

Образование кластеров в $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$

© Д.Г. Келлерман, Е.В. Шалаева, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 2 декабря 2003 г.)

С помощью магнитных измерений и электронной дифракции установлено микронеоднородное строение кубического твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$, связанное с образованием суперпарамагнитных кластеров. Электронная дифракция на образцах $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ выявила диффузное рассеяние, характерное для ближнего порядка типа замещения в упорядочивающихся твердых растворах с базисной структурой $B1$. Показано, что ближний порядок связан с ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктурой типа LiNiO_2 , т.е. с перераспределением атомов лития и никеля в чередующихся плоскостях типа $(111)_{B1}$, и реализуется в областях с повышенным содержанием никеля по сравнению со средним макроскопическим составом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 03-03-32031а и 04-03-32198а).

Соединения AMO_2 (A — щелочной, M — переходный металл) рассматриваются в качестве эффективных катодных материалов для химических источников тока [1]. Емкость литий-ионных батарей чувствительна не только к составу, но и к структуре материала. Это стимулировало исследования микронеоднородного строения таких соединений [2–4] и, в частности, LiNiO_2 , в структуре которого обнаружены области с ближним порядком (кластеры) [5]. Гексагональная (ромбоэдрическая) структура LiNiO_2 имеет пространственную группу $R\bar{3}m$ и является производной от структуры типа $B1$ (NaCl): ее можно представить как результат упорядочения ионов щелочного и переходного металлов в чередующихся плоскостях $(111)_{B1}$. Нарушение правильного строения сводится к появлению в литиевых слоях ионов Ni , вокруг которых формируются кластеризованные области с ближним порядком. Именно их наличием объясняют необычные магнитные свойства никелита лития LiNiO_2 [6,7].

Степень структурного порядка в LiNiO_2 зависит от условий синтеза [8,9] и легирования. В этом отношении интересна система $\text{LiNiO}_2\text{—LiFeO}_2$ [10–12], поскольку в отличие от LiNiO_2 феррит лития $\alpha\text{-LiNiO}_2$ имеет кубическую структуру $B1$, а это один из редких случаев, когда два разных катиона занимают одни и те же позиции. В [11] показано, что в этой системе существуют два ограниченных твердых раствора. Твердые растворы $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ с $0 \leq x \leq 0.22$ изоструктурны гексагональному LiNiO_2 , и степень их упорядочения уменьшается по мере замещения никеля железом, а в интервале концентраций $0.42 \leq x \leq 1$ образуются кубические твердые растворы. Промежуточная область двухфазна. Для гексагональных твердых растворов характерен переход в магнитоупорядоченную фазу. Наличие магнитного упорядочения свидетельствует о частичном катионном разупорядочении, т.е. о присутствии некоторого количества ионов переходного металла в литиевых слоях [10].

В кубических твердых растворах $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x \geq 0.42$) упорядочения щелочного и переходного металлов, аналогичного наблюдаемому в LiNiO_2 , не происходит. Но при $T < 200$ К в образцах фиксируются

элементы ближнего магнитного порядка [12], который может быть обусловлен частичной агрегацией ионов Ni .

В связи с этим целью настоящей работы является доказательство существования магнитных кластеров в кубическом твердом растворе $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, а также обнаружение методом электронной дифракции связанного с ними структурного ближнего порядка. В качестве объекта исследования выбран твердый раствор $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ с содержанием никеля, близким к максимальному, когда сохраняется кубическая структура. В этом твердом растворе магнитные и дифракционные эффекты должны быть наиболее заметны.

1. Образцы и методика эксперимента

Твердый раствор $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ синтезировался твердофазным методом [11] из оксидов NiO , Fe_2O_3 и гидроокиси лития. Первичная структурная аттестация выполнена методом рентгеновской дифракции в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1 в режиме сканирования с шагом $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$ и временем накопления 2 с в точке. Полученный образец содержал только кубическую фазу со структурой $B1$ с периодом элементарной ячейки 0.4145 ± 0.0002 нм. По сравнению с LiFeO_2 , для которого $a_{B1} = 0.4158 \pm 0.0002$ нм, наблюдается некоторое сжатие решетки, обусловленное замещением ионов Fe^{3+} ионами Ni^{3+} с меньшим радиусом.

Статическая магнитная восприимчивость в температурном интервале 4–300 К измерялась SQUID-магнитометром MPMS-5XL (Quantum Design) в полях напряженностью до 50 кОе, а при температуре 77–1000 К — методом Фарадея в полях до 10 кОе.

