

Магнитные свойства сложных оксидов LiMO_2 ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Ni}$) с различными типами катионного упорядочения

Д.Г.Келлерман

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 274–4495

Описаны кристаллические структуры и магнитные свойства сложных оксидов ряда LiMO_2 ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Ni}$) и твердых растворов на их основе. Несмотря на то что структуры всех рассмотренных оксидов являются производными структуры NaCl , их магнитные свойства отличаются большим разнообразием и зависят от типа катионного упорядочения. Особое внимание уделено оксидам со слоистыми структурами, в которых степень порядка является переменной величиной.

Библиография — 225 ссылок.

Оглавление

I. Введение	874
II. Структуры оксидов LiMO_2	874
III. Магнитные свойства оксидов LiMO_2	879
IV. Структура и магнитные свойства твердых растворов $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_2$	883
V. Заключение	886

I. Введение

На протяжении последних 15 лет соединения с общей формулой LiMO_2 , где M — переходный 3d-металл, активно изучали, и интерес к ним не ослабевает. Связано это в первую очередь с тем, что многие сложные оксиды типа LiMO_2 обладают свойствами, которые позволяют рассматривать их как перспективные катодные материалы для химических источников тока.^{1–3} К таким свойствам принято относить высокий положительный потенциал, небольшую молекулярную массу, стабильность структуры в процессах электрохимической интеркаляции и деинтеркаляции



Кроме этого прикладного аспекта повышенное внимание как теоретиков, так и экспериментаторов к сложным оксидам LiMO_2 обусловлено их интересными магнитными свойствами.⁴ Среди рассматриваемых оксидов есть антиферромагнетики, ферромагнетики, парамагнетики, диамагнетики, слабые ферромагнетики и т.д. Магнитные свойства LiMO_2 во многом определяются типом реализовавшейся кристаллической сверхструктуры. Все многообразие структур, характерных для LiMO_2 , базируется на структуре каменной соли; различие заключается в способе распределения катионов по позициям базовой структуры. Это распределение может быть как статистическим, так и упорядоченным, приводя-

щим к образованию сверхструктуры. В твердых растворах сложных оксидов тип и степень упорядочения могут меняться в зависимости от концентрации компонентов. В связи с этим особый интерес представляют соединения, степень структурного порядка (η) в которых меняется в зависимости от условий синтеза, следствием чего может быть радикальное изменение магнитной структуры. В данном обзоре проанализированы работы, посвященные изучению связи магнитных свойств и особенностей кристаллического строения соединений LiMO_2 и твердых растворов на их основе. Практически не рассмотрены многочисленные электрохимические исследования, поскольку их обобщенные результаты можно найти в обзорах^{3,5}.

II. Структуры оксидов LiMO_2

Кристаллические структуры сложных оксидов LiMO_2 являются производными от структуры NaCl , они различаются лишь способом упорядочения катионов щелочного и переходного металлов в плоскостях исходной кубической решетки. Если ионы лития и переходного металла раздельно заполняют чередующиеся плоскости (111) базовой кубической решетки, то образуются слоистые структуры, для которых характерна высокая диффузионная подвижность атомов щелочного металла. Благодаря этому в таких соединениях как, например, LiCoO_2 или LiNiO_2 , возможна глубокая и обратимая электрохимическая деинтеркаляция лития, что привлекает к ним внимание исследователей. Стремление расширить круг соединений со слоистой структурой, наиболее благоприятной для протекания электрохимических процессов, стимулирует поиски способов получения LiMO_2 в метастабильной форме. Для этого используют прекурсорные методы, ионный обмен, химическую и электрохимическую интеркаляцию и другие низкотемпературные способы син-

Д.Г.Келлерман. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343) 249–3442, e-mail: kellerman@ihim.uran.ru
Область научных интересов: химия твердого тела, магнетизм, фазовые переходы.

Дата поступления 26 марта 2001 г.

теза. Обычно такие фазы при повышении температуры теряют устойчивость и переходят в стабильную форму.

Для соединений LiMO_2 характерны преимущественно три структурных типа: первый — с кубической разупорядоченной структурой $\alpha\text{-LiFeO}_2$ (NaCl), второй — со структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$ представляет собой тригональную сверхструктуру, реализованную на базе NaCl , а третий — шпинель, в которой атомы переходного металла занимают позиции $16a$, а атомы лития — позиции $16b$. Влияние, которое оказывают размеры и зарядовое состояние иона переходного металла на реализацию того или иного структурного типа, исследовано в работе⁶. Расчеты показали, что при близких ионных радиусах щелочного и переходного металлов состоянию с минимальной энергией отвечает статистическое распределение ионов по позициям и, следовательно, кубическая структура $\alpha\text{-LiFeO}_2$. При увеличении различия в размерах ионов возрастает вероятность образования слоистой структуры типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$, этому же способствует уменьшение заряда иона переходного металла. Низкая стабильность шпинельных фаз (например, низкотемпературной фазы LiCoO_2), существующих в очень узком интервале температур и давлений, объяснена авторами тем, что их появление является результатом влияния скорее кинетических, чем термодинамических факторов.

LiScO_2 — в обычных условиях белый непроводящий порошок. Первые сведения о LiScO_2 были приведены в работе⁷. Рентгеноструктурные исследования, проведенные как на монокристаллах,⁸ так и на порошках,⁹ а также изучение эффекта Мёссбауэра на примесных центрах Fe^{3+} в LiScO_2 (см.^{10,11}) показали, что полное упорядочение катионов Sc^{3+} и Li^+ порождает в исходной структуре NaCl тетрагональную сверхструктуру с симметрией $I4_1/amd$ ($a = 4.18$, $c = 9.30 \text{ \AA}$), аналогичную той, которая характерна для полностью упорядоченной фазы $\gamma\text{-LiFeO}_2$. Особенностью структуры является правильное чередование атомов переходного и щелочного металлов вдоль тетрагональной оси c .

Существует и другой подход к описанию структуры LiScO_2 . В соответствии с результатами работы¹², кислородный октаэдр, в котором находится ион лития, искажен так, как если бы литий был ян-теллеровским ионом (четыре коротких и два длинных расстояния $\text{Li}-\text{O}$). По мнению авторов, представление об искаженном анатазе точнее описывает структуру LiScO_2 , чем модель тетрагонально упорядоченной модификации NaCl .

LiTiO_2 — имеет полностью разупорядоченную кубическую структуру типа NaCl ($a = 4.140 \text{ \AA}$).^{13,14} Путем низкотемпературного химического литирования шпинели $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ получена¹⁵ модификация LiTiO_2 . Рентгеновские дифрактограммы этой фазы практически не отличаются от дифрактограмм исходной шпинели. С помощью метода нейтронографии показано,¹⁶ что образование LiTiO_2 ($\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$) ($a = 8.3756 \text{ \AA}$) сопровождается перемещением лития из тетраэдрических позиций в октаэдрические, которые в исходной шпинели не заполнены. Таким образом, в метастабильной фазе ионы титана и лития разделены по позициям $16c$ и $16d$ пространственной группы $Fd\bar{3}m$; при этом образуется сверхструктура типа атакамита.¹⁷ Нагрев выше 920 K приводит к необратимому переходу шпинели $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ в стабильную разупорядоченную кубическую фазу LiTiO_2 .¹⁵ Переход, по видимому, носит многостадийный характер, так как на кривой ДСК зафиксированы три экзотермических эффекта (в сумме выделилось $950 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$).¹⁸

LiVO_2 — порошок черного цвета. Впервые LiVO_2 описан в работе¹⁹. Соединение изоструктурно гексагональному $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Такая структура вообще типична для данного класса соединений (рис. 1). Она является результатом упорядочения ионов щелочного и переходного металлов в параллельных плоскостях (111) кубической решетки типа

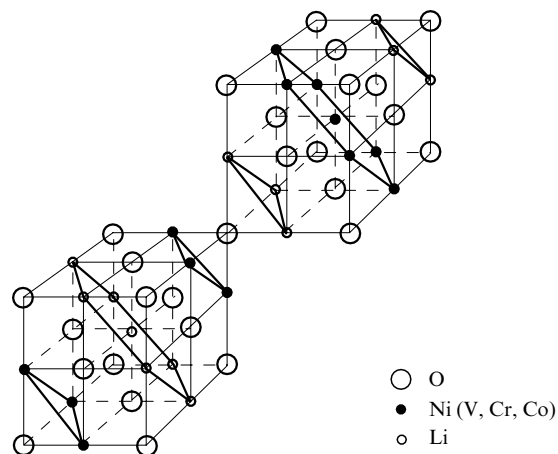
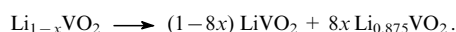
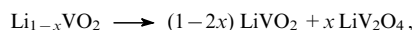


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая образование слоистой структуры LiVO_2 , LiCrO_2 , LiCoO_2 и LiNiO_2 в результате упорядочения катионов в кубической структуре типа NaCl .

