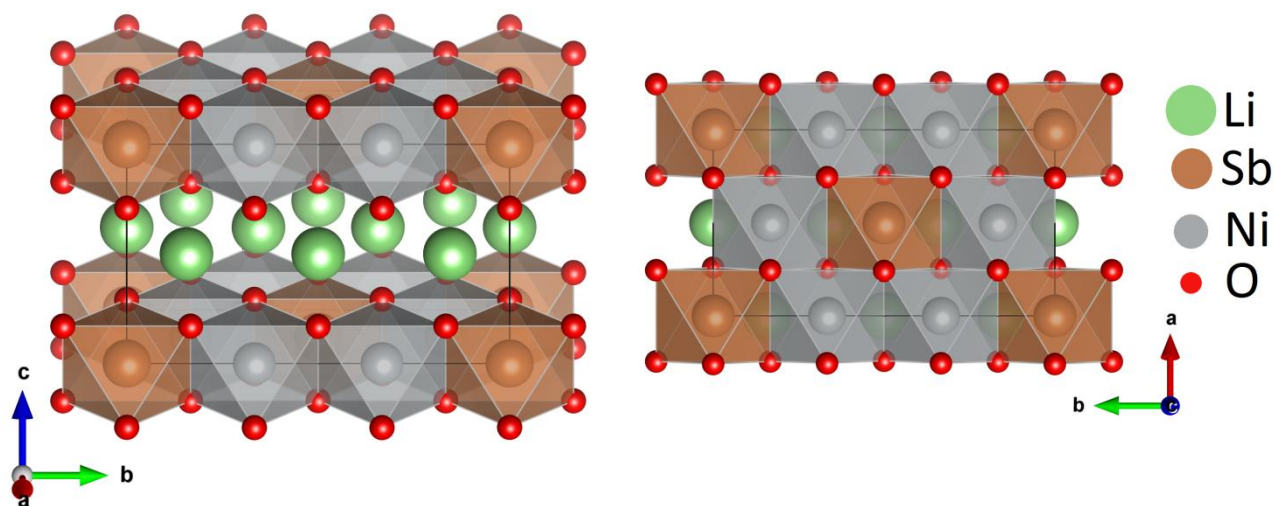


Рис. 3.6. Кристаллическая структура соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

При уточнении структурной модели тепловой параметр атома никеля принимал сильно отрицательное значение. Такое поведение теплового параметра указывает на то, что в кристаллографической позиции 4g может находиться более тяжелый атом, в данном случае атом сурьмы. Частично нивелировать этот эффект удалось благодаря введению в модель замещения ионов никеля ионами сурьмы. При полученных заселенностях позиций состав образца будет иметь следующую формулу: $\text{Li}_3\text{Ni}_{1.88}\text{Sb}_{1.12}\text{O}_6$. Такая формула не обеспечивает электроотрицательности состава, образование дополнительных фаз в таком случае неминуемо. Но, как было сказано выше, дополнительных пиков на дифрактограммах не наблюдалось. Как и в случае с соединением $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, изучаемом в этой работе, такое замещение может быть объяснено с позиции наличия в системе дефектов упаковки, что подтверждается наличием сверхструктурных рефлексов и аномального фона. Однако полностью учесть

присутствие дефектов в системе подобным образом не удалось: тепловые параметры атомов никеля хоть и незначительно, но остались отрицательными. Для полного учета дефектов упаковки необходимо привлечение дополнительных методов, таких как, к примеру, *wholepowderpatternmodeling*.

Также, в отличие от ряда родственных фаз, в исследованном образце $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ не обнаружено взаимозамещения лития с катионами переходных металлов, которое ухудшает электродное поведение таких фаз в литий-ионных аккумуляторах.

В отличие от $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ в соединении $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ не было обнаружено значительных различий в длинах связей Ni – O. Отсутствие локальных искажений NiO_6 октаэдров указывает на вырожденность состояний 3d электронов никеля. Катионы Ni^{2+} в данной системе находятся в высокоспиновом ($S = 1$) состоянии (рисунок 6а). Октаэдры SbO_6 в данной системе также являются идеальными. Отсутствие локальных искажений также не приводит к искажениям в сотовом внутрислоевом катионном упорядочении. Валентные углы Co – Co – Co составляют в пределах ошибки 120° . Углы Co – O – Co также как и в предыдущем рассмотренном соединении слегка увеличены благодаря катион-катионному расталкиванию и составляют довольно близкие значения: $93.85(13)^\circ$ для O(1) и $93.38(18)^\circ$ для O(2). Правила Гуденафа - Канамори в данном случае также указывают на существование слабого ферромагнитного упорядочения внутри сотовых слоев. На рисунке 6б проиллюстрирован фрагмент кристаллической структуры соединения, в таблице 4 представлены характеристические длины связей и валентные углы для $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$.

