04,06

Структура и электрофизические свойства Na-замещенной шпинели $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$

© Д.В. Лымарь [1], Е.В. Глазунова [1,2,¶], Л.А. Шилкина [1], Е.С. Куликова [3], А.В. Назаренко [4], А.А. Спиваков [1], И.А. Вербенко [1], С.В. Хасбулатов [2], Л.А. Резниченко [1]

[1] Институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия
[2] Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук,
Грозный, Россия
[3] Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия
[4] Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, Россия
[¶] E-mail: glazunova@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 18 июля 2025 г.
В окончательной редакции 22 октября 2025 г.
Принята к публикации 25 октября 2025 г.

В работе представлены результаты рентгеноструктурного анализа, исследования микроструктуры и диэлектрических характеристик твердых растворов системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$. Рентгеноструктурный анализ показал, что твердые растворы системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ имеют неупорядоченную структуру типа шпинели Fd3m. Введение в систему Na^+ приводит к образованию примесных фаз NiO и $LiMnO_2$, концентрация которых возрастает при увеличении концентрации Na^+. Показано, что введение в систему Na^+ приводит к уменьшению параметра ячейки, что свидетельствует о его невключении или ограниченном включении в кристаллическую решетку $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$. Анализ зависимостей диэлектрических спектров показал, что в твердых растворах $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ отсутствует переход в сегнетоэлектрическую фазу. Увеличение электропроводности выше 150 K обусловлено прыжковой проводимостью.

Ключевые слова: твердофазный синтез, структура типа шпинели, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, модифицирование, диэлектрическая спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61965.204-25

1. Введение

Мультиферроики, которые одновременно проявляют сегнетоэлектрическое и ферромагнитное упорядочения, в настоящее время привлекают большое внимание исследователей [1–2]. Для коммерческих применений важно добиться сильного взаимодействия между сегнетоэлектрической поляризацией и магнетизмом, чтобы обеспечить взаимный контроль магнитных спинов и электрических диполей небольшими внешними воздействиями (напряжением или магнитным полем) с низкими потерями энергии, особенно при комнатной температуре [3–5]. Таким образом, понимание основного механизма взаимодействия сегнетоэлектричества и магнетизма является ключевым фактором при разработке новых мультиферроиков для магнитоэлектрических применений.

Одним из перспективных классов мультиферроиков являются химические соединения со структурой типа шпинели, обладающие широким спектром магнитных и электрических свойств [6–9]. Разнообразие магнитных свойств и типов возникающих магнитных порядков в шпинелях делает этот класс материалов перспективным для поиска мультиферроиков. Структура шпинели может вмещать переходные металлы, что во многих случаях приводит к различным типам магнитного упорядочения при высоких температурах. Несмотря на разнообразие магнитных шпинелей, к настоящему времени среди них обнаружено сравнительно небольшое количество мультиферроиков или магнитоэлектриков [10]. Необходимым условием возникновения магнитоэлектрической связи является подавление центра инверсии кристаллической структуры. В шпинелях наличие разных видов атомов в катионных подрешетках приводит к возможности атомного упорядочения, которое может подавлять центр инверсии. Однако, в отличие от перовскитных сегнетоэлектриков, собственное сегнетоэлектричество в шпинелях экспериментально не наблюдалось, за исключением предположения о нецентрированном положении B-катиона вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$ [11] и релаксорном сегнетоэлектричестве в шпинели $CdCr_2S_4$ [12]. С другой стороны, разнообразные магнитные свойства делают шпинели потенциально перспективными для наблюдения новых эффектов в магнитоэлектрических и мультиферроидных соединениях.