Электронно-дифракционное исследование выполнено с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-200CX с рабочим напряжением 160 кВ. Микро-дифракционная картина формируется участком размером $\sim 0.5 \mu\text{m}$. Образцы для исследования получали ультразвуковым диспергированием порошка $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ в течение 10 мин в этиловом спирте. Самая мелкая фракция порошка $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ из спиртовой суспензии

наносилась на поддерживающую угольную аморфную пленку на медной сетке. Судя по результатам пикнометрических измерений, диспергирование в спирте не изменяет плотности, а следовательно, и состава образцов.

2. Магнитные свойства

Измерения показали заметное различие магнитной восприимчивости χ изоструктурных фаз LiFeO_2 и $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ (рис. 1). Магнитная восприимчивость LiFeO_2 имеет типичный для парамагнетика вид с линейной зависимостью $\chi^{-1}(T)$ и хорошо описывается законом Кюри–Вейса $\chi = A_0 + C/(T - \Theta)$ с $A_0 = -3.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $C = 3.95 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ и $\Theta = -448 \text{ K}$. Наблюдаемое при $T < 200 \text{ K}$ отклонение от линейности вызвано обменными взаимодействиями между ионами Fe^{3+} . Магнитная восприимчивость $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ подчиняется закону Кюри–Вейса только при температуре выше 400 K ($A_0 = 90.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $C = 2.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ и $\Theta = -386 \text{ K}$). Явное отклонение зависимости $\chi^{-1}(T)$ от линейности возникает уже при $\sim 400 \text{ K}$; при $\sim 250 \text{ K}$ наблюдается перегиб, а ниже этой температуры магнитная восприимчивость зависит от напряженности H приложенного магнитного поля (рис. 1). Измерения намагниченности M в полях до 50 kOe показали, что зависимость $M(H)$ уже при 150 K является нелинейной (рис. 2). Понижение температуры увеличивает отклонение от линейности, но даже при 4 K насыщение не достигается вплоть до максимальной напряженности 50 kOe приложенного поля (см. вставку на рис. 2).

Для выяснения вопроса о том, обладает ли исследуемый твердый раствор спонтанной намагниченностью,

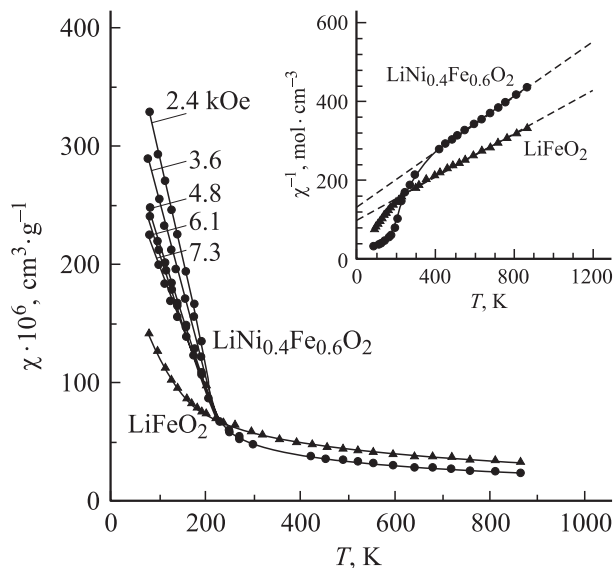


Рис. 1. Магнитная восприимчивость $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ и LiFeO_2 , измеренная в разных полях. На вставке — обратная магнитная восприимчивость $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ и LiFeO_2 , измеренная в поле $H = 2.4 \text{ kOe}$.

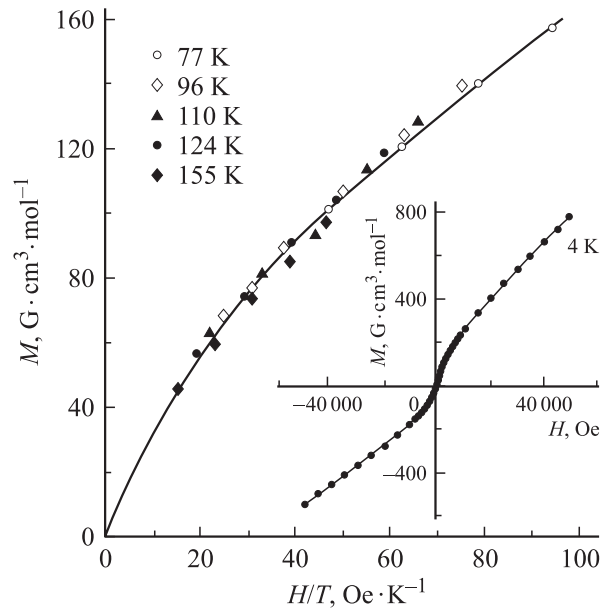


Рис. 2. Суперпозиция кривых намагничивания $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$, полученных при разных температурах, в координатах $M-H/T$. На вставке — кривая намагничивания $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ при 4 K .