NaCl . В упорядоченной структуре все ионы ванадия имеют шестерную кислородную координацию, расстояние $\text{V}-\text{O}$ составляет $1.987 \text{ \AA}$. При 450 K в LiVO_2 происходит фазовый переход,^{13,20–22} который сопровождается резким изменением объема элементарной ячейки и межатомных расстояний ($a = 2.837$, $c = 14.775$, $\text{V}-\text{O} = 1.98$, $\text{V}-\text{V} = 2.84 \text{ \AA}$ при 300 K ; $a = 2.913$, $c = 14.640$, $\text{V}-\text{O} = 2.02$, $\text{V}-\text{V} = 2.91 \text{ \AA}$ при 550 K для $\text{Li}_{0.7}\text{VO}_2$ (см.²³)), хотя основной структурный мотив остается неизменным. Отмечено существование значительного температурного гистерезиса. Изменение энтальпии при переходе составляет $50–1000 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.²²). Авторы работы²⁴ высказали предположение, что при комнатной температуре ионы ванадия объединены в тримеры V_3 , которые разрушаются при фазовом переходе. Образование тримеров нашло экспериментальное подтверждение. Так, в работе²⁵ с использованием методов рентгеноструктурного анализа и EXAFS был проведен детальный анализ структуры монокристаллов $\text{Li}_{0.8}\text{VO}_2$, полученных флюсовым методом (см.²⁶). Установлено, что ионы ванадия смещены из позиций, которые они должны занимать в идеальной гексагональной упорядоченной структуре, на $0.160 \text{ \AA}$. В литературе имеются указания на то, что симметрия низкотемпературной фазы, возможно, отличается от $R\bar{3}m$. Об этом свидетельствует присутствие очень слабых дополнительных рефлексов на рентгенограмме этой фазы ($a' = a\sqrt{3}$, $c' = c$).²³

Путем как химической, так и электрохимической деинтеркаляции лития из LiVO_2 возможно получение фаз $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$.^{27,28} Структурные исследования деинтеркалированных ванадатов показали, что при $x \geq 0.3$ удаление лития из слоистой структуры приводит к перераспределению ионов ванадия. Так, в $\text{Li}_{0.22}\text{VO}_2$ примерно одна треть ионов ванадия занимает октаэдрические позиции в Li -слоях, что способствует стабилизации кубической структуры. При повышении температуры фаза $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ становится нестабильной, при этом возможны два варианта реакции диспропорционирования:²⁹



Сосуществование гексагональной и кубической фаз установлено авторами исследования³⁰.

При высоких давлениях была получена другая полиморфная форма LiVO_2 со сверхструктурой типа атакамита.³¹ Нагрев выше 700 K приводит к необратимому переходу этой фазы в стабильную гексагональную форму.

LiCrO₂, полученный по керамической технологии, представляет собой зеленый порошок со слоистой тригональной структурой α -NaFeO₂ ($a = 2.88$, $c = 14.6$ Å). Как и LiVO₂, оксид LiCrO₂ был впервые получен и описан авторами работы¹⁹. Флюсовым методом были выращены монокристаллы LiCrO₂.³² В отличие от большинства других соединений LiMO₂ деинтеркалияция лития из LiCrO₂ затруднена, но в гидротермальных условиях возможна реакция ионного обмена, приводящая к образованию изоструктурной фазы HCrO₂.³³

LiMnO₂ в виде коричневого порошка (ромбическая ячейка) впервые получен при изучении системы Li_xMn_{1-x}O.³⁴ Более детально кристаллическая структура LiMnO₂ исследована на поли- (см.³⁵) и на монокристаллах,³⁶ полученных гидротермальным методом (см.³⁷). Ряд структурных особенностей ромбического LiMnO₂, отличающих его от других сложных оксидов LiMO₂, по мнению авторов статьи³⁸ обусловлен эффектом Яна–Теллера.

Ромбическая решетка LiMnO₂ ($a = 2.805$, $b = 5.757$, $c = 4.527$ Å, $Pnmm$ (см.³⁶)) также представляет собой один из вариантов упорядочения базисной структуры NaCl (рис. 2). Октаэдры MnO₆ значительно искажены вследствие эффекта Яна–Теллера. Имеются два больших расстояния вдоль оси b (2.291 Å) и две пары почти одинаковых экваториальных расстояний: 1.920 и 1.937 Å. В каждой плоскости (001) катионы одного типа расположены в цепях вдоль направления $\langle 100 \rangle$ (ромбического) или $\langle 110 \rangle$ (кубического). В чередующихся плоскостях (001) цепи сохраняют свою ориентацию по отношению к плоскостям, лежащим выше и ниже, но смещены и образуют упаковку АВА вдоль оси c . По отношению к гипотетической кубической решетке с параметром a' параметры реальной решетки $a = (1/2)\sqrt{2}a'$, $b = \sqrt{2}a'$, $c = a'$.

Обнаружена³⁹ значительная анизотропия коэффициентов термического расширения при температурах < 300 К. Коэффициент термического расширения в направлениях a и b не превышает 10^{-7} К⁻¹, а в направлении c составляет $3.7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Результаты исследования морфологических особенностей ромбического LiMnO₂, синтезированного по обычной керамической методике (отжиг смеси Mn₂O₃ и LiOH при 1073 К в инертной среде), показали наличие определенного катионного разупорядочения, т.е. существование дефектов типа Li_{Mn} и Mn_{Li}.⁴⁰ Степень разупорядочения связана с задаваемым избытком или дефицитом LiOH и составляет 3–12%. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что величина и форма зерен также зависят от

содержания LiOH в реакционной смеси. Дефицит лития способствует формированию мелких и гомогенных по размеру зерен, в то время как избыток лития приводит к большому разбросу размеров и форм зерен. Установлено,⁴¹ что именно для первого варианта характерны высокие показатели в электрохимическом процессе. Проведено⁴² детальное изучение дефектов упаковки в ромбическом LiMnO₂ с малым ($d \approx 0.3$ мкм) размером зерен и сделан вывод о том, что дефекты представляют собой моноклинные прослойки между ромбическими блоками. Доля таких дефектов составляет 1–6% и коррелирует со степенью катионного разупорядочения.

Имеются данные о низкотемпературной модификации LiMnO₂ с тетрагональной структурой, полученной химическим литированием шпинели LiMn₂O₄: $a = 5.662$, $c = 9.274$ Å, $I4_1/amd$, $Z = 8$.^{43,44} Выше 500°C тетрагональная фаза трансформируется в стабильную ромбическую.

В последнее время большой интерес вызывает еще одна метастабильная низкотемпературная модификация LiMnO₂. Впервые ее синтезировали авторы работы⁴⁵. Фаза имеет моноклинную решетку ($C2/m$, $a = 5.4387$, $b = 2.8086$, $c = 5.3878$ Å, $\beta = 116^\circ$). Для синтеза был применен метод ионного обмена с использованием слоистого α -NaMnO₂ в качестве прекурсора; полученное соединение также имело слоистую структуру. Кроме того, указано,^{46,47} что реакция ионного обмена протекает и в смеси γ -MnOOH и LiOH · H₂O. Более низкая симметрия слоистого LiMnO₂ по сравнению, например, со слоистым LiCoO₂ обусловлена сильным эффектом Яна–Теллера для ионов Mn³⁺ (см.⁴⁵). Как показали результаты рентгеноструктурного анализа и нейтронографии,^{45,48,49} в Li-слоях слоистого LiMnO₂ находится не более 3–9% ионов марганца. Методом электронографии в сходящемся пучке установлено,⁵⁰ что типичный образец, полученный ионным обменом, помимо слоистого LiMnO₂ содержит примесь тетрагональной шпинельной фазы Li₂[Mn₂]O₄, а также следы ромбического LiMnO₂. Кроме того, установлена⁵⁰ эквивалентность следующих атомных плоскостей и направлений шпинельной и слоистой фаз:

$$(200)_{\text{сл}} \equiv (222)_{\text{шп}},$$

$$(020)_{\text{сл}} \equiv (4-40)_{\text{шп}},$$

$$[001]_{\text{сл}} \equiv [11-2]_{\text{шп}}.$$

Сравнительный анализ стабильности ромбической и моноклинной слоистой структур LiMnO₂ проведен в работе⁵¹. Результаты расчета показали, что существенную роль в стабилизации ромбической структуры играет антиферромагнитное взаимодействие между ионами Mn³⁺ и, следовательно, для стабилизации слоистой структуры необходимо часть марганца заменить элементами, ослабляющими это взаимодействие. Допирующими элементами могут быть Al, Co, Cr, V, Ti, Mo, Mg, Nb, Zn и Pd.