Например, $LiFe_5O_8$ может существовать в неупорядоченной форме со случайным распределением катионов, а также в упорядоченной форме, которая может быть

достигнута путем отжига при подходящих температурах. $LiFe_5O_8$ имеет магнитный порядок при очень высокой температуре ($T_c = 905$ K), но при этом точная магнитная структура неизвестна [13]. Упорядоченная структура $LiFe_5O_8$ описывается пространственными группами $P4_132$ или $P4_332$ (т.е. магнитоэлектрические взаимодействия формы PM^2 запрещены). Несмотря на это, магнитоэлектрический эффект был недавно подтвержден в этой шпинели ниже комнатной температуры [14], что можно объяснить тем, что в нем возможна магнитоэлектрическая связь более высокого порядка (PM^4). Другие шпинели, например, Mn^{4+} — содержащие $AM_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (A = Li, Cu; M = Ni, Mg), которые проявляют ферро- или ферримагнетизм также могут быть получены в катионно-упорядоченной структуре $P4_332$ и могут демонстрировать магнитоэлектрические свойства [15], аналогичные $LiFe_5O_8$. Например, шпинель состава $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ представляет собой нормальную шпинель, где Ni^{2+} и Mn^{4+} находятся в октаэдрических позициях, а Li^+ в тетраэдрических позициях, т.е. Li^+ выступает в качестве A-катиона, а Ni^{2+} и Mn^{4+} в качестве B-катиона. В зависимости от расположения катионов Ni^{2+} и Mn^{4+} структура шпинели может быть упорядоченная ($P4_332$) и неупорядоченная (Fd3m). Для упорядоченной шпинели наблюдаются небольшие сверхструктурные отражения (110) и (320), в случае неупорядоченной шпинели эти отражения отсутствуют [16].

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ в основном рассматривается в литературе в контексте электрохимических применений. Сообщается, что материалы на основе шпинели $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ хорошо удерживают высокое напряжение при зарядке/разрядке на уровне около 4.7 V. Это перспективный катодный материал для литий-ионных аккумуляторов нового поколения с высоким напряжением [17]. Также сообщается, что легирование $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ катионами Na^+ влияет как на размер кристаллических доменов, так и на параметры кристаллической решетки, не изменяя при этом основной структуры шпинели. Легирование Na^+ не только способствует увеличению беспорядка в распределении катионов никеля и марганца в структуре шпинели, но и добавляет два дополнительных пути перескока электронов, которые способствуют улучшению переноса заряда, уменьшают омическую и электрохимическую поляризацию материалов и улучшают коэффициент диффузии ионов лития [18].

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ также проявляет ферримагнитное упорядочение при температурах ниже $T_N = 129$ K [19]. Магнитный порядок в этом случае представляет собой коллинеарный ферримагнитный порядок, при котором как подрешетка Ni, так и подрешетка Mn являются ферромагнитными и спин-поляризованы в противоположном друг другу направлении. Ферромагнетизм подрешетки Ni обусловлен ее антиферромагнитной связью с подрешеткой Mn, в то время как взаимодействия Ni–Ni незначительны [20].

Несмотря на имеющиеся в литературе данные о структуре и электрохимических свойствах $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, диэлектрические и магнитные свойства этих материалов изучены слабо.

В связи с вышесказанным целью данной работы является установление закономерностей формирования фазового состава, структуры и диэлектрических характеристик твердых растворов (ТР) на основе $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, модифицированного Na^+.

2. Объекты и методы исследований

Объектами исследования стали ТР системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, с $0.00 \le x \le 0.20$, $\Delta x = 0.05$. В качестве исходных компонентов для синтеза ТР использовались следующие прекурсоры, предварительно проверенные методом рентгенофазового анализа: $NaHCO_3$ (х.ч.), NiO (ч.), Mn_2O_3 (о.с.ч.) и Li_2CO_3 (х.ч.).

Образцы были изготовлены путем двухстадийного твердофазного синтеза при $1170\,\text{K} \le T_{\text{synt}\,1} \le 1220\,\text{K}$ (в течении 5 h), и $1220\,\text{K} \le T_{\text{synt}\,2} \le 1270\,\text{K}$. Спекание проводили по обычной керамической технологии при $1270\,\text{K} \le T_{\text{sint}} \le 1320\,\text{K}$ в зависимости от состава в течение 2 h.