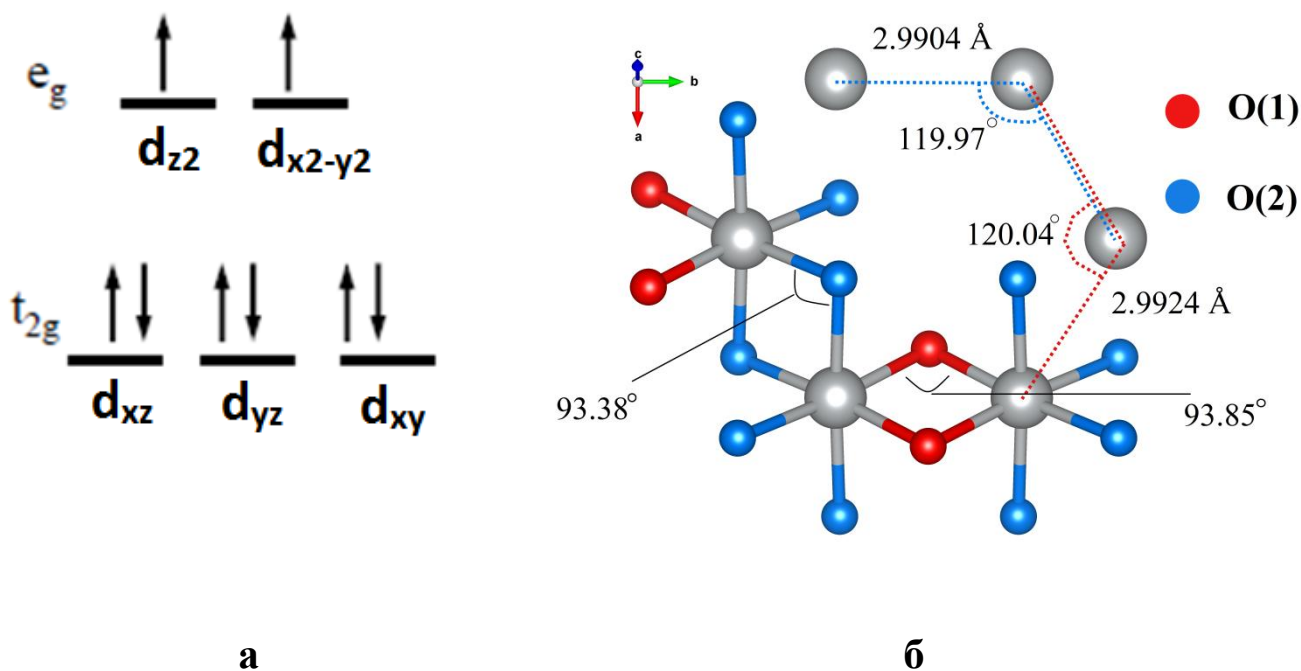


Рис. 3.7. а) электронная конфигурация; б) структурный фрагмент $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$.

С точки зрения межатомных расстояний Co – Co, играющих важную роль в определении величины обменных взаимодействий в системе, соединение $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ также отличается от родственного $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$. Внутрислоевые Co – Co расстояния между тремя ближайшими соседями также попарно равны друг другу, однако замена крупного катиона Na на катион Li, имеющий меньший ионный радиус, и, как следствие, уменьшение параметра решетки c , приводит к тому, что межслоевое Co – Co расстояние становится меньше, чем расстояние между вторыми ближайшими соседями внутри слоя. В данном случае следует ожидать того, что межслоевое обменное взаимодействие, будет иметь достаточно большой вклад в основное состояние системы.

Все вышеуказанные структурные особенности, по-видимому, значительным образом влияют на реализуемое в системе магнитное упорядочение. Приводимые в работе [53] значения температуры Нееля и температуры Вейса, полученные из измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости, сильно отличаются от тех же характеристик, полученных для соединения $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, имеющего локальные разупорядочения. Так, температура Нееля, указывающая на

формирование дальнего антиферромагнитного порядка в системе, составляет $T_N = 15$ К, а температура Вейса является положительной и $\theta_B = 8$ К, указывая на преобладание в системе ферромагнитных взаимодействий.

В целом же, отсутствие в системелокальных искажений кристаллической структуры позволяет соединению $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ быть прекрасным модельным объектом для изучения квазидвумерного магнетизма.