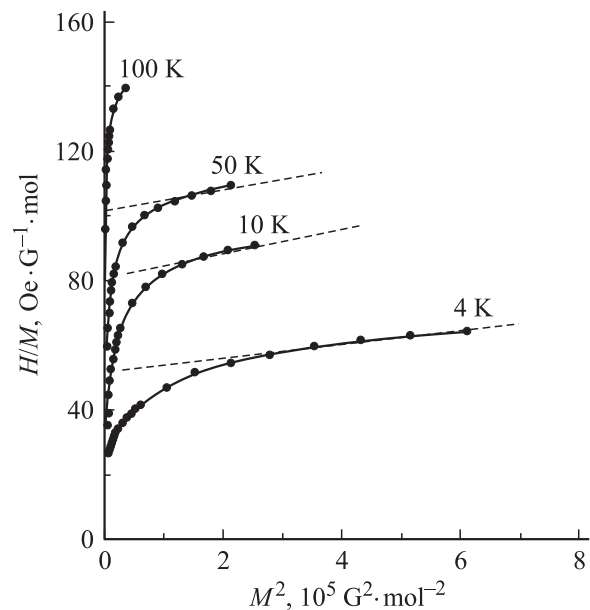


Рис. 3. Графики Белова–Аррота для $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ при различных температурах.

использовали метод [13], основанный на термодинамической теории ферромагнитного превращения. Согласно [13], для однородной системы, в которой возможно магнитное упорядочение, при $M \ll M_s$ (M_s — намагниченность насыщения) выполняется следующее соотношение между напряженностью и намагниченностью:

$$H/M = \alpha + \beta M^2, \quad (1)$$

где α и β — некоторые коэффициенты. Анализируя данные по намагничиванию, можно для разных тем-

ператур построить так называемые графики Белова–Аррота в координатах $H/M - M^2$ (рис. 3). В соответствии с (1) зависимости H/M от M^2 должны представлять собой прямые, которые пересекают ось ординат при положительных значениях, если $T > T_C$, и при отрицательных, если $T < T_C$. Температура, при которой коэффициент $\alpha = 0$, соответствует температуре магнитного упорядочения T_C . В нашем случае $\alpha > 0$ даже при 4 К (рис. 3), что однозначно указывает на отсутствие спонтанной намагниченности и дальнего магнитного порядка в $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$. В однородной системе коэффициент β не зависит от намагниченности [13,14], поэтому наблюдаемое резкое отклонение зависимостей H/M от линейности в малых полях является свидетельством микронеоднородности, связанной с существованием магнитных кластеров.

Таким образом, в кубическом твердом растворе $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ дальний магнитный порядок не устанавливается, а наличие зависимости магнитной восприимчивости от напряженности связано с ближним магнитным порядком. Другими словами, обменные взаимодействия ограничены пределами некоторого ансамбля атомов, при этом условия для перколяции отсутствуют. Такую систему можно рассматривать как суперпарамагнитную. Намагниченность суперпарамагнитной системы является однозначной функцией отношения H/T [15], поэтому экспериментальным подтверждением существования суперпарамагнитного состояния твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ могут служить суперпозиция кривых намагничивания, полученных при разных температурах, и отсутствие гистерезиса M в измерениях при увеличении и уменьшении напряженности H магнитного поля (рис. 2).

В суперпарамагнитных веществах парамагнитными центрами являются не отдельные атомы (ионы), а ферромагнитные однодоменные частицы, поэтому восприимчивость суперпарамагнетика велика. Магнитный момент суперпарамагнитной частицы значительно превышает магнитный момент атома, поэтому насыщение в суперпарамагнитных веществах происходит в более низких полях, чем в парамагнетиках, и при достаточно высоких температурах. Это проявляется в зависимости восприимчивости от напряженности поля (рис. 1).

В гексагональном (ромбоэдрическом) LiNiO_2 ионы щелочного и переходного металлов расположены в отдельных слоях, разделенных кислородными плоскостями, а в кубическом LiFeO_2 ионы обоих металлов занимают одни и те же позиции. По-видимому, появление магнитных кластеров в кубическом $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ обусловлено перераспределением никеля по плоскостям $(111)_{B1}$. В результате возникают области, обогащенные никелем, которые по структуре приближаются к LiNiO_2 с его слоистым строением и ферромагнитным порядком при $T < 150$ К [16].

