

# Эффекты структурного разупорядочения в окисных манганитах и титанатах лития

© Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, Д.Г. Келлерман\*, В.С. Горшков\*\*

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

\* Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

\*\* ООО „Элиот“,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: chukalkin@imp.uran.ru

Нейтрон-дифракционным, рентгенодифракционным и магнитным методами изучены структура и магнитное состояние стехиометрического манганита лития  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , манганитов и титанатов с избытком лития  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  как в исходном (после синтеза) состоянии, так и после облучения флюенсом быстрых ( $E_{\text{эф}} \geq 1 \text{ MeV}$ ) нейтронов  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ . Установлено, что облучение приводит к заметному перераспределению катионов марганца, титана и лития по неэквивалентным тетраэдрическим ( $8a$ )- и октаэдрическим ( $16d$ )-позициям шпинельной решетки. Такое структурное разупорядочение приводит к радикальному изменению физических свойств исследуемых объектов. Разрушается зарядовое упорядочение, существующее в исходном образце  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Возникает сильное межподрешеточное косвенное обменное взаимодействие  $\text{Mn}(8a)\text{--O--Mn}(16d)$ . Как следствие, при разупорядочении происходят магнитные превращения антиферромагнетик–ферримагнетик ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) и парамагнетик–ферримагнетик ( $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ).

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394, шифр „Импульс“), при частичной поддержке программ фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 33 УрО РАН), Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ (проект № 21 УрО РАН), госконтракта № 02.518.11.7026 и проекта РФФИ № 07.02.00020а.

## 1. Введение

Соединения шпинельного типа с общей химической формулой  $\text{LiMe}_2\text{O}_4$  ( $Me$  —  $3d$ -переходный металл) активно исследуются в последние 15–20 лет, поскольку являются перспективными катодными материалами для перезаряжаемых батарей (см., например, обзор [1]). Электрохимические и физические характеристики этих соединений, важные для практического применения, сильно зависят от состава и распределения различных катионов по неэквивалентным позициям шпинельной решетки [1,2]. Распределение катионов (в основном ионов лития  $\text{Li}^+$ ) в определенных пределах можно изменять путем электрохимической интеркаляции или высокотемпературной обработки [3,4]. Между тем существует эффективный метод радикального изменения катионного распределения в окисных шпинелях при неизменном химическом составе — облучение быстрыми нейтронами [5]. В области развития каскадов атом-атомных столкновений, вызванных первично выбитым быстрым нейтроном атомом, реализуются экстремальные условия — локализация в микроскопических объемах кристалла значительной по атомным масштабам энергии, короткое время существования возбужденной микрообласти ( $10^{-11}$ – $10^{-10}$  s). Воздействие совокупности таких факторов приводит к тому, что в результате облучения могут реализоваться термодинамически неравновесные структурные состояния, которые, как правило, трудно получить другими методами [5]. Цель настоящей ра-

боты — попытаться изменить распределение катионов путем облучения и проследить за соответствующими изменениями физических свойств исследуемых окисных манганитов и титанатов лития.

## 2. Образцы и методика

Для исследований были синтезированы стехиометрический манганит лития  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , манганиты и титанаты с избытком лития  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ . Синтез  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  проведен в две стадии: в вакууме в течение 10 h и на воздухе в течение 10 h при  $700^\circ\text{C}$ . Исходными реактивами служили карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , оксид марганца III  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и оксид марганца IV  $\text{MnO}_2$ . Синтез  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  осуществлен из оксида марганца  $\text{MnO}_2$  и гидроксида лития  $\text{LiOH}$  в токе кислорода при  $450^\circ\text{C}$  в течение 120 h, а синтез  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  — из диоксида титана  $\text{TiO}_2$  и карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при температуре  $850^\circ\text{C}$  в течение 50 h. Все синтезированные образцы были однофазными в пределах экспериментальной точности ( $\sim 1\%$ ) и обладали структурой кубической шпинели (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ). Для получения разупорядоченного состояния образцы облучали флюенсом быстрых ( $E_{\text{эф}} \geq 1 \text{ MeV}$ ) нейтронов  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  при температуре не выше 340 K в герметичных алюминиевых ампулах в водной полости исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М. При таком флюенсе, как показывает опыт [5], практически весь объем облучаемого