Таблица 3.4. Некоторые межатомные расстояния (Å) и углы (°) $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$.

Ni – O(1)	2.047(3)x2	Ni – Ni	2.992477(8)
Ni – O(2)	2.053(4)x2	В слое	2.990446(10)
	2.060(4) x2		5.180726(14)
Сумма радиусов	1.95		5.184398(18)
Sb – O(1)	2.062(7)x4		5.985044(16)
Sb – O(2)	2.060(4)x2		5.980713(20)
Сумма радиусов	2.02	Ni – Ni	5.16110(3) x6
Li(1) – O(1)	2.112(12) x2	Между слоями	
Li(1) – O(2)	2.181(4) x4	Ni – Ni – Ni	120.0481(7)
Li(2) – O(1)	2.172(7) x2	В слое	119.9770(5)
Li(2) – O(2)	2.164(4) x4	Ni – O(1) – Ni	93.85(13)
Сумма радиусов	2.16	Ni – O(2) – Ni	93.38(18)

3.3 Анализ уширений дифракционных пиков

В ходе ритвельдовского уточнения структурных моделей исследованных соединений было выявлено, что ширины дифракционных пиков значительно превосходят инструментальное разрешение использованных для получения дифрактограмм установок. В связи с этим для описания дифракционного профиля возникла необходимость использования микроструктурных моделей.

Существует несколько способов описания формы дифракционных пиков [62], основанных на подходах, предложенных в статьях [63,64]. Одним из способов для описания формы дифракционных пиков является формализм,

предложенный в работе [65]. В данной статье в качестве профильной функции предлагается использовать функцию псевдо-Войта, являющуюся линейной комбинацией функцией Гаусса и Лоренца. Однако для анализа микроструктурных эффектов необходимо использовать модифицированные выражения для полной ширины на половине высоты (FWHM) дифракционных пиков, которые будут выглядеть следующим образом:

$$H_G = (U + (1 + \xi)^2 D_{ST}^2(\alpha_D)) \tan^2 \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (3.3.1)$$

$$H_L = (X + \xi D_{ST}(\alpha_D)) \tan \theta + \frac{[Y + F(\alpha_z)]}{\cos \theta} \quad (3.3.2)$$

где U , V , W – варьируемые параметры гауссиана, X , Y – параметры функции Лоренца. В данном случае параметры U , α , Хотвечают за величину микронапряжений, а Y , I_G , α_z – за размеры зерна. Функции $D_{ST}(\alpha)$ и $F(\alpha_z)$ могут принимать различный вид, в зависимости от использованной модели. Параметр ξ является параметром смешивания

Как было указано в предыдущих разделах, дифракционные пики на полученных дифрактограммах имеют явную анизотропию ширины и формы. В связи с этим для описания микроструктуры использовались анизотропные модели. Для описания межплоскостных расстояний для выбранного отражения через индексы Миллера h , k , l можно записать выражение

$$1/d^2 = M_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhk + Ehl + Fhk \quad (3.3.3)$$

где A , B , C , D , E , F , G – метрические параметры обратной ячейки [66]. Для удобства параметры $\{A, \dots, F\}$ можно переписать в виде $\{\alpha_i; i = 1, \dots, 6\}$. Параметры α_i имеют гауссово распределение характеризуемое ковариантной матрицей

$$C_{ij} = \langle (\alpha_i - \langle a_i \rangle)(\alpha_j - \langle a_j \rangle) \rangle = \sigma^2(\alpha_i) \quad (3.3.4)$$

Дисперсия величины M_{hkl} линейна относительно α_i и может быть записана следующим образом:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} \quad (3.3.5)$$

Отметим, что $\partial M / \partial \alpha_1 = h^2$, $\partial M / \partial \alpha_6 = hkl$ и т.д.. Таким образом (3.3.5) может быть переписана в виде

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (3.3.6)$$

где S_{HKL} определено для $H + K + L = 4/\pm$. В самом общем (триклинном) случае имеется пятнадцать независимых S_{HKL} параметров [67]. В программе FullProf анизотропное уширение брегговских дается следующим выражением:

$$D_{ST} = 10^{-8} 8 \ln 2 \left(\frac{180}{\pi} \right)^2 \frac{\sigma^2(M_{hkl})}{M_{hkl}^2} \quad (3.3.7)$$

В случае моноклинной сингонии метрики $D = F = 0$ и разрешенными остаются девять независимых параметров, которые уточнялись в процессе полнопрофильного анализа. При анализе анизотропная модель уширений использовалась как для нейтронных так и для синхротронных картин дифракции, однако для анализа уширений использовались синхротронные данные, так как установка ID-31 обладает значительно лучшим разрешением, нежели нейтронный дифрактометр SSPD. Полученные параметры представлены в таблице 5.