На микронеоднородное строение кубических растворов $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ указывает также различие температурных зависимостей DC-восприимчивости $\chi(T)$ (рис. 4),

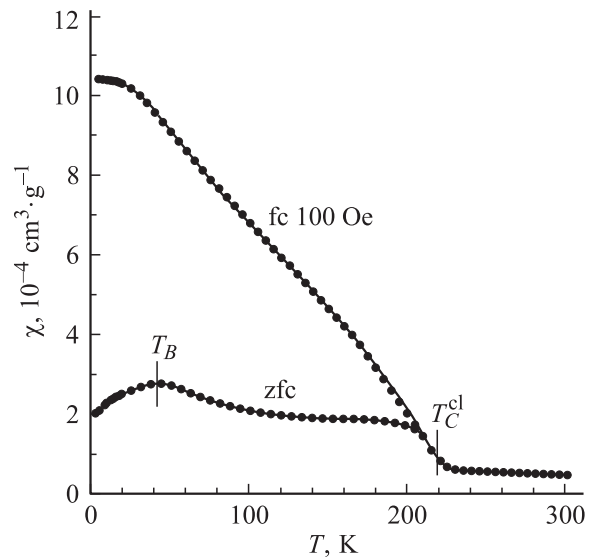


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$, измеренные в режиме нагрева в поле $H = 100$ Ое после предварительного охлаждения образца до 4 К: fc — охлаждение в магнитном поле 100 Ое, zfc — охлаждение в отсутствие магнитного поля. T_C^{cl} соответствует температуре, при которой происходит магнитное разупорядочение внутри кластеров [11].

измеренных в поле $H = 100$ Ое после предварительного охлаждения до 4 К в этом же магнитном поле (field cooling — fc) и после охлаждения до 4 К в отсутствие магнитного поля (zero field cooling — zfc). Температуру ~ 40 К, при которой наблюдается излом кривой $\chi(T)$, измеренной после охлаждения в отсутствие поля, можно интерпретировать как температуру блокирования T_B . При $T \geq T_B$ тепловая энергия $k_B T_B$ сравнима (или больше) энергии анизотропии $K_{\text{an}} V$, что приводит к тепловым флуктуациям направлений магнитного момента кластера и переходу в суперпарамагнитное состояние. В соответствии с [17] $k_B T_B = K_{\text{an}} V_{\text{min}}$, где V_{min} — наименьшая оценка среднего объема кластера, K_{an} — константа анизотропии ферромагнитного кластера. Для гексагональных кристаллов LiNiO_2 $K_{\text{an}} \approx 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ [18]. С учетом этого при $T_B \approx 40$ К оценка дает радиус кластера $r_{\text{min}} \geq 1.3$ nm.

Следует отметить, что наличие максимума на температурной зависимости статической восприимчивости, измеренной после охлаждения в нулевом магнитном поле, и расхождение fc- и zfc-зависимостей часто свидетельствуют о переходе системы в состояние спинового стекла [19]. В частности, такая интерпретация экспериментальных результатов, полученных для LiNiO_2 , была предложена авторами [20]. Однако наличие еще одной аномалии восприимчивости при ~ 220 К (рис. 4), связанной с разрушением магнитного порядка в пределах кластеров, противоречит представлениям о спиновом стекле и свидетельствует, по нашему мнению, в пользу предложенной модели.

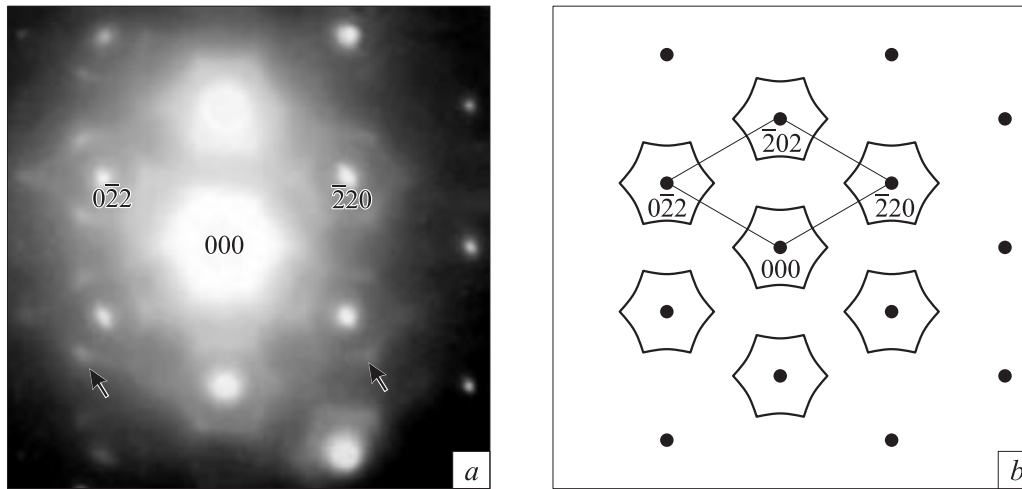


Рис. 5. Дифракционная картина (а), полученная от кристаллов кубического (структура $B1$) твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$, и схемы сечения $(111)_{B1}^*$ обратной решетки (б).