В системе Li–Mn–O выделена и идентифицирована⁵² еще одна моноклинная фаза, обозначенная как m-Li_xMnO₂ ($x = 0.2–0.3$). Ее можно получить длительным отжигом при 420 К смеси тонко измельченного β -MnO₂ и LiOH. По данным рентгеноструктурного анализа новая фаза имеет примитивную моноклинную ячейку ($a = 9.38$, $b = 5.65$, $c = 4.906$ Å, $\beta = 102.2^\circ$) и стабильна до 820 К.

При термобарической обработке ($P = 6.5$ ГПа; $T = 100$ К) ромбического LiMnO₂ получена полностью разупорядоченная фаза со структурой каменной соли ($a = 4.1658$ Å). Судя по кристаллографическим данным, искажения структуры, обусловленные эффектом Яна–Теллера, не проявляются.⁴

LiFeO₂ существует в нескольких полиморфных модификациях (рис. 3). Неупорядоченная структура кубического α -LiFeO₂ идентична структуре NaCl ($a = 4.158$ Å).⁵³ Струк-

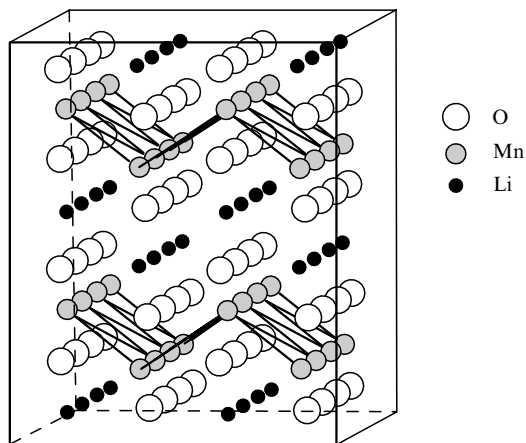


Рис. 2. Кристаллическая структура LiMnO₂.

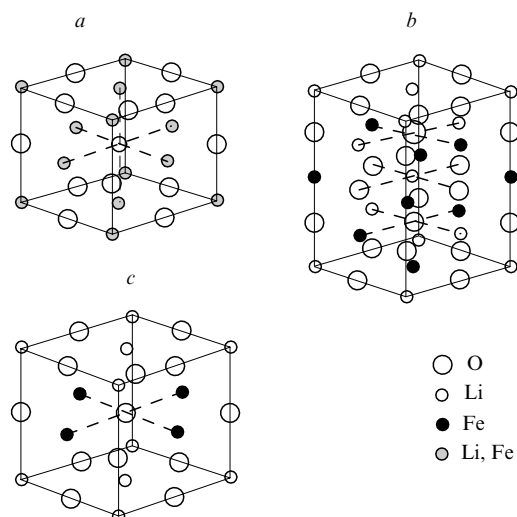


Рис. 3. Структурные модификации LiFeO_2 . *a* — кубическая α -фаза, *b* — тетрагональная β -фаза, *c* — тетрагональная γ -фаза (изображена 1/2 элементарной ячейки).

тура LiFeO_2 — один из немногих примеров структур, в которых два различных катиона занимают одни и те же позиции.^{54, 55} Результаты электронно-микроскопических исследований показали,^{56, 57} что в структуре кубического α - LiFeO_2 присутствуют элементы ближнего порядка. Для γ - LiFeO_2 характерна упорядоченная тетрагональная структура, аналогичная структуре LiScO_2 ($a = 4.057$, $c = 8.759$ Å).⁵⁸ Метастабильная модификация β - LiFeO_2 , по-видимому, является промежуточной между α - и γ -фазами. Относительно структуры β - LiFeO_2 высказаны противоречивые мнения: в одних работах (см., например,⁵³) утверждается, что ячейка является объемно-центрированной тетрагональной, в других (см.^{59, 60}) она рассматривается как моноклинная. Моноклинная структура β -фазы подтверждена с помощью электронной микроскопии⁵⁶ ($C2/c$, $a = 8.571$, $b = 11.59$, $c = 5.147$ Å, $\beta = 145.70^\circ$, $Z = 8$). В случае тетрагональной структуры в распределении катионов по позициям порядка нет; моноклинная же фаза является упорядоченной.

Детальные исследования^{53, 61} показали, что при $T > 570$ К α - LiFeO_2 переходит в β - LiFeO_2 , затем при $T > 870$ К — в упорядоченную γ - LiFeO_2 -фазу, которая при дальнейшем повышении температуры (> 920 К) снова переходит в разупорядоченную α -модификацию. Переходы протекают медленно и зависят от предыстории образца.

В последнее время усилия многих исследователей направлены на получение метастабильных модификаций LiFeO_2 , обладающих слоистой структурой. Например, описан⁶² способ получения LiFeO_2 с гофрированной слоистой структурой, подобной структуре стабильной ромбической модификации LiMnO_2 . Синтез был проведен с помощью ионного обмена между γ - FeOOH и $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакцию проводили в гидротермальных условиях при 370–520 К. Отмечено большое сходство структур полученной фазы и исходного γ - FeOOH . Переход от γ - FeOOH к LiFeO_2 предполагает смещение гофрированных слоев на 1/2 вдоль направления *b*. Параметры решетки LiFeO_2 по рентгенографическим данным: $a = 4.0610(5)$, $b = 2.9621(5)$, $c = 6.0319(11)$ Å. Также по реакции ионного обмена (в отличие от предыдущей ее проводили в спиртовом растворе) получена еще одна ромбическая структура типа гётита с параметрами $a = 9.677(5)$, $b = 2.934$, $c = 5.005$ Å, $Pm\bar{m}a$.⁶³ Интересно, что таким способом при определенных соотношениях Li и Fe оказалось возможным получить полностью разупорядоченную кубическую

модификацию α - LiFeO_2 ($a = 4.161$ Å, $Fm\bar{3}m$),⁶⁴ для синтеза которой обычно необходимы высокие температуры.

По реакции ионного обмена NaFeO_2 в расплавленном хлориде лития был получен⁶⁵ LiFeO_2 со слоистой тригональной структурой α - NaFeO_2 , характерной для данного класса соединений. Установлено, что степень катионного упорядочения зависит от того, насколько упорядочена прекурсорная фаза.

Кроме рассмотренных выше метастабильных форм LiFeO_2 , упоминается (см.⁶⁶) еще об одной низкотемпературной модификации — фазе с туннельной структурой. Однако ее подробного описания в последующих публикациях не появилось.

LiCoO_2 — в виде порошка черного цвета обычно получают при 1200–1300 К из оксида кобальта и карбоната лития. Такую фазу называли высокотемпературной (НТ). Она термически стабильна до 1120 К.⁶⁷ По данным нейтронографического исследования⁶⁸ НТ- LiCoO_2 имеет полностью упорядоченную структуру типа α - NaFeO_2 ($R\bar{3}m$) с параметрами решетки $a = 2.8166$, $c = 14.052$ Å.⁶⁹ Исследование структуры LiCoO_2 проведено на монокристаллах, полученных флюсовым методом.⁷⁰ Слоистая структура НТ- LiCoO_2 очень устойчива, и как показали расчеты,⁷¹ переход порядок–беспорядок возможен при ~ 5100 К; это существенно выше температуры плавления, что делает такой переход практически неосуществимым. В то же время, в соответствии с расчетами,⁷² применение высоких давлений может стимулировать переход и образование кубической фазы.

Синтез при температуре ниже 700 К приводит к образованию низкотемпературной (ЛТ) фазы со структурой, несколько отличной от структуры НТ- LiCoO_2 .^{73–81} По данным нейтронографического исследования⁷⁵ около 6% позиций лития в ЛТ- LiCoO_2 заняты кобальтом. Фаза, образующаяся при деинтеркаляции лития из ЛТ- LiCoO_2 (Li_xCoO_2 ; $1 \geq x \geq 0.5$) может быть описана⁷⁷ как шпинель ($Fd\bar{3}m$), в которой до 80% оставшегося лития располагается в тетраэдрических позициях,⁷⁴ либо фаза с тригональной слоистой структурой ($R\bar{3}m$). Данные, полученные с помощью ЯМР,⁸² указывают на предпочтительность второго варианта, поскольку наблюдаемое этим методом существенное структурное разупорядочение относится ко второй координационной сфере лития и, следовательно, ближайшее окружение лития остается октаэдрическим, так что ЛТ- LiCoO_2 можно рассматривать как частично разупорядоченную тригональную структуру на основе NaCl . Другого мнения придерживаются авторы статьи⁸³. На основании совместного применения методов трансмиссионной электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа они сделали вывод о том, что структуру ЛТ- LiCoO_2 можно рассматривать как промежуточную между идеальной шпинельной и слоистой.