Таблица 3.5. Микроструктурные параметры моноклинной модели исследуемых образцов.

	S_{400}	S_{040}	S_{004}	S_{220}	S_{202}
$\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$	0.2711(133)	0.0375(12)	0.1731(53)	0.0757(138)	0.1330(233)
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	0.4940(80)	0.0200(6)	1.0383(82)	0.3896(84)	0.5389(011)
	S_{002}	S_{121}	S_{301}	S_{103}	ξ
$\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$	-0.0287(93)	-0.0134(13)	-0.1844(32)	0.2536(26)	0.3160(97)
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	0.3741(220)	0.9058(88)	0.6751(022)	-0.0565(035)	0.2923(33)

На рисунке 7 представлены угловые зависимости полученных значений FWHM для исследуемых соединений. Из графиков видно, что все значения FWHM являются разрешимыми для дифрактометра ID-31. Из приведенных графиков также видно, что значения величины FWHM для образца $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ значительно превышают значения FWHM для $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

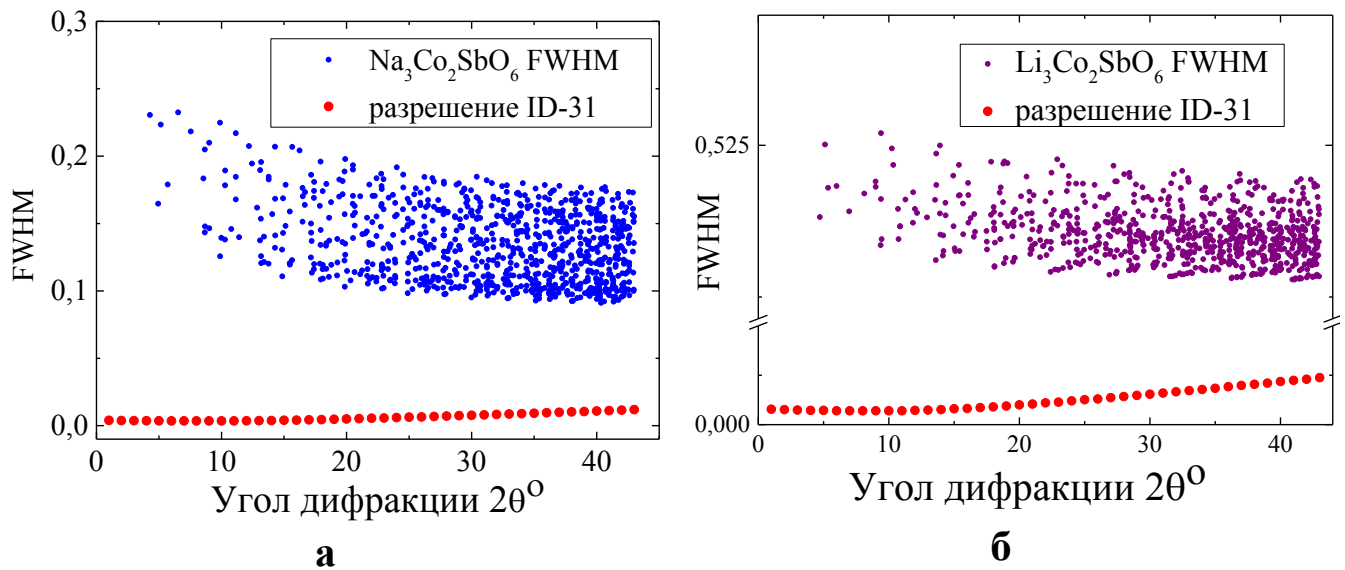


Рисунок 3.8. а) угловая зависимость значения FWHM для $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ б) угловая зависимость значения FWHM для $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

Гораздо более информативной величиной при оценке микронапряжений является интегральная ширина дифракционных пиков. На рисунке 3.8 приведены зависимости интегральной ширины дифракционных пиков от величины вектора

обратной решетки. Из представленных графиков очевидно, что полученные значения интегральных интенсивностей не ложатся на одну прямую, а значит, микроструктурный эффект действительно является анизотропным. Также, видно, что максимальное значение интегральной интенсивности брэгговских пиков для $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ больше, нежели для $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$. Данный факт говорит о том, что исследованный образец $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ подвержен большему влиянию микроструктурного эффекта.