Средний размер кластеров можно оценить также на основании анализа температурной зависимости намагниченности, используя соотношение для суперпарамагнитного вклада в восприимчивость

$$\chi_{\text{sp}} = nV \frac{M_s(T)M^*}{H\rho} L\left(\frac{VM_s(T)H}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где $L = [\text{cth}(x) - 1/x]$ — функция Ланжевена, n — число суперпарамагнитных частиц в единице объема. Рассматривая кластеры как сферы одинакового размера, из (2) можно найти средний радиус r магнитного кластера [15,21]

$$r = \left\{ \frac{9k_B C M^*}{4\pi M_s I_0 \rho} \right\}^{1/3}. \quad (3)$$

В (3) для обсуждаемого твердого раствора $C = 3.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ — значение константы Кюри при $H \rightarrow 0$; $M^* = 95.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ — молекулярный вес $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$; $\rho = 4.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ — плотность образца $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$; $M_s = 1563 \text{ G} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ — удельная намагниченность насыщения образца, приходящаяся на один моль (величина M_s получена линейной экстраполяцией зависимости $M(T/H)$ к $T/H = 0$, т.е. к бесконечно большому полю); $I_0 = 4000 \text{ G} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ — удельная намагниченность насыщения вещества кластера (приведенное значение соответствует экспериментальной величине намагниченности насыщения гексагонального твердого раствора $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ с наибольшим содержанием железа и дальним магнитным порядком [16]). С учетом этих величин средний радиус r магнитного кластера составляет $\sim 1.4 \text{ nm}$, что согласуется с оценкой, сделанной на основе величины температуры блокирования.

3. Электронная дифракция

Для обнаружения предполагаемого на основании магнитных свойств структурного ближнего порядка, связанного с перераспределением атомов лития и никеля, твердый раствор $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ был изучен с помощью электронной дифракции. Действительно, при наличии ближнего порядка в распределении Li и Ni на дифракционных картинах помимо основных брэгговских рефлексов должны проявляться периодические эффекты диффузной интенсивности, так как функция распределения диффузной интенсивности в обратном пространстве $I_D(\mathbf{g})$ однозначно связана с параметрами ближнего порядка. Определение геометрии распределения диффузного рассеяния в отдельных плоскостях обратной решетки и восстановление трехмерной картины диффузного рассеяния в обратном пространстве позволяют проанализировать ближний порядок в $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$, используя приближенную кластерную модель [22,23].

В результате электронно-микроскопического исследования $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ получена серия микродифракционных картин, соответствующих разным сечениям обратной решетки кубической (со структурой $B1$) фазы $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$. На рис. 5 и 6 представлены дифракционные картины и их схемы, соответствующие плоскостям $(111)_{B1}^*$ и $(110)_{B1}^*$ обратной решетки кубического твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$. Наряду с брэгговскими рефлексами решетки $B1$ наблюдается система криволинейных диффузных эффектов. Наблюдаемые периодические диффузные эффекты не проходят через узлы обратной решетки кубического твердого раствора. Это означает, что диффузные эффекты связаны с ближним порядком замещения [24]. Более того, диффузное рассеяние, наблюдаемое для кубического $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$, характерно для ближнего порядка замещения в упорядоченном