Исследование фазового состава образцов проводилось на станции рентгеноструктурного анализа (РСА) Курчатовского источника синхротронного излучения [21], оборудованной двумерным CCD-детектором Rayonix SX165 ($\lambda = 0.75$ Å, Si монохроматор). Измерения проводились при комнатной температуре в геометрии пропускания, детектор располагался на расстоянии 150 mm от образца при угле отклонения 29.5° от оси прямого пучка для максимизации угловой шкалы. Время съемки одного образца составляло 5 min. Дифрактограммы переведены к одномерному виду $I(2\theta)$ с использованием азимутального интегрирования в программе Dionis [22], аппаратное уширение дифракционных линий учтено за счет измерения сертифицированного стандарта LaB_6 (NIST SRM 660a).

Содержание примесных фаз оценивали по относительной интенсивности их сильной линии: $I/I_1 \cdot 100\,\%$, где I — интенсивность сильной линии примесной фазы, I_1 — интенсивность сильной линии основной фазы.

Определение экспериментальной (ρ_{exp}) плотности образцов осуществлялось методом гидростатического взвешивания в n-октане.

Расчет рентгеновской плотности (ρ_{XR}) производился по формуле:

$$\rho_{\text{XR}} = Z\frac{M}{N_{\text{A}}}V, \tag{1}$$

где Z — число формульных единиц, M —-молекулярная масса, приходящаяся на одну формульную единицу, N_{A} — число Авагадро, V — объем элементарной ячейки.

Относительную плотность (ρ_{rel}) рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{rel}} = (\rho_{\text{exp}}/\rho_{XR}) \cdot 100\,\%. \tag{2}$$

Точность определения параметров элементарной ячейки составляет: $\Delta a = \pm(0.002–0.004)$ Å.

Исследование микроструктуры поперечных сколов керамики проводилось с помощью цветного лазерного сканирующего 3D-микроскопа KEYENCE VK-9700 (в ЦКП „Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)“ (№ 501994)).

Диэлектрические измерения проводились с использованием испытательного стенда, оснащенного анализатором импеданса Wayne Kerr 6500B (в диапазоне температур 10–325 K). Частота измерительного электрического поля варьировалась от 100 Hz до 1 MHz. Охлаждение образцов производилось в камере гелиевого рефрижератора замкнутого цикла CCS-150.

3. Экспериментальные результаты

Анализ дифрактограмм ТР системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, полученных при температуре спекания 1273 K, показал, что чистый $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ является беспримесным (рис. 1). $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ можно охарактеризовать с помощью кубической структуры шпинельного каркаса с пространственной группой Fd3m.

При введении 5 mol. % Na^+ остается некоторое количество NiO не вошедшего в реакцию. При увеличении концентрации Na^+ до 10 mol. % помимо NiO [23] формируется также примесная фаза $LiMnO_2$ [24]. При дальнейшем увеличении концентрации Na^+ доля примесных фаз возрастает. Согласно дифрактограммам структура ТР является неупорядоченной, о чем свидетельствует отсутствие дифракционных отражений, соответствующих упорядочению [16]. Изменения параметров элементарной ячейки, a, относительных плотностей, ρ_{rel}, и среднего размер зерен, $\overline{D}$ в ТР системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ от концентрации x представлены на рис. 2.