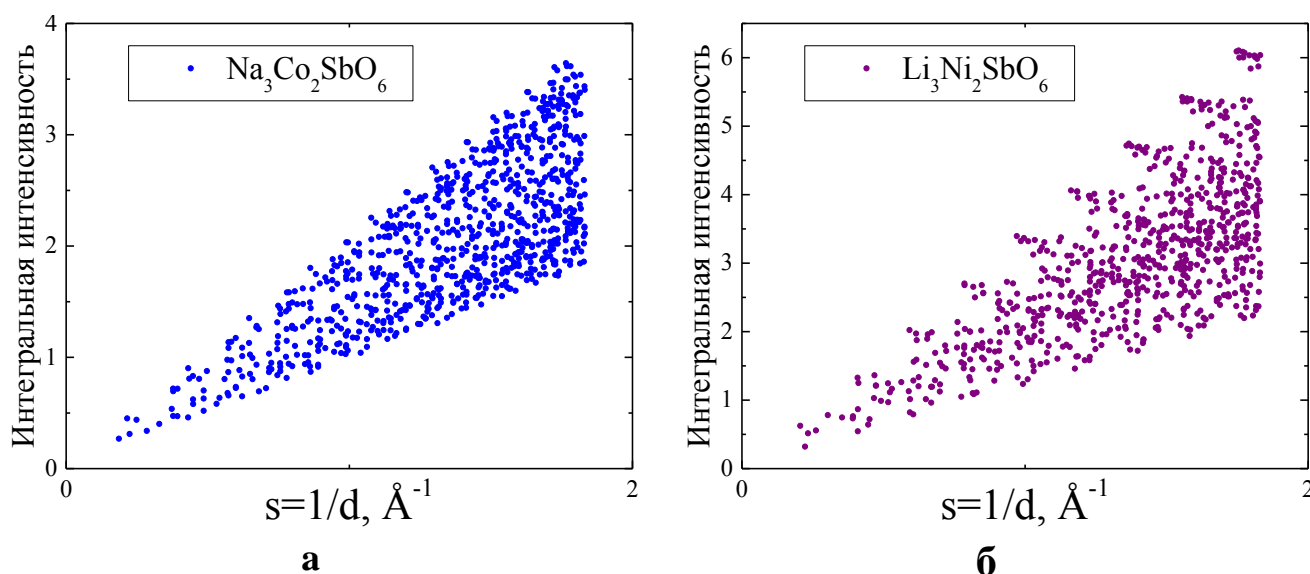


Рисунок 3.9. а) зависимости интегральной ширины дифракционных пиков от величины вектора обратной решетки для $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ б) зависимости интегральной ширины дифракционных пиков от величины вектора обратной решетки для $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

На основании полученных результатов был проведен анализ распределения микронапряжений в исследованных образцах. Средние значения максимальных напряжений составили 7.5381(1.6116)% для $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и 11.0869(2.7213)% для $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, в скобках приведены значения анизотропии величин. Необходимо отметить, что микронапряжения в исследованных образцах достигают больших значений в кристаллографических направлениях с ненулевыми значениями индекса l и малыми относительно индексами h и k . Это позволяет связать наблюдаемые микронапряжения с дефектами упаковки. Очевидно, что в образце $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ концентрация дефектов упаковки выше, чем в образце $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

3.4 Выводы

1. Проведены дифракционные исследования соединений $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ с использованием высокоразрешающих нейтронного и синхротронного излучений. Методом полнопрофильного анализа проведено комбинированное уточнение структурных моделей исследованных соединений.
2. Дано полное описание кристаллической структуры и ее тонких особенностей исследованных соединений.
3. По данным высокоразрешающей дифракции синхротронного излучения установлено наличие анизотропного микроструктурного эффекта, связанного с наличием дефектов упаковки в исследованных образцах.