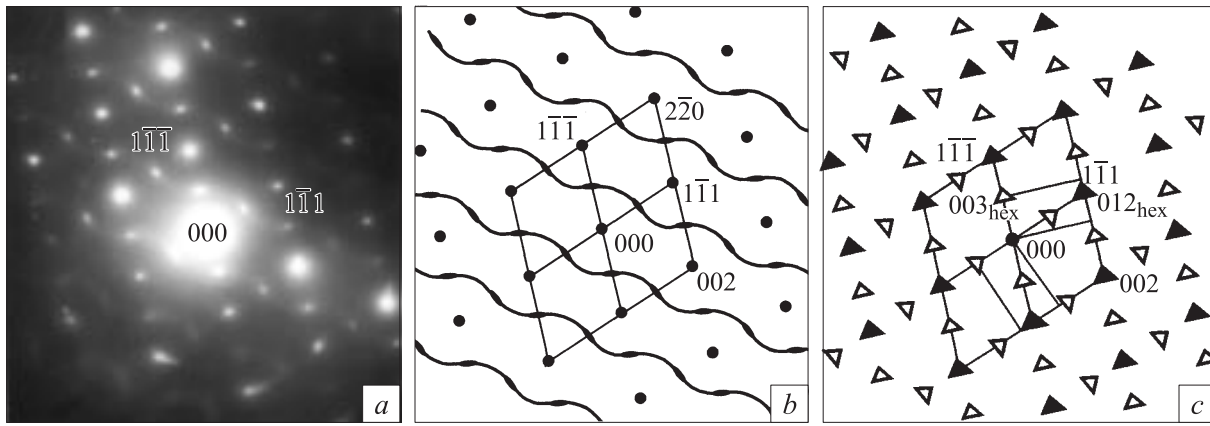


Рис. 6. Дифракционная картина (a), полученная от кристаллов кубического (структура $B1$) твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$, и схемы сечения $(110)_{B1}^*$ обратной решетки (b, c). На схеме c указаны системы рефлексов двух эквивалентных сечений $(100)_{\text{hex}}^* \parallel (100)_{B1}^*$ обратной решетки ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры фазы типа LiNiO_2 с двумя возможными ориентациями оси $[001]_{\text{hex}}^* : [001]_{\text{hex}}^* \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{B1}^*$ и $[001]_{\text{hex}}^* \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{B1}^*$.

дочивающихся бинарных твердых растворов на основе решетки $B1$ [23,25,26].

Авторы [23] показали, что в ионных соединениях ABX_2 (LiFeO_2 , NaFeO_2) со структурой $B1$, упорядочивающихся по подрешетке AB , подобное распределение диффузного рассеяния в обратном пространстве определяется октаэдрическим кластером A_3B_3 . Для кластера A_3B_3 положение контуров диффузной интенсивности описывается выражением $\cos(\pi h) + \cos(\pi k) + \cos(\pi l) = 0$, где h, k, l — координаты в обратном пространстве. Схема контуров диффузной интенсивности в обратной решетке твердого раствора типа $B1$ показана на рис. 7. Октаэдрический кластер A_3B_3 допускает разные типы ближнего порядка замещения. Обсуждаемая геометрия диффузного рассеяния в равной степени характерна для двух типов ближнего порядка, соответствующих двум разным сверхструктурам, упорядоченным на основе соединения ABX_2 с решеткой $B1$ [23]. Это тетрагональная (пр. гр. D_{4h}^{19}) сверхструктура ABX_2 (например, $\gamma\text{-LiFeO}_2$), где каждая плоскость $(111)_{B1}$ содержит равные доли атомов A и B , ромбоэдрическая (гексагональная¹) сверхструктура ABX_2 с пр. гр. $R\bar{3}m$ (например, NaFeO_2 , LiNiO_2), где атомы A и B занимают позиции в чередующихся металлических плоскостях типа $(111)_{B1}$. Экспериментально картины диффузного рассеяния получены методом просвечивающей электронной микроскопии для обоих типов упорядочивающихся твердых растворов: на закаленных образцах LiFeO_2 , упорядочивающихся по типу γ -сверхструктуры (пр. гр. D_{4h}^{19} [26], и на закаленных образцах $\text{TiC}_{0.65}\square_{0.35}$ (\square — структурная вакансия), упорядочивающихся по типу ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры $\text{TiC}_{0.5}\square_{0.5}$ (Ti_2C) [27].

Анализ перераспределения диффузной интенсивности в ее контурах, выполненный с учетом возможных

¹ Далее анализ дифракционных картин и ближнего порядка, соответствующего ромбоэдрической сверхструктуре, проводится в гексагональной установке.

типов ближнего порядка, позволил сделать достаточно определенное заключение о наблюдаемом ближнем порядке. Найдено, что в окрестности узлов обратного пространства с координатами $\pm(1/2, 1/2, 1/2)_{B1}$ происходит усиление диффузной интенсивности. Это усиление обнаруживается на сечениях типа $(110)_{B1}^*$ и $(111)_{B1}^*$. Сечение $(111)_{B1}^*$ не проходит точно через узлы обратной решетки типа $(1/2, 1/2, 1/2)_{B1}$, но при пересечении с контурами диффузной интенсивности в позициях $\sim (1, 1/2, 1/2)_{B1}$ наблюдается заметное усиление сегментов диффузной интенсивности (показано стрелкой на рис. 5, a). В некоторых случаях в сечении $(110)_{B1}^*$ обратной решетки значительное усиление интенсивности и формирующиеся сверхструктурные рефлексы обнаруживаются в позициях типа $\pm(1/2, 1/2, 1/2)_{B1}$