При введении в систему катионов Na^+ параметр ячейки уменьшается. Это может свидетельствовать о

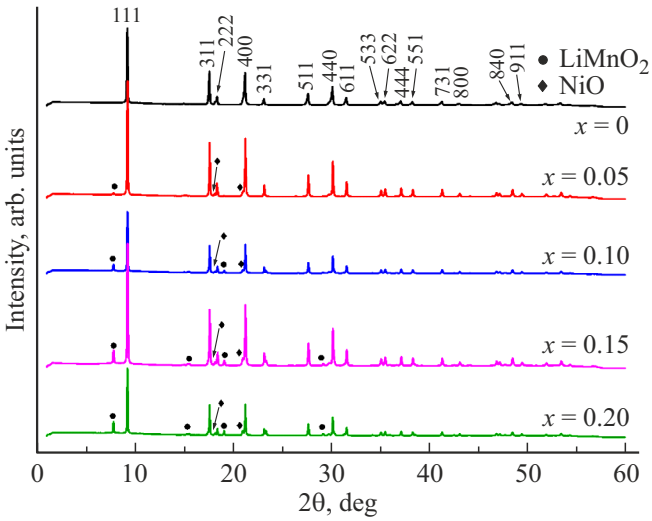

Рис. 1. Дифрактограммы ТР системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$.

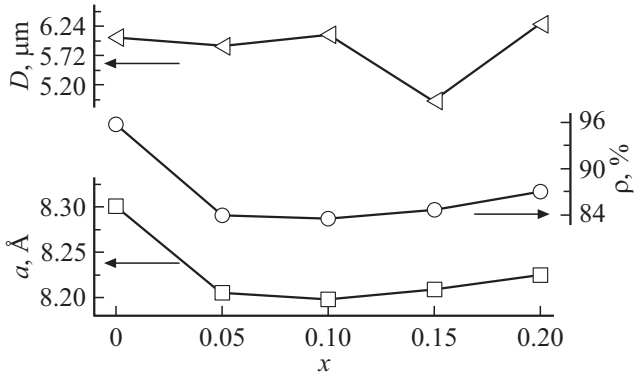

Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки, a, относительных плотностей, ρ_{rel}, среднего размер зерен, $\overline{D}$ ТР системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ от концентрации x.

том, что Na^+ практически не встраивается в структуру $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, так как ионный радиус Na^+ больше, чем Li^+ ($R(Na^+) = 0.98$ и $R(Li^+) = 0.68$) [25]. Уменьшение параметра ячейки может быть связано, с уходом из структуры части B-катионов, образующих примесные фазы NiO и $LiMnO_2$. Степень заполнения замещающих ионов в литиевых позициях 8a может быть представлена интегральными отношениями интенсивностей пиков (400)/(311) [19,26]. Отношение интенсивностей пиков (400)/(311) для полученного нами $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ практически не изменяется при введении в систему Na^+ (таблица), что также является доказательством того, что Na^+ не встраивается в решетку $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$.

Анализ фотографий микроструктуры ТР системы (рис. 3, a) показал, что средний размер зерен варьируется от 4.9 до 6.3 μm (рис. 2) в зависимости от значения x. Во всех ТР зерна имеют форму многогранников.

При увеличении концентрации Na^+ выше 10 mol. % появляются зерна игольчатой формы (выделены на рис. 3 штриховой линией), что характерно для фазы $LiMnO_2$ [27]. При $x = 0.15$ наблюдается снижение размера зерна, при этом происходит рост параметра элементарной ячейки и увеличение отношения $I(400)/I(311)$, что вызвано внутренними перестройками в системе.

Параметры решетки (a) для всех образцов после спекания и отношения/интегральных интенсивностей $I(400)/I(311)$

x	a (Å)	$I(400)/I(311)$
0.00	8.301	0.98
0.05	8.205	0.97
0.10	8.198	0.99
0.15	8.210	1.01
0.20	8.225	1.00

Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ от температуры в ТР $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ представлены на рис. 4, *a* и рис. 4, *b*. Характер зависимостей свидетельствует об отсутствии сегнетоэлектрического перехода в исследуемом интервале температур, что является подтверждением того, что неупорядоченная шпинель $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ не является мультиферроиком II рода. На зависимостях видно, что в интервале температур от 15 K до 125 K составы имеют низкие значения диэлектрической проницаемости (ниже 60). При увеличении содержания Na^+ интервал стабильности $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ сохраняется. Выше температуры 125 K на зависимостях наблюдается резкий рост значений $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$. По-видимому, основным механизмом роста электропроводности в этих объектах является дырочная прыжковая проводимость между катионами Mn^{4+} и Mn^{3+} [28,29].