Структурные и магнитные характеристики исследуемых манганитов и титанатов до и после облучения: периоды кристаллической решетки  $a$ , координатные параметры ионов кислорода в  $(32e)$ -позициях  $x_{(32e)}$ , магнитное состояние ( $P$  — парамагнетик,  $AF$  — антиферромагнетик,  $Fi$  — ферримагнетик),  $T_N$  — температура Нееля,  $T_C$  — температура Кюри

Номинальный состав	Состояние	Структурные параметры				Магнитное состояние
		$a, \text{Å}$	$x_{(32e)}$	Распределение катионов по позициям		
				( $8a$ )-позиции	( $16d$ )-позиции	
$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$	Исходный	8.3547(1)	0.2624(1)	$\text{Li}_{1.00(3)}$	$\text{Ti}_{0.40(5)}\text{Ti}_{1.60(5)}$	—
	Облученный	8.3557(1)	0.2607(2)	$\text{Li}_{0.68(4)}\text{Ti}_{0.32(4)}$	$\text{Li}_{0.72(5)}\text{Ti}_{1.28(5)}$	—
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Исходный	8.2422(3)	0.2626(3)	$\text{Li}_{1.00(3)}$	$\text{Mn}_{2.00(3)}$	$AF (T_N = 65 \text{ K [11]})$
	Облученный	8.2114(3)	0.2630(1)	$\text{Li}_{0.67(3)}\text{Mn}_{0.33(3)}$	$\text{Li}_{0.33(3)}\text{Mn}_{1.67(3)}$	$Fi (T_C = 79 \text{ K})$
$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	Исходный	8.1610(5)	0.2624(1)	$\text{Li}_{1.00(3)}$	$\text{Li}_{0.33(3)}\text{Mn}_{1.67(3)}$	$P$
	Облученный	8.2023(6)	0.2609(2)	$\text{Li}_{0.72(3)}\text{Mn}_{0.28(5)}$	$\text{Li}_{0.61(4)}\text{Mn}_{1.39(4)}$	$Fi (T_C = 66 \text{ K})$

образца подвергнут воздействию каскадов атом-атомных смещений. Исследование структуры и магнитных характеристик проводилось примерно через полгода после облучения. Дифракционные исследования образцов до и после облучения были выполнены на нейтронном дифрактометре Д2 (длина волны  $\lambda = 1.805 \text{ Å}$ ) исследовательского ядерного реактора ИВВ-2М (г. Заречный) в интервале температур 4.2–295 К и на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 при комнатной температуре с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Уточнение структурных параметров (координаты ионов, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций ионами, периоды решетки и др.) выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы „Fullprof“ [6]. Магнитные характеристики образцов измерялись на вибрационном магнитометре в интервале температур 5–295 К и магнитных полях до 20 кОе.