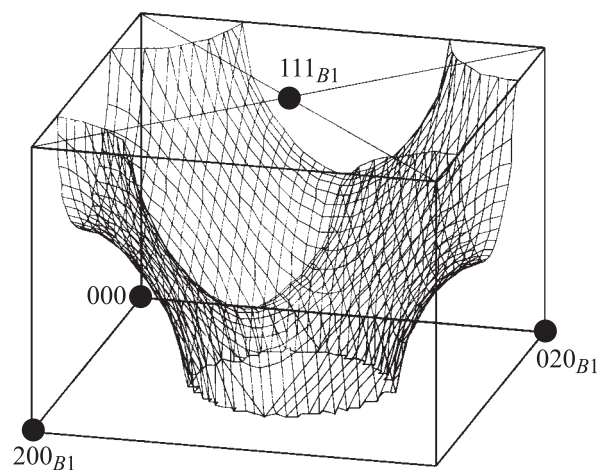


Рис. 7. Схема распределения контуров диффузной интенсивности в обратной решетке кубического (структура $B1$) твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$, соответствующая модели $\cos(\pi h) + \cos(\pi k) + \cos(\pi l) = 0$ (показан сегмент обратной решетки $0 \leq h \leq 2, 0 \leq k \leq 2, 0 \leq l \leq 1$).

(рис. 6, *a, b*). Система этих диффузных максимумов полностью идентифицируется двумя эквивалентными сечениями $(100)_{\text{hex}}^*$ обратной решетки ромбоэдрической сверхструктуры типа LiNiO_2 (рис. 6, *b, c*) с двумя возможными ориентациями оси $[001]_{\text{hex}}^* : [001]_{\text{hex}}^* \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{B1}^*$ и $[001]_{\text{hex}}^* \parallel [111]_{B1}^*$. Отметим, что не удалось выявить ромбоэдрические искажения в межплоскостных расстояниях и углах, свойственные сверхструктуре типа LiNiO_2 . Так, для LiNiO_2 рефлекс $(111)_{B1}$ расщепляется на рефлексы $(006)_{\text{hex}}$ и $(012)_{\text{hex}}$ с разницей межплоскостных расстояний $\Delta d = 0.0015$ nm. Соответствующий угол между векторами $[1\bar{1}\bar{1}]_{B1}^*$ и $[111]_{B1}^*$ кубической обратной решетки составляет 70.53° , а для ромбоэдрических векторов $[006]_{\text{hex}}^*$ и $[012]_{\text{hex}}^*$ он равен 70.65° , т.е. в пределах точности измерений углы совпадают. Отсутствие ромбоэдрических искажений означает, что в твердом растворе нет частиц с ромбоэдрической сверхструктурой, но сформировался сверхструктурный ромбоэдрический ближний порядок [28,29], сопровождающийся перераспределением диффузной интенсивности и появлением диффузных рефлексов [30].

Полученные данные однозначно свидетельствуют о формировании в кубическом твердом растворе $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ ближнего порядка, соответствующего ромбоэдрической сверхструктуре. Радиус областей ближнего порядка, оцененный по магнитным данным, составляет $\sim 3a_{B1}$. Это означает, что корреляции во взаимном расположении атомов Li и Ni распространяются более чем на 15 координационных сфер [28]. Какой состав отвечает областям ближнего порядка, т.е. какой состав в рамках кластерной модели [20] можно сопоставить основному октаэдрическому кластеру? Макроскопический состав $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ ему не соответствует, поскольку концентрационный интервал $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2 - \text{LiNiO}_2$ по содержанию атомов Ni в несколько раз превышает наблюдаемые для упорядочивающихся растворов концентрационные интервалы формирования ближнего порядка. Обнаруженные дифракционные эффекты ближнего порядка, связанного с ромбоэдрической сверхструктурой типа LiNiO_2 , указывают на локальную неоднородность твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ по составу. Должны существовать области, обогащенные никелем, в которых реализуется ближний порядок в распределении атомов Li и Ni, характерный для ромбоэдрической сверхструктуры. Можно предположить, что состав упорядоченных кластеров находится в интервале $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2 - \text{LiNiO}_2$, поскольку именно в этой области формируются гексагональные твердые растворы.

Таким образом, изучение магнитных свойств твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ показало, что он характеризуется наличием ближнего магнитного порядка, для описания которого можно использовать представления о суперпарамагнетизме. Наличие ближнего порядка подтверждается результатами электронной дифракции: на дифракционных картинах образцов кубического твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$ обнаружено диффузное рас-

сеяние, характерное для ближнего порядка типа замещения в упорядочивающихся твердых растворах со структурой *B1*. Наблюдаемый ближний порядок связан с ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктурой типа LiNiO_2 , т.е. с перераспределением атомов лития и никеля в чередующихся плоскостях типа $(111)_{B1}$, и реализуется в областях с повышенным содержанием Ni по сравнению со средним макроскопическим составом твердого раствора $\text{LiNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_2$.