4. Список использованной литературы

1. Bednorz J. G., Müller K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba—La—Cu—O system //Ten Years of Superconductivity: 1980–1990. – Springer Netherlands, 1986. – С. 267-271.
2. Takagi H. et al. High- T_c Superconductivity of La-Ba-Cu Oxides. II.—Specification of the Superconducting Phase //Japanese journal of applied physics. – 1987. – Т. 26. – №. 2A. – С. L123.
3. Chmaissem O. et al. Neutron powder diffraction study at room temperature and at 10 K of the crystal structure of the 133 K superconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ //Physica C: Superconductivity. – 1993. – Т. 217. – №. 3. – С. 265-272. Jin S. et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films //Science. – 1994. – Т. 264. – №. 5157. – С. 413-415.
4. McCormack M. et al. Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films //Applied physics letters. – 1994. – Т. 64. – №. 22. – С. 3045-3047.
5. Nguyen T. N., Zur Loye H. C. A Family of One-Dimensional Oxides: $\text{Sr}_3\text{Ml}_2\text{O}_6$ (M= Ni, Cu, Zn): Structure and Magnetic Properties //Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – Т. 117. – №. 2. – С. 300-308.
6. Isobe M., Ueda Y. Magnetic Susceptibility of Quasi-One-Dimensional Compound $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ —Possible Spin-Peierls Compound with High Critical Temperature of 34 K— //Journal of the Physical Society of Japan. – 1996. – Т. 65. – №. 5. – С. 1178-1181.
7. Zheludev A. et al. Magnetic excitations and soft-mode transition in the quasi-one-dimensional mixed-spin antiferromagnet $\text{Pr}_2\text{BaNiO}_5$ //Physical Review B. – 1996. – Т. 54. – №. 9. – С. 6437.
8. Regnault L. P., Rossat-Mignod J. Phase Transitions in Quasi Two-Dimensional Planar Magnets //Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds. – Springer Netherlands, 1990. – С. 271-321.
9. Evstigneeva M. A. et al. A new family of fast sodium ion conductors: $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ (M= Ni, Co, Zn, Mg) //Chemistry of Materials. – 2011. – Т. 23. – №. 5. – С. 1174-1181.

10. Politaev V. V. et al. Mixed oxides of sodium, antimony (5+) and divalent metals (Ni, Co, Zn or Mg) //Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – T. 183. – №. 3. – C. 684-691.
11. Nalbandyan V. B., Petrenko A. A., Evstigneeva M. A. Heterovalent substitutions in $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ family: Crystal structure, fast sodium ion conduction and phase transition of $\text{Na}_2\text{LiFeTeO}_6$ //Solid State Ionics. – 2013. – T. 233. – C. 7-11.
12. Yuan D. et al. A Honeycomb-Layered $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$: A High-Rate and Cycle-Stable Cathode for Sodium-Ion Batteries //Advanced Materials. – 2014. – T. 26. – №. 36. – C. 6301-6306.
13. Berthelot R. et al. New Layered Compounds with Honeycomb Ordering: $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$, $\text{Li}_3\text{NiM}'\text{BiO}_6$ ($\text{M}' = \text{Mg, Cu, Zn}$), and the Delafossite $\text{Ag}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$ //Inorganic chemistry. – 2012. – T. 51. – №. 9. – C. 5377-5385.
14. Ma X. et al. Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{LiNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_2$ //Journal of Power Sources. – 2007. – T. 173. – №. 1. – C. 550-555.
15. Schmitt M. et al. Microscopic magnetic modeling for the $S = 1/2$ alternating-chain compounds $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ and $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$ //Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 17. – C. 174403.
16. Miura Y. et al. Spin-gap behavior of distorted honeycomb lattice system $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – T. 310. – №. 2. – C. e389-e391.
17. Kuo C. N., Jian T. S., Lue C. S. Characterization of the spin gap nature in $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ using ^{23}Na NMR //Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – T. 531. – C. 1-4.
18. Seibel E. M. et al. Structure and Magnetic Properties of the α - NaFeO_2 -Type Honeycomb Compound $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$ //Inorganic chemistry. – 2013. – T. 52. – №. 23. – C. 13605-13611.
19. Greaves C., Katib S. M. A. The structural chemistry of $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{MO}_6$ ($\text{M} = \text{Sb, Bi}$) and related phases //Materials research bulletin. – 1990. – T. 25. – №. 9. – C. 1175-1182.