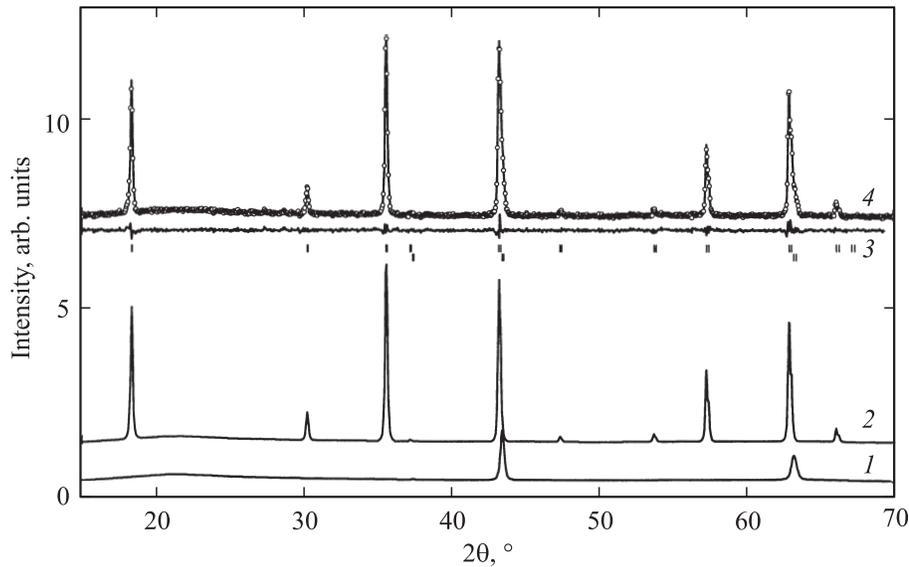
### 3. Результаты и их обсуждение

В таблице приведены основные параметры структуры и магнитные характеристики образцов до и после облучения. Из нее видно, что в исходном структурном состоянии исследуемых соединений катионы марганца (титана) локализованы исключительно в октаэдрических ( $16d$ )-позициях, а катионы  $\text{Li}^+$  — в тетраэдрических ( $8a$ )-позициях кристаллической решетки шпинели. В соединениях с избытком лития катионы  $\text{Li}^+$  частично занимают и ( $16d$ )-позиции. Иногда предполагают (например, в [8]), что в таких соединениях ионы лития частично локализованы и в октаэдрических ( $16c$ )-позициях пространственной группы  $Fd\bar{3}m$ , не занятых в структуре шпинели. Согласно нашим дифракционным данным, катионы  $\text{Li}^+$  в ( $16c$ )-позициях отсутствуют в пределах экспериментальной точности ( $\sim 0.03$ ).

Облучение приводит к заметному перераспределению катионов по неэквивалентным позициям в кристаллической решетке исследуемых образцов. Как видно из таблицы, в результате облучения  $\sim 20$ – $30\%$  катионов марганца (титана) перемещается в нетипичные для них ( $8a$ )-позиции в структуре шпинели, а соответствующее

количество катионов лития — в ( $16d$ )-позиции. При этом периоды кристаллической кубической решетки  $a$  и координаты ионов кислорода  $x_{(32e)}$  претерпевают относительно небольшие изменения (см. таблицу). Исследования показали, что облученные образцы  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  наряду с кубической шпинельной фазой содержат и другие фазы. На рис. 1 в качестве примера приведена рентгенограмма облученного  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ . Количественный анализ показывает, что в образце содержится 34(7)% кубической фазы ( $a = 4.1604(4) \text{ Å}$ ), обладающей структурой типа  $\text{NaCl}$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). В нашем случае катионы титана преимущественно локализованы в октаэдрических ( $4a$ )-позициях, а элементарная ячейка содержит значительное число структурных вакансий. Возникновение подобных структур наблюдали в шпинели  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  при электрохимической интеркаляции [3] и нагреве до высоких температур [4]. Отметим, что превращение структуры шпинели в структуру типа  $\text{NaCa}$  мы наблюдали ранее при облучении хромовых шпинелей  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [9]. Анализ [9] показал, что при облучении катионы  $\text{Cr}^{3+}$ , обладающие ярко выраженной склонностью к локализации в октаэдрических позициях [10], статистически перераспределяются исключительно по октаэдрическим позициям, как типичным для них ( $16d$ ), так и не занятым в структуре шпинели ( $16c$ ). Одновременно происходит статистическое перераспределение  $\text{Mg}^{2+}$  (или  $\text{Cu}^{2+}$ ) по октаэдрическим ( $16d$ ) и тетраэдрическим ( $8a$ ) позициям, а также по не занятым в структуре шпинели ( $8b$ ) и ( $48f$ ) позициям. Этот процесс и приводит к изменению характера симметрии кристалла [9].

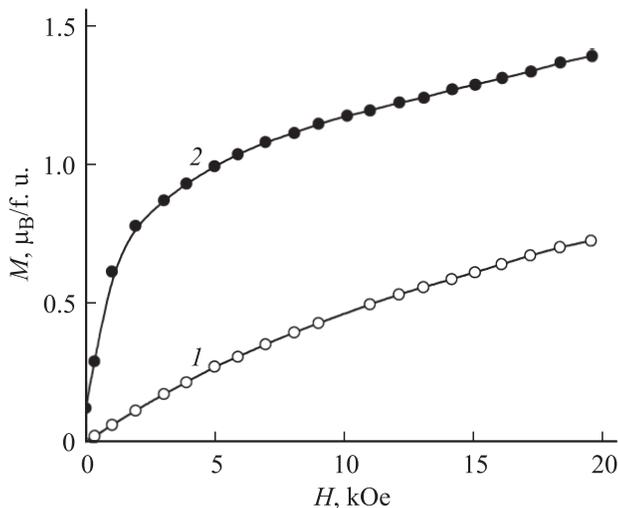
В облученном  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  наряду с кубической фазой содержится и тетрагональная фаза (пространственная группа  $I41/amd$ ,  $a = 5.754(1) \text{ Å}$ ,  $c = 9.461 \text{ Å}$ ). Ее доля, согласно рентгенодифракционным данным, составляет 25(4)%, а в соответствии с нейтрондифракционными данными — 7(1)%. Так как рентгеновское  $\text{CuK}\alpha$ -излучение проникает неглубоко от поверхности образца (несколько микрон), а нейтроны проходят в его объем, изложенный факт заставляет предположить,



**Рис. 1.** Рентгенодифракционная картина для облученного  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  и ее составляющие. 1 — фаза со структурой типа NaCl (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) (расчет), 2 — фаза со структурой шпинели (расчет), 3 — разность расчетной и экспериментальной кривых для суммарной интенсивности, 4 — суммарная интенсивность (точки — эксперимент, сплошная линия — расчет), вертикальные штрихи — угловые положения рефлексов. Кривые произвольно сдвинуты по вертикали относительно друг друга для наглядности.