В дальнейшем для аналитического описания геометрии диффузной интенсивности в упорядочивающихся кубических твердых растворах $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ можно применять уточненную кластерную модель [31,32] с использованием подхода, предложенного для численной оценки параметров порядка в нестехиометрических карбидах [27,31]. Это позволит также найти зависимости параметров аналитического описания диффузного рассеяния и параметров ближнего порядка от состава твердых растворов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. Можно ожидать, что ослабление эффектов ближнего порядка с уменьшением концентрации Ni в кубических твердых растворах $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ будет коррелировать с изменением магнитных свойств.

Список литературы

- [1] C. Delmas. In: Industrial Chemistry Library. V. 5 / Ed. G. Pistoia. Elsevier, Amsterdam–London–N.Y.–Tokyo (1994). P. 457.
- [2] L. Croguennec, P. Deniard, R. Brec, A. Lecerf. J. Mater. Chem. **7**, 3, 511 (1997).
- [3] L. Croguennec, P. Deniard, R. Brec, P. Biensan, M. Broussely. Solid State Ion. **89**, 1–2, 127 (1996).
- [4] V. Berbenni, V. Massarotti, D. Capsoni, R. Riccardi, A. Marini, E. Antolini. Solid State Ion. **48**, 1–2, 101 (1991).
- [5] A.-L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, C. Delmas. J. Magn. Mater. **177**, 2, 783 (1998).
- [6] A.-L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier, C. Delmas. Europ. Phys. J. B **7**, 4, 551 (1999).
- [7] Д.Г. Келлерман. Успехи химии **70**, 9, 874 (2001).
- [8] В.С. Горшков, Д.Г. Келлерман, В.А. Переляев, Г.П. Швейкин. ЖНХ **41**, 10, 1621 (1996).
- [9] H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, J. Yamaki. Solid State Ion. **80**, 3004, 261 (1995).
- [10] J.N. Reimers, E. Rossen, C.D. Jones, J.R. Dahn. Solid State Ion. **61**, 4, 335 (1993).
- [11] Д.Г. Келлерман, В.С. Горшков, В.А. Переляев, Г.П. Швейкин. ЖНХ **35**, 5, 1267 (1990).
- [12] Д.Г. Келлерман, В.С. Горшков, В.В. Карелина. ЖНХ **44**, 7, 1078 (1999).
- [13] К.П. Белов. Магнитные превращения. ГИФМЛ, М. (1959). 258 с.
- [14] K. Binder, A.P. Young. Rev. Mod. Phys. **58**, 4, 801 (1986).
- [15] C.P. Bean. J. Appl. Phys. **26**, 8, 1381 (1955).
- [16] В.С. Горшков, Д.Г. Келлерман, В.А. Переляев, Г.П. Швейкин. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **27**, 6, 1274 (1991).
- [17] C.P. Bean, J.D. Livingston. J. Appl. Phys. Suppl. **10**, 4, 120 (1959).

- [18] A. Bajpai, A. Banerjee. *Phys. Rev. B* **62**, 13, 8996 (2000).
- [19] C.Y. Hyang. *J. Magn. Magn. Mater.* **51**, 1, 1 (1985).
- [20] T. Shirakami, M. Takematsu, A. Hirano, R. Kanno, K. Yamaura, M. Takano, T. Atake. *Mater. Sci. Eng. B* **54**, 1–2, 70 (1998).
- [21] A. Banerjee, S. Lahiry. *Phys. Stat. Sol. (a)* **76**, 2, 683 (1983).
- [22] R.D. Ridder, G.V. Tendello, S. Amelinckx. *Acta Cryst. A* **32**, 2, 216 (1976).
- [23] M. Brunel, F.D. Bergevin, M. Gondrand. *J. Phys. Chem. Sol.* **33**, 8, 1927 (1972).
- [24] Дж. Каули. *Физика дифракции*. Мир, М. (1979). 432 с.
- [25] J. Billingham, P.S. Bell, N.H. Lewis. *Acta Cryst. A* **28**, 6, 602 (1972).
- [26] R.D. Ridder, D.V. Dyck, G.V. Tendeloo, S. Amelinckx. *Phys. Stat. Sol. (a)* **40**, 2, 669 (1977).
- [27] J. Bursik, G.C. Weatherly. *Phys. Stat. Sol. (a)* **174**, 2, 327 (1999).
- [28] А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *ФТТ* **32**, 1, 16 (1990).
- [29] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–London (2001). 607 p.
- [30] A.G. Christy, A.K. Larson. *Solid State Ion.* **140**, 2, 402 (1998).
- [31] M. Sauvage, E. Parthe. *Acta Cryst. A* **28**, 6, 607 (1972).
- [32] G.V. Tendeloo, S. Amelinckx. *Phase Trans.* **67**, 1, 101 (1998).