Существует ряд работ, посвященных изучению фазовых превращений как в НТ,^{84–86} так и в ЛТ- LiCoO_2 ,^{75–77} протекающих в процессе электрохимической деинтеркаляции этих соединений. Проведены расчеты стабильности полученных фаз^{87, 88} и построена фазовая диаграмма Li_xCoO_2 .

Полностью деинтеркалированная слоистая фаза CoO_2 ($a = 2.822$, $c = 14.29$ Å) впервые выделена и описана авторами работы⁸⁹. Неожиданно оказалось, что несмотря на процессы структурного разупорядочения, протекающие при электрохимической деинтеркаляции, степень структурного порядка полученной фазы очень высока. Ряд метастабильных полиморфных модификаций образуется при электрохимической деинтеркаляции Li_xCoO_2 ,⁹⁰ полученного ионным обменом из $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$.⁹¹ В зависимости от глубины деинтеркационного процесса меняется способ упаковки октаэдров CoO_6 .

Фазовые превращения, протекающие при химической экстракции лития из LiCoO_2 с образованием $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$, опи-

саны в работе⁹². Обнаружено, что обычная гексагональная структура сохраняется только до состава $\text{Li}_{0.92}\text{CoO}_2$; при более глубокой экстракции лития появляется вторая, также гексагональная фаза, а для составов, начиная с $\text{Li}_{0.79}\text{CoO}_2$, она становится единственной. Гексагональные структуры различаются отношением c/a , которое для второй фазы заметно больше.

LiNiO_2 со структурой, подобной структуре $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ($a = 2.878$, $c = 14.19 \text{ \AA}$), был впервые описан в работе⁹³. Данный оксид изоструктурен LiCoO_2 и LiVO_2 . Распределение атомов по позициям: $\text{Ni}(3a)$ (0, 0, 0); $\text{Li}(3b)$ (0, 0, 1/2); $\text{O}(6c)$ (0, 0, 1/4)(0, 0, -1/4). Отношение $c/a = 4.93$ свидетельствует о практически идеальной кубической плотнейшей упаковке подрешетки кислорода, для которой $c/a = 2\sqrt{6} = 4.90$. Исследование кооперативного эффекта Яна–Теллера методом EXAFS показало, что в результате локального искажения в октаэдрах NiO_6 имеются два длинных (2.09 Å) и четыре коротких (1.91 Å) расстояния $\text{Ni}-\text{O}$.^{94, 95}

Слоистый оксид LiNiO_2 традиционно рассматривают как крайний член ряда твердых растворов $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. Упорядочение катионов, происходящее при увеличении концентрации лития в Li_xNiO_2 , хорошо известно и детально обсуждалось в ряде работ.⁹⁶ Неупорядоченная фаза ($x < 0.56$) изоструктурна NiO (тип NaCl), а образование слоистой структуры состоит в упорядочении ионов переходного и щелочного металлов в чередующихся плоскостях (111) кубической решетки типа NaCl и сопровождается понижением симметрии до тригональной. В силу близости ионных радиусов Ni^{3+} и Li^+ степень упорядочения катионов по позициям в чередующихся плоскостях (η) может меняться в широких пределах даже при неизменном соотношении переходного и щелочного металлов. Например, в работах^{97, 98} описаны синтез и свойства практически стехиометрического LiNiO_2 с $0 \leq \eta \leq 1$. Значение параметра структурного порядка $\eta = 0$ соответствует кубическому LiNiO_2 , полученному закалкой LiNiO_2 с $\eta = 1$ от температуры 1200 К.⁹⁷ Закаленная фаза метастабильна, поэтому при температурах выше 600 К возможен процесс упорядочения.

Температура перехода порядок → беспорядок (слоистая → кубическая структура) составляет 1020 К.⁹⁹ Переход протекает медленно и не является полностью обратимым.

Трудности синтеза стехиометрического LiNiO_2 связаны с потерей лития в процессе спекания.^{100–102} При этом существует линейная зависимость между параметром кубической или тригональной решетки и значением x в $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$.⁹⁶ Варианты синтеза, позволяющие минимизировать потери лития, описаны в работе¹⁰³.

Отметим, что для $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ даже после очень длительного отжига при достаточно высоких температурах (1100 К) характерна внутренняя неоднородность состава.¹⁰⁴ Оказалось, что процедура уточнения структуры более эффективна в рамках «многофазной системы», чем «однофазной».

С помощью рентгеноструктурного анализа было исследовано катионное распределение в нестехиометрических растворах $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$.¹⁰⁵ Подтверждено, что по мере увеличения x степени заполнения позиций $3a$ и $3b$ ионами лития (никеля) сближаются, и это приводит при $x \geq 0.4$ к их статистическому распределению.

Существуют две модели катионного распределения в $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$. Согласно первой модели, сверхстехиометрический никель занимает свободные позиции в слоях лития, и оксид может быть описан формулой $[\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x][\text{Ni}]\text{O}_2$.¹⁰⁶ Согласно второй модели, предполагается частичное перемешивание катионов в обеих позициях; в этом случае формула оксида $[\text{Li}_{1-x-\delta}\text{Ni}_{x+\delta}][\text{Ni}_{1-\delta}\text{Li}_\delta]\text{O}_2$.^{105, 106} Если состав оксида близок к стехиометрическому, то, по мнению авторов статьи¹⁰⁷, первая модель более вероятна.

Отметим, что в $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ никель, занимающий позиции $3a$ в подрешетке никеля, находится преимущественно в состоянии Ni^{3+} , в то время как в литиевой подрешетке (позиции $2a$) в основном присутствуют ионы двухвалентного никеля.¹⁰⁸

В работе¹⁰⁶ показано, что концентрационный переход порядок – беспорядок в $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ можно хорошо моделировать, используя представление о «решеточном газе». Получены зависимости параметра порядка от содержания лития и отмечено, что даже для стехиометрического состава $\eta_{\text{max}} = 0.96$. Кроме того, показано, что и в области существования кубических структур ($x \geq 0.4$) проявляются эффекты ближнего структурного порядка, которые детально изучены с помощью синхротронного рентгеновского излучения.¹⁰⁹ На основании полученных данных оценены размеры доменов с ближним порядком.

Малое значение фактора рентгеновского рассеяния для лития не позволяет с помощью рентгенографии с достаточной точностью определять степень катионного разупорядочения в $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ вблизи стехиометрического состава. Для этой цели используют другие методы, такие как ЭПР (см.¹¹⁰) или рентгеновскую абсорбционную спектроскопию.¹¹¹ Так, установлено¹¹¹ наличие двух различных состояний $\text{Ni}-\text{O}$ (2.07 и 1.94 Å), соотношение между которыми менялось с изменением x .

В результате трех последовательных переходов первого рода, происходящих при электрохимическом извлечении лития^{112, 113} (при высоких напряжениях возможно получение и практически полностью деинтеркалированных фаз « NiO_2 »¹¹⁴), структура LiNiO_2 изменяется следующим образом: гексагональная → моноклиная → гексагональная' → гексагональная". Соотношения параметров элементарных ячеек моноклиной ($C2/m$, аналогичная наблюдаемой для NaNiO_2) и гексагональной фаз следующие:

$$a_m = \sqrt{3}a_h,$$

$$b_m = a_h,$$

$$c_m = \frac{c_h}{3\sin\beta},$$

$$\beta = 180 - \arctg \frac{c_h}{\sqrt{3}a_h}.$$

Существенно также, что моноклиная фаза образуется только при деинтеркаляции $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$, имеющего состав, близкий к стехиометрическому; при деинтеркаляции же $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ с $x \geq 0.05$ симметрия сохраняется.¹¹⁵ Стехиометрия исходного соединения влияет и на процесс химической деинтеркаляции: экстракция лития и примесного никеля из слоев лития при уменьшении содержания лития дополняется ионным обменом с участием протонов.¹¹⁶

Значительную роль в стабилизации моноклиной фазы играет присутствие никеля в литиевых слоях.¹¹⁷ С использованием метода EXAFS установлено,¹¹⁸ что локальное искажение октаэдров NiO_6 в моноклиной деинтеркалированной фазе Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 0.75$) существенно ниже, чем в стехиометричной тригональной. Это объяснено электронным обменом между позициями Ni^{3+} и Ni^{4+} . Кроме того, результаты электронно-микроскопического исследования показали существование в моноклиной фазе сверхструктуры, обусловленной частичным упорядочением ионов лития (вакансий в литиевых слоях).¹¹⁹ Деинтеркалированная фаза Li_xNiO_2 термически нестабильна, и при 453 К слоистая гексагональная структура меняется на кубическую структуру шпиннели, при этом происходит потеря кислорода.¹²⁰

Известны попытки получить сверхстехиометрический литио оксид $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$.^{121, 122} Например, описана фаза с $x \geq 1.3$, имеющая моноклиную структуру.^{122, 123} Эта структура также основана на плотной упаковке кислородных слоев

(слегка искаженных), отделяющих чисто литиевые слои от слоев, заполненных на $1/3$ ионами лития и на $2/3$ ионами никеля.