что образование тетрагональной фазы происходит преимущественно на поверхности порошинок образца.

Известно [7], что в исходном литиевом манганите  $\text{Li}^+[\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$  при температуре вблизи комнатной возникает зарядовое упорядочение ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  с волновым вектором структуры  $(1/3, 1/3, 0)$ , сопровождающееся ее орторомбическими искажениями. В данном случае зарядовое упорядочение является ответственным за возникновение дальнего антиферромагнитного порядка, который возникает при охлаждении образца ниже 65 К [11], так как снимает вырождение спин-системы, характерное для кубических шпинелей,



**Рис. 2.** Изотермы ( $T = 5\text{ K}$ ) намагничивания образцов  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ . 1 — исходный, 2 — облученный.

содержащих магнитные ионы только в октаэдрической подрешетке. Наши исследования показали,<sup>1</sup> что в кубической шпинельной фазе облученного  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  какие-либо признаки зарядового упорядочения отсутствуют даже при 4.2 К.

В результате перераспределения катионов в облученных манганитах возникает сильное межподрешеточное косвенное обменное взаимодействие  $\text{Mn}(8a)\text{--O--Mn}(16d)$ . Как следствие, при разупорядочении происходят магнитные превращения антиферромагнетик–ферримагнетик ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) и парамагнетик–ферримагнетик ( $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ) (см. таблицу). На рис. 2 в качестве примера приведены низкотемпературные кривые намагничивания исходного и облученного  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ . Ряд экспериментальных фактов (отсутствие магнитного насыщения в больших магнитных полях, заниженные значения результирующих магнитных моментов по сравнению с расчетом для коллинеарных спиновых конфигураций при данном распределении катионов) указывает на то, что реализующиеся ферримагнитные упорядочения являются неколлинеарными в результате конкуренции меж- и внутримолекулярных обменных взаимодействий. Отсутствие каких-либо когерентных эффектов на нейтронограммах облученных манганитов при 4.2 К, указывающих на упорядоченное расположение поперечных компонентов спинов, позволяет полагать, что отклонения от коллинеарной магнитной структуры носят характер локальных спиновых отклонений (так называемый кантинг).

<sup>1</sup> Подробные результаты этих исследований будут опубликованы позднее.

## Список литературы

- [1] Д.Г. Келлерман, В.С. Горшков. *Электрохимия* **37**, 1413 (2001).
- [2] M.M. Thackeray, M.F. Mansuetto, D.W. Dees, D.R. Vissers. *Mater. Res. Bull.* **31**, 133 (1996).
- [3] S. Scharner, W. Wepner, P. Schmid-Beurmann. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 857 (1999).
- [4] И.А. Леонидов, О.Н. Леонидов, Л.А. Переляева, Р.Ф. Самигуллина, С.А. Ковязина, М.В. Патракеев. *ФТТ* **45**, 2183 (2003).
- [5] Б.Н. Гощицкий, А.Н. Мень, И.А. Сеницкий, Ю.Г. Чукалкин. Структура и магнитные свойства окисных магнетиков, облученных быстрыми нейтронами. Наука, М. (1986). 176 с.
- [6] <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>.
- [7] J. Rodriguez-Carvajal, G. Rouse, S. Masquelier, M. Hervieu. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4660 (1998).
- [8] T. Takada, H. Hayakawa, E. Akida, F. Izumi, B.S. Chakoumakos. *J. Power Sources* **68**, 613 (1997).
- [9] Yu.G. Chukalkin, V.V. Petrov, V.R. Shtirts, B.N. Goshchitskii. *Phys. Status Solidi A* **92**, 347 (1985).
- [10] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Мир, М. (1976). Т. 1. 353 с.
- [11] I. Tomeno, Yu. Kasuya, Y. Tsunoda. *Phys. Rev. B* **64**, 094 422 (2001).