20. Braconnier J. J. et al. Comportement électrochimique des phases $\text{Na}_x \text{CoO}_2$ //Materials Research Bulletin. – 1980. – T. 15. – №. 12. – C. 1797-1804.
21. Delmas C., Fouassier C., Hagemuller P. Structural classification and properties of the layered oxides //Physica B+ C. – 1980. – T. 99. – №. 1. – C. 81-85.
22. Viciu L. et al. Structure and basic magnetic properties of the honeycomb lattice compounds $\text{Na}_2 \text{Co}_2 \text{TeO}_6$ and $\text{Na}_3 \text{Co}_2 \text{SbO}_6$ //Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – T. 180. – №. 3. – C. 1060-1067.
23. Berthelot R. et al. Studies on solid solutions based on layered honeycomb-ordered phases $\text{P2-Na}_2 \text{M}_2 \text{TeO}_6$ (M= Co, Ni, Zn) //Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – T. 196. – C. 225-231.
24. Evstigneeva M. A. et al. A new family of fast sodium ion conductors: $\text{Na}_2 \text{M}_2 \text{TeO}_6$ (M= Ni, Co, Zn, Mg) //Chemistry of Materials. – 2011. – T. 23. – №. 5. – C. 1174-1181.
25. Yabuuchi N., Yoshida H., Komaba S. Crystal structures and electrode performance of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ for rechargeable sodium batteries //Electrochemistry. – 2012. – T. 80. – №. 10. – C. 716-719.
26. McQueen T. et al. Magnetic structure and properties of the $S=5/2$ triangular antiferromagnet $\alpha\text{-NaFeO}_2$ //Physical Review B. – 2007. – T. 76. – №. 2. – C. 024420.
27. Dyer L. D., Borie Jr B. S., Smith G. P. Alkali metal-nickel oxides of the type MNiO_2 //Journal of the American Chemical Society. – 1954. – T. 76. – №. 6. – C. 1499-1503.
28. Ma X. et al. Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{LiNi}_{2/3} \text{Sb}_{1/3} \text{O}_2$ //Journal of Power Sources. – 2007. – T. 173. – №. 1. – C. 550-555.
29. Yuan D. et al. A Honeycomb-Layered $\text{Na}_3 \text{Ni}_2 \text{SbO}_6$: A High-Rate and Cycle-Stable Cathode for Sodium-Ion Batteries //Advanced Materials. – 2014. – T. 26. – №. 36. – C. 6301-6306.
30. Politaev V. V., Nalbandyan V. B. Subsolidus phase relations, crystal chemistry and cation-transport properties of sodium iron antimony oxides //Solid State Sciences. – 2009. – T. 11. – №. 1. – C. 144-150.

31. Strobel P., Lambert-Andron B. Crystallographic and magnetic structure of Li_2MnO_3 //Journal of Solid State Chemistry. – 1988. – T. 75. – №. 1. – C. 90-98.
32. Ma J. et al. Ordered and disordered polymorphs of $\text{Na}(\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_2$: honeycomb-ordered cathodes for Na-ion batteries //Chemistry of Materials. – 2015. – T. 27. – №. 7. – C. 2387-2399.
33. Smirnova O. A. et al. Subsolidus phase relations in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{Sb}_2\text{O}_3$ system and crystal structure of new sodium copper antimonate $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ //Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – T. 178. – №. 4. – C. 1165-1170.
34. Nalbandyan V. B. Six NaCl-type trigonal superstructures based on sodium titanates //RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY C/C OF ZHURNAL NEORGANICHESKOI KHIMII. – 2000. – T. 45. – №. 11. – C. 1652-1658.
35. Schmidt W. et al. Solid solution studies of layered honeycomb-ordered phases $\text{O}_3-\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) //Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – T. 201. – C. 178-185.
36. Xu J. et al. Synthesis, structure, and magnetic properties of the layered copper (II) oxide $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$ //Inorganic chemistry. – 2005. – T. 44. – №. 14. – C. 5042-5046.
37. Trömel M., Hauck J. Über Fehlordnung in Gittern vom Li_2SnO_3 -Typ und die Tieftemperaturform dieser Verbindung //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1970. – T. 373. – №. 1. – C. 8-14.
38. Paulsen J. M., Donaberger R. A., Dahn J. R. Layered T₂-, O₆-, O₂-, and P₂-Type $\text{A}_{2/3}[\text{M}'_{2+}{}_{1/3}\text{M}''_{4+}{}_{2/3}]\text{O}_2$ Bronzes, $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Mg}$; $\text{M}'' = \text{Mn}, \text{Ti}$ //Chemistry of materials. – 2000. – T. 12. – №. 8. – C. 2257-2267.
39. Lang G. Strukturvergleiche an ternären und quarternären oxiden //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1966. – T. 348. – №. 5-6. – C. 246-256.
40. Bréger J. et al. High-resolution X-ray diffraction, DIFFaX, NMR and first principles study of disorder in the $\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ solid solution //Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – T. 178. – №. 9. – C. 2575-2585.
41. Mulder A. et al. Spiral order by disorder and lattice nematic order in a frustrated Heisenberg antiferromagnet on the honeycomb lattice //Physical Review B. – 2010. – T. 81. – №. 21. – C. 214419.