III. Магнитные свойства оксидов LiMO_2

Структурные различия в ряду оксидов LiMO_2 , где М — переходный 3d-металл, не очень значительны: кристаллические структуры различаются лишь способом упорядочения катионов щелочного и переходного металлов в плоскостях исходной кубической решетки. Несмотря на это магнитные свойства данных соединений чрезвычайно разнообразны.

LiVO_2 . Магнитные эффекты, свидетельствующие о фазовом переходе в LiVO_2 , впервые описаны в работе¹³. При нагреве от 450 К происходит четырехкратное возрастание магнитной восприимчивости (рис. 4); при более высоких температурах она практически не зависит от температуры. Для объяснения магнитных свойств LiVO_2 в области ниже температуры перехода предложен¹²⁵ механизм формирования молекулярных орбиталей в базисной плоскости гексагональной структуры LiVO_2 . Образующиеся таким образом тригональные кластеры V_3 являются немагнитными вследствие гейзенберговского антиферромагнитного обмена и фазовый переход связан с их разрушением.

В другой модели не предполагают изменения симметрии.^{4, 126} Согласно этой модели, низкотемпературные магнитные данные интерпретируют с точки зрения существования двумерного «металлического» кластера из атомов ванадия со связями металл–металл между ними. В высокотемпературной области d-электроны коллективизируются, и LiVO_2 становится узкозонным металлом. Этот факт был зафиксирован путем измерения ИК-спектров и исследования электропроводности,⁴ а также с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии.¹²⁷ Фазовые переходы, которые, как и в модели, рассмотренной выше, связаны с изменением критического расстояния М–М, характерны для многих простых оксидов переходных металлов: V_2O_3 , VO_2 , V_4O_7 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 .^{128–131} Роль структурных изменений в LiVO_2 в фазовом переходе первого рода из немагнитной в магнитную фазу подробно рассмотрена в работе¹³². Установлено, что вследствие изменений магнитной энергии высокотемпературная фаза более стабильна.

LiCrO_2 . Начало изучению магнитных свойств LiCrO_2 , как и многих других рассматриваемых оксидов, было положено в работе¹³. Результаты измерения магнитной восприимчивости показали антиферромагнитное упорядочение ниже 300 К и парамагнетизм Кюри–Вейсса с $\Theta = -577$ К и $\mu_{\text{ef}} = 3.71 \mu_B$ выше 300 К. В дальнейшем характеристики уточ-

нялись: по данным работы¹³³, температура Нееля T_N равна 56 К; значение μ_{ef} , полученное методом ЭПР,¹³⁴ составило $3.8258 \mu_B$ (различие в $0.0529 \mu_B$ по сравнению с чисто спиновым значением связывают со спин-орбитальным взаимодействием).

Магнитную структуру LiCrO_2 изучали многие исследователи.^{135–137} Предполагается,¹³⁵ что она является двумерной с параметром обменного взаимодействия внутри слоя $J = -39 \pm 1$ К. На основании данных по рассеянию нейтронов на монокристаллах для LiCrO_2 предложена¹³⁷ магнитная структура с волновым вектором $\mathbf{k} = [1/3, -2/3, 3/2]$.

Относительное направление спинов ближайших ионов Cr^{3+} в магнитных плоскостях LiCrO_2 объясняют конкуренцией прямых антиферромагнитных взаимодействий и двойного косвенного ферромагнитного обмена.

Во многих работах (см., например,^{138, 139}) структуру LiCrO_2 рассматривают как гейзенберговскую тригональную решетку. Такие соединения привлекают внимание исследователей в связи с возможностью существования в ферромагнетиках магнитного порядка, отличного от классического неелевского. При совместном анализе данных о магнитной восприимчивости, рассеянию нейтронов и намагниченности сделаны следующие выводы:¹⁴⁰ во-первых, при магнитном фазовом переходе в каждом слое, содержащем ионы Cr^{3+} , образуется 120-градусная магнитная структура; при этом магнитное упорядочение как в слоях, так и вдоль оси c происходит при одной температуре Нееля; во-вторых, магнитная структура характеризуется двумя волновыми векторами $\mathbf{k} = [1/3, 1/3, 0]$ и $[-2/3, 1/3, 1/2]$.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости LiCrO_2 представлена на рис. 5.

LiMnO_2 . Первые данные о магнитных свойствах ромбического LiMnO_2 можно также найти в работе¹³, в которой сделан вывод о наличии в нем антиферромагнитного превращения при 300 К. Этот факт был подтвержден более детальными исследованиями.^{39, 141} Основные закономерности изменения магнитной восприимчивости следующие: парамагнитное поведение в соответствии с законом Кюри–Вейсса при температурах выше 600 К ($\Theta = -1056$ К, $\mu_{\text{ef}} = 4.82 \mu_B$ на один ион Mn^{3+}); широкий максимум магнитной восприимчивости при 400 К и расхождение ниже 100 К политерм, измеренных после охлаждения в нулевом поле и в поле 100 Э (рис. 6). На основании данных по рассеянию нейтронов предложена магнитная структура LiMnO_2 с волновым вектором $\mathbf{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$ и магнитным моментом $3.69 \mu_B$ на один ион Mn^{3+} , преимущественно направленным вдоль оси b . Температура Нееля, характеризующая фазу с трехмерным магнитным порядком, составляет 261.5 К;¹⁴¹ выше этого значения наблюдаются эффекты ближнего 2D-порядка.

Кроме того, при 50 К в LiMnO_2 обнаружен еще один магнитный эффект, предположительно обусловленный появлением слабого ферромагнетизма,^{139, 141} на величину и

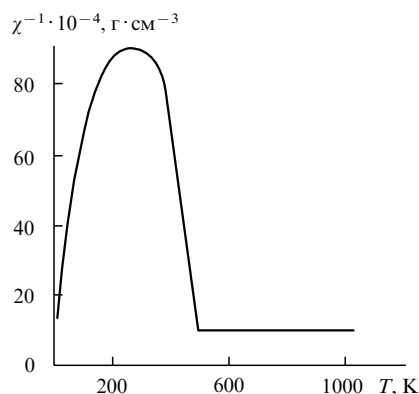


Рис. 4. Температурная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости LiVO_2 .¹²⁴

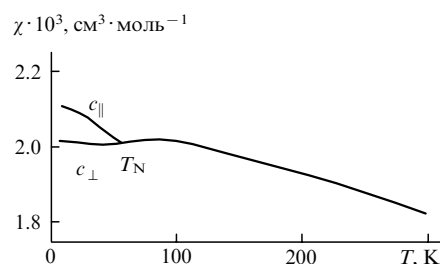


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости LiCrO_2 .¹⁴⁰

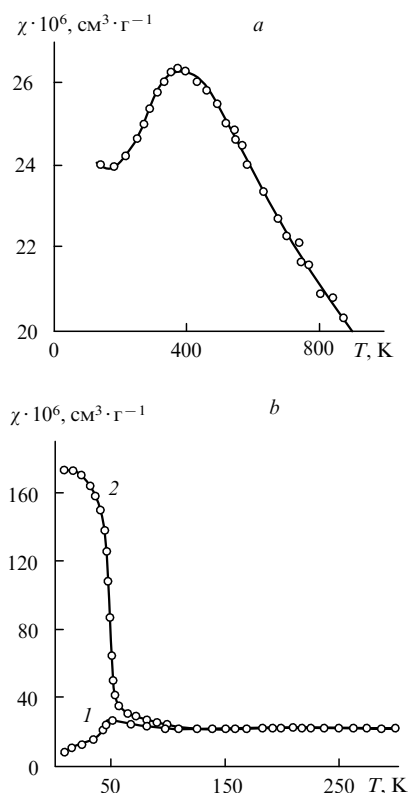


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости LiMnO_2 в областях 100–1000 К (а) и 4–300 К (б).^{141, 142}
1 — охлаждение в нулевом поле, 2 — охлаждение в поле 100 Э.