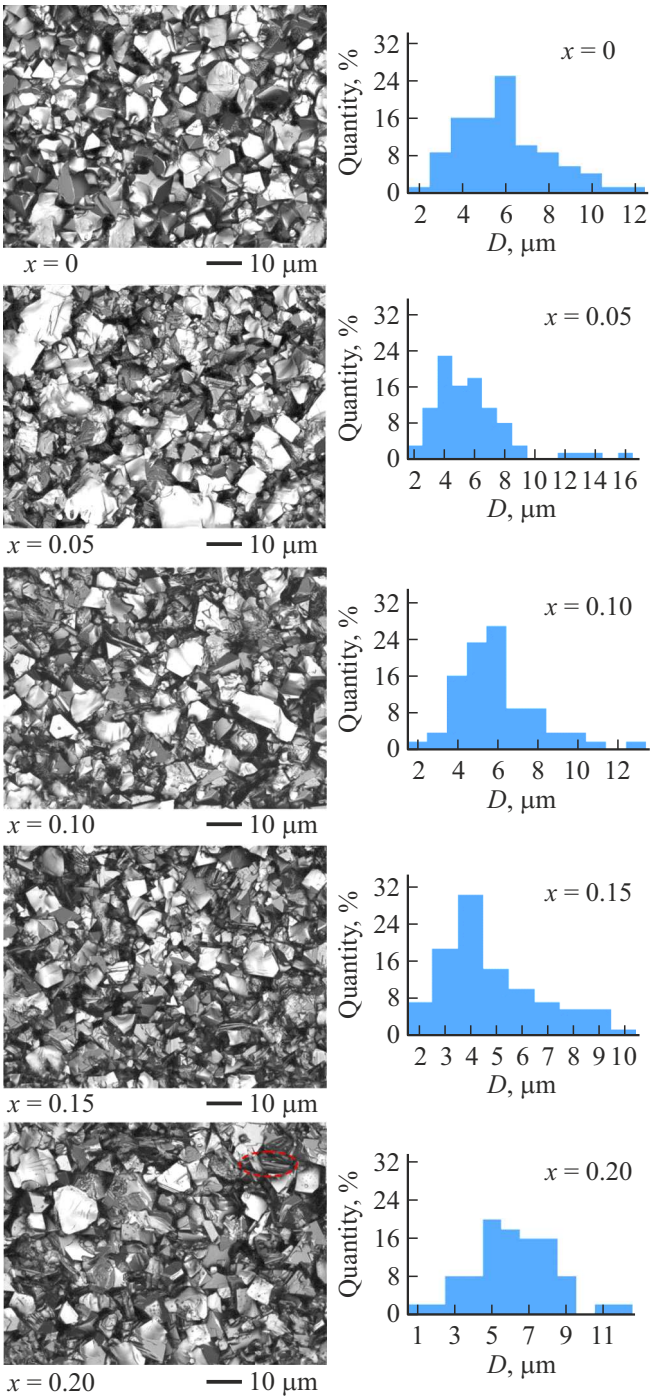

Рис. 3. Фотографии микроструктуры ТР системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$.