42. Farnell D. J. J. et al. Frustrated Heisenberg antiferromagnet on the honeycomb lattice: A candidate for deconfined quantum criticality //Physical Review B. – 2011. – T. 84. – №. 1. – C. 012403.
43. Li P. H. Y. et al. Phase diagram of a frustrated Heisenberg antiferromagnet on the honeycomb lattice: The J_1 - J_2 - J_3 model //Physical Review B. – 2012. – T. 86. – №. 14. – C. 144404.
44. Bishop R. F., Li P. H. Y., Campbell C. E. Valence-bond crystalline order in the $s=1/2$ J_1 - J_2 model on the honeycomb lattice //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – T. 25. – №. 30. – C. 306002.
45. Li P. H. Y., Bishop R. F., Campbell C. E. Phase diagram of a frustrated spin-1 J_1 - J_2 X - X - Z model on the honeycomb lattice //Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 22. – C. 220408.
46. Miura Y. et al. Magnetic Excitations of Spin-Gap System $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ with Distorted Honeycomb Structure //Journal of the Physical Society of Japan. – 2008. – T. 77. – №. 10. – C. 104709.
47. Climent-Pascual E. et al. Spin $1/2$ Delafossite Honeycomb Compound Cu_5SbO_6 //Inorganic chemistry. – 2011. – T. 51. – №. 1. – C. 557-565.
48. Schmidt W. et al. Synthesis and characterization of $\text{O}_3\text{-Na}_3\text{LiFeSbO}_6$: A new honeycomb ordered layered oxide //Materials Research Bulletin. – 2014. – T. 50. – C. 292-296.
49. Bhardwaj N., Gupta A., Uma S. Evidence of cationic mixing and ordering in the honeycomb layer of Li_4MSbO_6 (M (iii)= Cr, Mn, Al, Ga)(SG $C2/c$) oxides //Dalton Transactions. – 2014. – T. 43. – №. 31. – C. 12050-12057.
50. Andrade E. C., Vojta M. Magnetism in spin models for depleted honeycomb-lattice iridates: Spin-glass order towards percolation //Physical Review B. – 2014. – T. 90. – №. 20. – C. 205112.
51. Roudebush J. H. et al. Structure and Magnetic Properties of $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ and $\text{Cu}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ Delafossites with honeycomb lattices //Inorganic chemistry. – 2013. – T. 52. – №. 10. – C. 6083-6095.

52. Regnault L. P., Rossat-Mignod J. Phase Transitions in Quasi Two-Dimensional Planar Magnets //Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds. – Springer Netherlands, 1990. – C. 271-321.
53. Zvereva E. A. et al. Monoclinic honeycomb-layered compound $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$: preparation, crystal structure and magnetic properties //Dalton Transactions. – 2012. – T. 41. – №. 2. – C. 572-580.
54. Kudryashov V. Y. et al. Spin dynamics and magnetic phase transitions in monoclinic honeycomb-layered antimonates $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ (A= Li, Na) //БКК 22.334 А 19 The administration of School. – 2013. – C. 34.
55. Hodeau J. L. et al. Nine-crystal multianalyzer stage for high-resolution powder diffraction between 6 keV and 40 keV //SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation. – International Society for Optics and Photonics, 1998. – C. 353-361.
56. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures //Journal of applied Crystallography. – 1969. – T. 2. – №. 2. – C. 65-71.
57. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. Computer program FULLPROF //LLB-LCSIM, May. – 2003.
58. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data //Journal of Applied Crystallography. – 2011. – T. 44. – №. 6. – C. 1272-1276.
59. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides //Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. – 1976. – T. 32. – №. 5. – C. 751-767.
60. Goodenough J. B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M (II)] MnO_3 //Physical Review. – 1955. – T. 100. – №. 2. – C. 564.
61. Kanamori J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1959. – T. 10. – №. 2. – C. 87-98.
62. Young R. A., Wiles D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements //Journal of Applied Crystallography. – 1982. – T. 15. – №. 4. – C. 430-438.

63. Caglioti G., Paoletti A., Ricci F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction //Nuclear Instruments. – 1958. – T. 3. – №. 4. – C. 223-228.
64. Hewat A. W. Design for a conventional high-resolution neutron powder diffractometer //Nuclear Instruments and Methods. – 1975. – T. 127. – №. 3. – C. 361-370.
65. Thompson P., Cox D. E., Hastings J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃ //Journal of Applied Crystallography. – 1987. – T. 20. – №. 2. – C. 79-83.
66. Rodriguez-Carvajal J., Fernandez-Diaz M. T., Martinez J. L. Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La₂NiO₄ //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1991. – T. 3. – №. 19. – C. 3215.
67. Stephens P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction //Journal of Applied Crystallography. – 1999. – T. 32. – №. 2. – C. 281-289.