температуру проявления которого влияет стехиометрия состава. Показано,¹⁴² что даже небольшое число структурных дефектов может радикально менять магнитные характеристики LiMnO_2 в этой области. Измерены магнитные восприимчивости составов $\text{Li}_{0.99}\text{MnO}_2$, $\text{Li}_{1.01}\text{MnO}_2$, а также $\text{LiMnO}_{1.99}$. По мнению авторов сообщения¹⁴², наиболее вероятной причиной образования трехмерной магнитной структуры является присутствие ионов марганца в позициях лития, служащих мостиками между двойными слоями марганца. Поэтому предположили, что $\text{Li}_{0.99}\text{MnO}_2$ более склонен к трехмерному упорядочению, чем LiMnO_2 . Присутствие же сверхстехиометрического лития в $\text{Li}_{1.01}\text{MnO}_2$ должно, по-видимому, подавлять образование дефектов типа Mn_{Li} и, следовательно, образование трехмерной магнитной структуры. Данные, полученные для дефектных образцов, подтвердили это предположение: действительно, возникновение дефектов типа Mn_{Li} благоприятствует образованию трехмерной магнитной структуры. Анализ кривых намагничивания показал, что значения спонтанной намагниченности возрастают в ряду $\text{Li}_{1.01}\text{MnO}_2$, LiMnO_2 , $\text{Li}_{0.99}\text{MnO}_2$, $\text{LiMnO}_{1.99}$: она равна соответственно 0.282, 0.333 и 0.421 Гс·см³·г⁻¹. В этом же ряду увеличиваются и значения коэрцитивной силы: 1100, 2651 и 5974 Э. Повышение температуры магнитного упорядочения у составов с дефицитом лития или кислорода по сравнению со стехиометрическим LiMnO_2 тоже свидетельствует в пользу высказанной гипотезы.

Кубическая модификация LiMnO_2 , полученная при высоких давлениях, является антиферромагнетиком с $T_N = 40$ К, $\Theta = -200$ К и $\mu = 4.90 \mu_B$.⁴

LiFeO₂. Все три модификации LiFeO_2 (α , β , γ) при низких температурах упорядочиваются антиферромагнитно (рис. 7); температура Нееля для α - и β - LiFeO_2 составляет 42 К, а для γ - LiFeO_2 — 295 К. Для всех трех модификаций

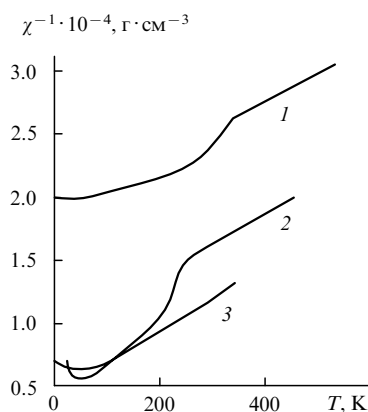


Рис. 7. Температурная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости LiFeO_2 .⁵⁷
1 — γ - LiFeO_2 , 2 — α - LiFeO_2 , 3 — β - LiFeO_2 .

отмечено отклонение температурной зависимости магнитной восприимчивости в парамагнитной области от закона Кюри – Вейсса, что связывают с наличием элементов ближнего порядка в распределении ионов железа и лития. Магнитные структуры α - и γ - LiFeO_2 установлены¹⁴³ на основании изучения эффекта Мёссбауэра и данных по рассеянию нейтронов. Последняя структура характеризуется тетрагональной магнитной симметрией и сильным антиферромагнитным сверхобменным взаимодействием между ионами Fe^{3+} в плоскостях (001) и гораздо более слабым межплоскостным взаимодействием. Магнитные моменты ионов направлены вдоль оси [001]. Особенностью магнитной структуры кубической фазы α - LiFeO_2 является ферромагнитное упорядочение спинов внутри параллельных плоскостей (111), антиферромагнитно связанных друг с другом. Для появления данной структуры необходимо существенное разделение ионов лития и железа в чередующихся плоскостях (111). Такая тенденция была продемонстрирована с помощью эффекта Мёссбауэра.

Магнитные свойства метастабильной слоистой модификации LiFeO_2 , полученной гидротермальным способом, описаны в работах^{144, 145}. Показано существование антиферромагнитного упорядочения ниже 20 К. Никаких эффектов, связанных с переходом в состояние спинового стекла, характерных для изоструктурной фазы LiNiO_2 , обнаружено не было. Показано, что изменение степени катионного упорядочения может влиять на температуру Нееля.

LiCoO₂. Трехвалентный кобальт в LiCoO_2 находится в низкоспиновом состоянии¹⁴⁶ $(t_{2g}^6 e_g^0)$ и, следовательно, магнитный момент Co^{3+} равен нулю. В силу этого магнитная восприимчивость LiCoO_2 не должна зависеть от температуры. Однако это утверждение справедливо только для стехиометрических образцов.¹⁴⁷ Наличие дефектов в LiCoO_{2-x} и связанных с ними парамагнитных центров, каковыми, по-видимому, являются ионы Co^{2+} , приводит к возрастанию магнитной восприимчивости и к ее зависимости от температуры. Это подтверждено данными термогравиметрии. Парамагнитная составляющая была описана и для LiCoO_2 , сверхстехиометрического по литию.⁸²

На политермах магнитной восприимчивости как стехиометрического, так и дефектного LiCoO_2 при температурах выше 750 К обнаружено^{13, 147} обратимое возрастание восприимчивости (рис. 8). Такое возрастание при повышении температуры свидетельствует о появлении парамагнитных центров. По поводу природы этих центров высказаны следующие предположения.

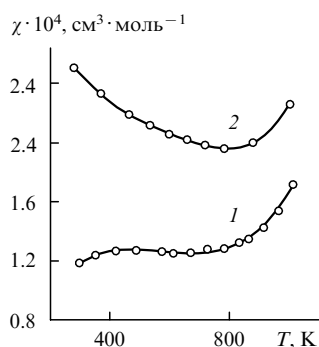
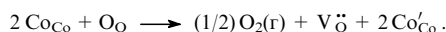


Рис. 8. Температурная зависимость магнитной восприимчивости LiCoO_2 .¹⁴⁷

1 — синтез и измерения в атмосфере кислорода; 2 — синтез и измерения в вакууме.

1. При температуре выше 750 К в LiCoO_2 в результате кислородного обмена с газовой фазой возникают термически активируемые дефекты. Возможен следующий процесс дефектообразования, приводящий к возникновению парамагнитных центров $\text{Co}^{2+}(\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet})$:



Появление одной вакансии кислорода приводит к возникновению двух парамагнитных центров.¹⁴⁷

2. Причиной возрастания магнитной восприимчивости является переход ионов Co^{3+} в высокоспиновое состояние $(t_{2g}^{\alpha})^3(t_{2g}^{\beta})^1(e_g)^2(\mu_{\text{ef}}^2 = 24 \mu_B^2)$.¹³

Магнитная восприимчивость химически делитированного LiCoO_2 исследована в работе⁹². Показано, что восприимчивость всех составов независимо от степени извлечения лития в интервале температур от 83 до 300 К подчиняется закону Кюри – Вейсса. Приведены следующие значения эффективных моментов:

Оксид	LiCoO ₂	Li _{0.92} CoO ₂	Li _{0.76} CoO ₂	Li _{0.61} CoO ₂
$\mu_{\text{ef}}, \mu\text{В}$	1.157	1.164	1.731	1.733

Отмечено малое изменение эффективного магнитного момента для двух последних составов. Этот факт авторы связали с изменением степени локализации электронов.

Магнитные свойства слоистого LiNiO_2 зависят как от стехиометрии, так и от степени структурного порядка. Результаты многочисленных экспериментов часто противоречат друг другу. Предлагаемые многочисленные интерпретации полученных данных также противоречивы.

В работе⁹⁶ сделан вывод о том, что магнитные свойства LiNiO_2 можно адекватно описать в предположении о низкоспиновом состоянии $((t_{2g}^z)^3 (t_{2g}^\beta)^3 (e_g)^1)$ ионов трехвалентного никеля. В дальнейшем этот факт нашел как экспериментальное подтверждение,¹⁴⁸ так и теоретическое обоснование.¹⁴⁹ Однако в ряде работ (см., например,¹⁵⁰) все же предполагается, что трехвалентный никель находится в высокоспиновом состоянии $((t_{2g}^z)^3 (t_{2g}^\beta)^2 (e_g)^2)$, образующем низколежащий кramerсов дублет с $S = 1/2$.