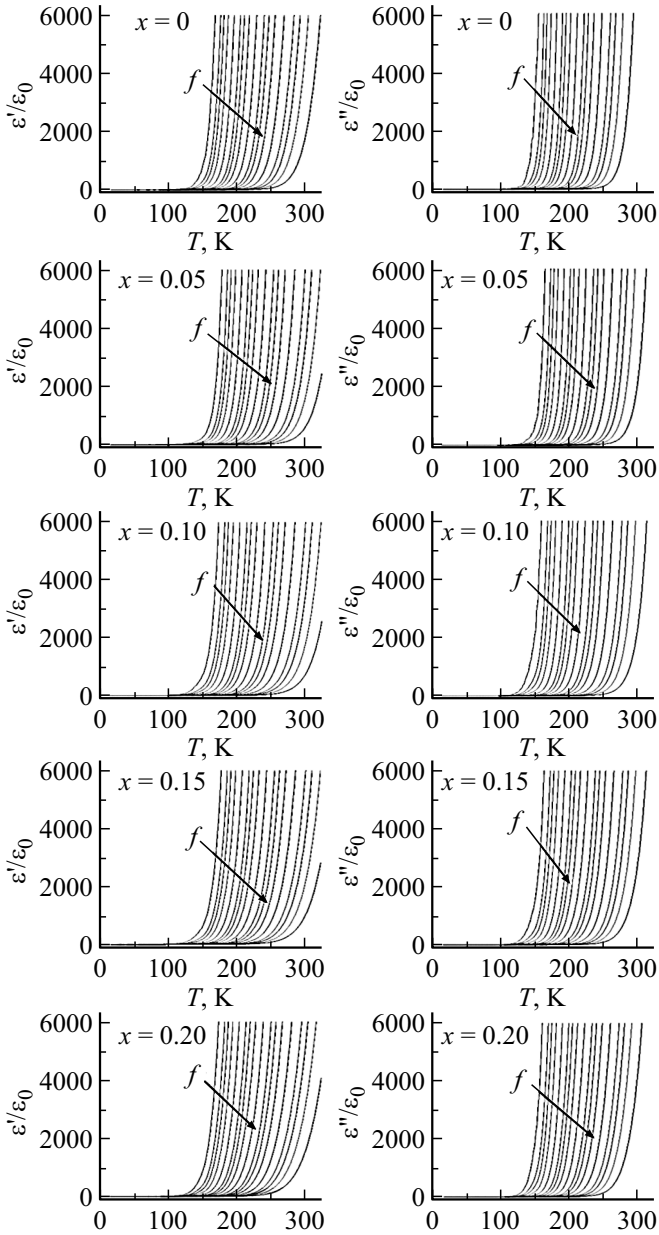

Рис. 4. Зависимости диэлектрических характеристик $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (*a*) и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (*b*) от температуры в интервале частот 100 Hz–1 MHz в ТР системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$.

В исследуемой системе твердых растворов этот механизм может иметь место благодаря тому, что при высокотемпературном спекании вакансии кислорода со-

здаются за счет освобождения электронов:

$$O \leftrightarrow V^o + 1/2O_2,$$

$$V^o \leftrightarrow V_O^{oo} + 2e'.$$

Увеличение числа вакансий кислорода может вызывать изменение валентного состояния Mn^{4+}. Если освобожденные электроны связываются с Mn^{4+} в системе, произойдет преобразование заряда Mn $(^{4+\leftrightarrow 3+})$, как показано далее: $Mn^{4+} + e' \leftrightarrow Mn^{3+}$.