Существует и другая точка зрения: магнитные свойства LiNiO_2 определяют обменно-связанные пары $(\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{1-})$.¹⁵¹ Процессы зарядовой компенсации, приводящие к появлению дырок в зоне кислорода, подобные наблюдаемым в высокотемпературных сверхпроводниках, в LiNiO_2 впервые были обнаружены при исследовании рентгеновских абсорбционных спектров системы $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$.¹⁵¹ Аналогичные результаты были получены и в работах^{152, 153}. В статье¹⁵⁴ проведены расчеты, подтверждающие возникновение электронной дырки в $2p$ -полосе кислорода, а не в $3d$ -полосе никеля. Тем не

менее нельзя не отметить, что такими методами как ЯМР ^7Li и ЭПР последний факт не подтвержден.¹⁵⁵

Имеется ряд работ, авторы которых рассматривают магнитные свойства LiNiO_2 в связи с проблемой основного состояния двумерных (2D) тригональных антиферромагнетиков со спином $S = 1/2$. Так, в работе¹⁵⁶ впервые высказано предположение о том, что для таких систем основное состояние в модели квантовой жидкости (резонансной валентной зоны) без дальнего магнитного порядка имеет более низкую энергию, чем классическое неелевское. Эту проблему широко обсуждали в связи с предположением о том, что именно резонансная валентная зона отвечает за высокотемпературную сверхпроводимость в сложных оксидах меди.¹⁵⁷ Оксид LiNiO_2 с $S = 1/2$ и структурой, основанной на кубической плотнейшей упаковке атомов кислорода, в которой атомы никеля и лития занимают послойно пустоты (в силу чего межслоевые расстояния существенно превышают внутрислоевые расстояния между магнитными атомами), служит хорошим объектом для применения указанной модели.^{150, 155, 158, 159}

Одно из первых детальных исследований магнитных свойств ряда твердых растворов $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ и LiNiO_2 , как крайнего члена этого ряда, проведено в работе⁹⁶. Основное внимание уделено магнитному превращению в температурной области 200–300 К (обычно эту температуру обозначают как T_{Ni}), имеющему, по мнению авторов, ферримагнитную природу. Установлено, что концентрационные зависимости температуры Кюри и намагниченности $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ имеют максимумы при $x = 0.43$ (рис. 9), в то время как степень структурного порядка η (степень катионного упорядочения в чередующихся плоскостях (111) исходной решетки NaCl) возрастает монотонно с увеличением содержания лития и достигает максимального значения для LiNiO_2 , не равного, впрочем, 100%. Именно последним обстоятельством можно объяснить тот факт, что магнитные измерения, проведенные позднее на образцах LiNiO_2 , обладавших более высокой степенью структурного порядка,^{97, 98, 160–162} не показали магнитного превращения, описанного в работе⁹⁶. Таким образом, магнитное упорядочение является свидетельством того, что $\eta < 1$. В силу структурной особенности идеально упорядоченного LiNiO_2 , заключающейся в том, что плоскости, заполненные магнитными ионами (Ni^{3+}), разделяют три немагнитные плоскости ($\text{O} - \text{Li} - \text{O}$), а частичное разупорядочение обусловлено присутствием ионов никеля в позициях лития (и наоборот), магнитные свойства LiNiO_2 могут служить индикатором структурного порядка образца.

Полное катионное разупорядочение ($\eta = 0$) характерно для кубического LiNiO_2 , магнитные свойства которого опи-

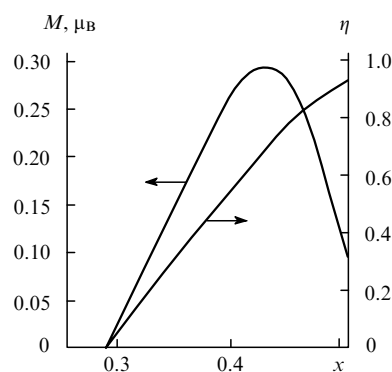


Рис. 9. Концентрационная зависимость намагниченности M и параметра порядка η в $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$.⁹⁶

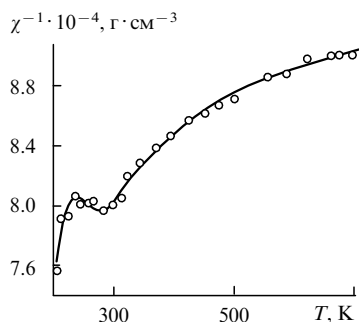


Рис. 10. Температурная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости LiNiO_2 с параметром порядка $\eta = 0.98$

саны в статье⁹⁸. На его политемах магнитной восприимчивости при температуре 280 К обнаружена аномалия, по виду которой было предположено существование перехода парамагнетик – антиферромагнетик (рис. 10).

Подробному исследованию магнитного превращения в этом оксиде при 210 К посвящены работы^{150, 158, 159}. Авторы строили модель магнитной структуры LiNiO_2 в предположении идеального упорядочения. Вместе с тем, судя по описанию условий синтеза ($\text{LiOH} + \text{Ni}_2\text{O}_3$; $T = 1100$ К), степень упорядочения исследуемых образцов не превышала $\eta = 0.8$. Установлено, что ниже температуры перехода LiNiO_2 ведет себя подобно ферромагнетику, но, в отличие от классического ферромагнитного материала, зависимость намагниченности (M) от поля (H) в LiNiO_2 , ниже T_{N1} нелинейная, не достигает насыщения, а неограниченно растет с увеличением поля по закону $M \propto H^{1/\delta}$.

Следует отметить, что описание магнитного превращения, происходящего в LiNiO_2 с $\eta < 1$ в интервале температур 150–300 К, как ферромагнитного,⁹⁶ не подтвердилось в более поздних работах. Нейтронографические исследования показали,^{150, 163} что даже при больших экспозициях магнитные рефлексы ниже точки перехода не появляются. Установлено,¹⁶¹ что упорядочение при 240 К имеет ферромагнитную природу. Такой же вывод сделан и в работе⁹⁸.

Кроме магнитного превращения в области 150–300 К, температура и сама реализация которого зависят от степени структурного порядка LiNiO_2 , при более низких температурах наблюдают и другие аномалии магнитных свойств, и спектр их интерпретаций также чрезвычайно широк. Так, показано,^{160, 162, 164} что практически стехиометричный и полностью структурно упорядоченный LiNiO_2 с 2D-характером Ni–Ni-взаимодействий обнаруживает свойства типичного спинового стекла. На температурной зависимости намагниченности, измеренной после охлаждения в нулевом поле, при 9 К (эту температуру обозначают как T_{N2} ; по данным других авторов T_{N2} составляет 35–50 К, см., например,¹⁶⁵) зафиксирован острый пик, в то время как после охлаждения в ненулевом поле происходит монотонное увеличение магнитной восприимчивости (рис. 11). Частотная зависимость величины и положения пика, полученная при измерении АС-восприимчивости, также свидетельствует о том, что реализуется состояние спинового стекла. В некоторых работах^{159, 166} состояние ниже T_{N2} рассматривают как состояние квантовой жидкости, в которой спины формируют подвижные пары; по мнению авторов статьи¹⁶¹ $T_{N2} = 6$ К является температурой Кюри для двумерной системы Изинга. Такой вывод сделан с учетом значения наклона линейной зависимости $\ln(M/H) - \ln(T - T_c)$, равного -1.7 , которое согласуется с критическим показателем $-7/4$ для 2D-модели Изинга.¹⁶⁷

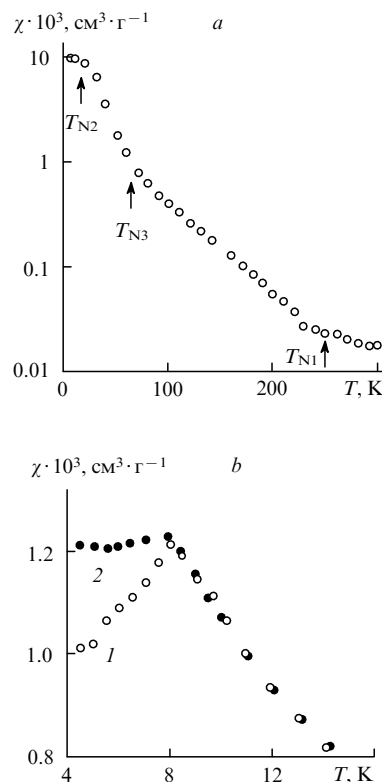


Рис. 11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости LiNiO_2 , измеренная в поле 1000 (а)¹⁶⁵ и 10 Э (б).¹⁶² 1 — охлаждение в нулевом поле, 2 — охлаждение в поле 10 Э.