4. Заключение

Методом двухстадийного твердофазного синтеза и последующего спекания по обычной керамической технологии получены ТР системы $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, с $0.00 \leq x \leq 0.20$, $\Delta x = 0.05$. ТР имеют структуру типа неупорядоченной шпинели Fd3m. Показано, что в системе формируются примесные фазы NiO и $LiMnO_2$, концентрация которых увеличивается при увеличении концентрации Na^+. Рентгенофазовый анализ показал, что катионы Na^+ не встраивается в структуру $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$. В интервале температур от 15 до 125 K на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ наблюдается плато со значениями не превышающими 60 K. Рост диэлектрической проницаемости выше 150 K обусловлен прыжковой проводимостью между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+}.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2023-0010/ГЗ0110/23-11-ИФ), использовано оборудование Центра коллективного пользования НИИ физики Южного федерального университета „Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел НИИ физики ЮФУ“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] N.A. Spaldin Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **476**, *2233*, 20190542 (2020).
[2] З.В. Гареева, Э.И. Бадертдинова. Известия Уфимского Научного Центра РАН. **1**, 44 (2021).
[3] Z. Hu, G.B.G. Stenning, H. Zhang, Y. Shi, V. Koval, W. Hu, Z. Zhou, C. Jia, Is. Abrahams, H. Yan. Journal of Materiomics **11**, 100857 (2025).
[4] J. Cao, B. Yang, G. Smith, A. Mahajan, H. Zhang, Y. Lin, C. Yu, V. Koval. Materials & Design **248**, 113498 (2024).
[5] X. Wang, J. Shi, X. Wang, Y. Li. Ceramics International **46**, *11*, 18707 (2020).
[6] A. Datar, B. Ray, S. Datar, V. Mathe. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **489**, 165373 (2019).
[7] J. Finley, L. Liu. Appl. Phys. Lett. **116**, 110501 (2020).
[8] X. Ren, Y. Han, X. Chen, Y. Fu, F. Wang, K. Hu, Z. Sun, K. Zhang. Journal of Alloys and Compounds **920**, 165918 (2022).
[9] Sushanta Mandal, Jyoti Sharma, Tirthankar Chakraborty, Sanjoy Kr. Mahatha, Sourav Marik. Journal of Alloys and Compounds **1010**, 177993 (2025).
[10] A. Sundaresan, N.V. Ter-Oganessian. J. Appl. Phys. **129**, 060901 (2021).
[11] N.W. Grimes Philos. Mag. **26**, 1217 (1972).
[12] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl. Nature **434**, 364 (2005).
[13] A.I. Smolentsev, A.B. Meshalkin, N.V. Podberezskaya, A.B. Kaplun. J. Struct. Chem. **49**, 953 (2008).
[14] Run Liu, Linlin Pan, Silu Peng, Lili Qin, Jian Bi, Jiangtao Wu, Hua Wu, Zuo-Guang Ye. J. Mater. Chem. C. **7**, 1999 (2019).
[15] W. Branford, M.A. Green, D.A. Neumann. Chem. Mater. **14**, 1649 (2002).
[16] R. Santhanam, B. Rambabu. Journal of Power Sources **195**, 5442 (2010).
[17] I. Ganesh. International Materials Reviews **58**, 63 (2013).
[18] G. Liu, L. Wen, Y. Liu. Journal of Solid State Electrochemistry **14**, 2191 (2010).
[19] J. Wang, W. Lin, B. Wu, J. Zhao. Electrochimica Acta. **145**, 245 (2014).
[20] N. Amdouni, K. Zaghib, F. Gendron. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **309**, *1*, 100 (2007).
[21] R. Svetogorov, P. Dorovatovskii, V. Lazarenko. Cryst. Res. Technol, **55**, *5*, 1900184 (2020).
[22] Р.Д. Светогоров „Dionis — Diffraction Open Integration Software“. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965 (2018).
[23] Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 1, card 1239. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA (1948).
[24] Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 9, card 109. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA (1948).
[25] Г.Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. Издательство Московского университета. М. (1954). 120 с.
[26] T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Takeda, Y. Sakai. Electrochim. Acta. **46**, 2327 (2001).
[27] C. Liu, J. Nan, X. Zuo, X. Xiao, D. Shu. International Journal of Electrochemical Science. **7**, *8*, 7152 (2012).
[28] Д.В. Волков, А.В. Назаренко, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко. Известия РАН. Серия физическая, **87**, *9*, 1248 (2023).
[29] T. Li, K. Chang, A.M. Hashem, A.E. Abdel-Ghany, R.S. El-Tawil, H. Wang, H. El-Mounayri, A. Tovar, L. Zhu, C.M. Julien. Electrochem. **2**, 95 (2021).

Редактор Т.Н. Василевская