На температурной зависимости магнитной восприимчивости LiNiO_2 в области температур от 70 до 80 К фиксируют еще одну особую точку — T_{N3} .¹⁶⁵ Значения как T_{N2} , так и T_{N3} зависят от качества образцов.¹⁶⁵ Магнитное поведение LiNiO_2 при низких температурах можно описать следующим образом.¹⁶⁴

1. $T_{N3} < T < T_{N1}$ — область нелинейного намагничивания во внешнем поле. Уменьшение магнитной энтропии на 20%. Реализуется модель фрустраций спиновой системы тригональной решетки с планарным ближним порядком.

2. В области $T_{N2} < T < T_{N3}$ резко возрастает намагниченность. Магнитная энтропия уменьшается вдвое в отсутствие заметных аномалий, свидетельствующих о возникновении дальнего магнитного порядка. Предполагают, что межплоскостные взаимодействия приводят к эффектам ближнего трехмерного порядка.

3. В области $T < T_{N2}$ температурная зависимость намагниченности имеет тенденцию к насыщению. Заметная остаточная магнитная энтропия сохраняется до T_{N2} . Аномалии, связанные с дальним магнитным порядком, отсутствуют. Предполагают возникновение замороженного спинового состояния, несколько отличного от состояния, характерного для обычных спиновых стекол. Отличие состоит в том, что в первом случае температурная зависимость удельной теплоемкости квадратичная, а во втором — линейная.

Вследствие сильного 180-градусного антиферромагнитного взаимодействия $\text{Ni}_{Li} - \text{O} - \text{Ni}_{Ni}$ появляется ферромагнитное взаимодействие между ионами никеля, находящимися выше и ниже Li-слоя, и вокруг дефекта Ni_{Li} образуется малый ферромагнитный кластер.¹⁶⁸ Экспериментально существование такого кластера доказано с помощью ЭПР в полях до 245 ГГц.¹⁶⁹ При этом отмечено, что есть два типа кластеров: одни формируются ниже 235 К, а другие —

ниже 120 К. Такую систему предложено рассматривать как суперпарамагнитную, т.е. состоящую из изолированных ферромагнитных доменов.¹⁵⁵ Образование последних хорошо согласуется с подавлением спонтанной намагниченности в слоистых оксидах.¹⁷⁰

Выше температуры магнитного упорядочения магнитная восприимчивость LiNiO_2 хорошо описывается законом Кюри–Вейсса, параметры которого в различных работах значительно отличаются ($\mu_{\text{eff}} = 1.84 \mu_{\text{B}}$; $\Theta = 79.3 \text{ K}$ (см.¹⁶⁴); $\mu_{\text{eff}} = 2.2 \mu_{\text{B}}$; $\Theta = 2 \text{ K}$ (см.¹⁷¹)). Эти параметры зависят также от стехиометрии и степени структурного порядка. Температурная зависимость $1/\chi$ в магнитно неупорядоченной области не является гладкой, а состоит из линейных участков.⁹⁸ С учетом этого факта высказано предположение о наличии еще одного фазового перехода в LiNiO_2 — перехода парамагнетик–парамагнетик. Возможной причиной излома на зависимости $1/\chi - T$ является переход ионов никеля из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Параметры уравнения Кюри–Вейсса, определенные для низкотемпературного и высокотемпературного участков зависимости $1/\chi - T$ для образцов LiNiO_2 с различными значениями η приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что по мере увеличения степени структурного порядка магнитные моменты и константы Вейсса двух парамагнитных фаз сближаются. Таким образом, и эти параметры могут служить характеристикой полноты катионного упорядочения в LiNiO_2 .

Интересно, что LiNiO_2 , упорядочивающийся антиферромагнитно в метастабильном структурно разупорядоченном состоянии и ферромагнитно при достаточно высоких степенях упорядочения ($\eta = 0.6 - 0.8$ (см.⁹⁸)), в случае предельного упорядочения остается парамагнетиком вплоть до температуры жидкого гелия. Последнее может быть объяснено тем, что, как показано в работе¹⁷², двумерные гейзенберговские системы, к которым, по-видимому, можно отнести предельно упорядоченный оксид LiNiO_2 ,⁹⁸ не имеют дальнего магнитного порядка. Причиной экспериментально наблюдаемого в таких системах фазового перехода является отклонение от идеальности, приводящее к межслоевому взаимодействию. Так, для $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)\text{Cu}_4\text{Cl}_2$ (см.¹⁷³) ферромагнетизм характерен в случае малого числа немагнитных слоев, разделяющих магнитные слои; ферромагнетизм отсутствует при большом числе немагнитных слоев. В случае LiNiO_2 за межслоевое взаимодействие ответственны ионы никеля, попадающие в результате частичного разупорядочения в литиевые слои.

В силу того, что степень структурного упорядочения LiNiO_2 тесно связана со стехиометрией состава, магнитные свойства зависят даже от весьма небольших изменений x в $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$. Подтверждение этому можно найти, например, в работе¹⁶⁰, в которой показано, что образцы с $x \leq 0.01$ при 8 К проявляют термомангнитный гистерезис, характерный для спинового стекла, в то время как у образцов с $x \approx 0.08$ при 5 К появляется спонтанная намагниченность, отвечающая магнитным моментам $\sim 0.3 \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$. Аналогичные данные приведены в статье¹⁷⁴: обнаружено, что LiNiO_2 является спиновым стеклом, а $\text{Li}_{0.93}\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ таковым не является.

Таблица 1. Магнитный момент и константа Вейсса для LiNiO_2 с различной степенью структурного порядка.⁹⁸

η	$T = 200 - 400 \text{ K}$		$T = 600 - 900 \text{ K}$	
	$\mu_{\text{eff}}, \mu_{\text{B}}$	$\Theta, \text{ K}$	$\mu_{\text{eff}}, \mu_{\text{B}}$	$\Theta, \text{ K}$
0.67	1.489	185	2.547	-287
0.85	1.751	131	2.201	-87
0.94	1.869	31	2.061	-36
0.98	1.987	33	2.237	-20

IV. Структура и магнитные свойства твердых растворов $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_2$

Рассматриваемые оксиды LiMO_2 способны образовывать твердые растворы. Внимание исследователей к твердым растворам, в первую очередь, обусловлено возможностью стабилизации типа структуры, благоприятствующего использованию материала в качестве катода в электрохимических устройствах. Кроме того, твердые растворы между соединениями с различным характером катионного упорядочения интересны с точки зрения изучения эффектов ближнего порядка, перехода от трехмерных структур к двумерным и образования новых сверхструктур.

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Оксиды LiNiO_2 и LiCoO_2 образуют непрерывный ряд твердых растворов, имеющих, как и исходные фазы, тригональную структуру с симметрией $R\bar{3}m$. По мере увеличения содержания кобальта (ионный радиус которого меньше, чем ионный радиус никеля) происходит монотонное уменьшение параметров решетки a и c . Однако концентрационная зависимость отношения c/a не является монотонной, и при $x = 0.3$ ее наклон меняется, что свидетельствует о замедлении роста отношения c/a .¹⁷⁵ Аналогичный результат получен и в работе¹⁷⁶, авторы которой, правда, приписали положению этой особой точки состав с $x = 0.5$. По их мнению, при изменении c/a в пределах от 4.96 ($x = 0.5$) до 4.99 ($x = 1$) не происходит перемешивания катионов лития и никеля в октаэдрических позициях гексагональной плотноупакованной решетки. Значение $c/a = 4.99$ соответствует идеальной гексагональной ячейке. При меньших значениях c/a и, соответственно, при больших содержаниях никеля наблюдается частичное катионное разупорядочение, приводящее к отклонению симметрии $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ от идеальной гексагональной в направлении к исходной кубической. Для идеальной плотноупакованной структуры симметрии $Fm\bar{3}m$ $c/a = 4.90$. На основании данных рентгеноструктурного анализа (метод Ритвельда) установлено,¹⁷⁷ что при малых содержаниях кобальта ($x \leq 0.2$) в твердых растворах всегда присутствуют избыточные ионы двухвалентного никеля: $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($t = x(1+z)$). Увеличение содержания кобальта приводит к уменьшению нестехиометричности и стабилизации 2D-структуры.

Стабилизирующее влияние кобальта на 2D-структуру твердого раствора проявляется и при электрохимической деинтеркаляции. Фазовые превращения, происходящие при электрохимической деинтеркаляции LiNiO_2 , в твердых растворах отсутствуют.¹⁷⁸ Это объяснено тем, что кобальт подавляет упорядочение вакансий лития. В то же время следует отметить, что при глубокой химической экстракции лития из твердых растворов, богатых никелем, происходит моноклинное искажение решетки.¹⁷⁹

Чтобы избежать нарушений правильного слоистого строения (2D) твердых растворов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ применяют низкотемпературные методы синтеза, используя в качестве исходного материала, например $\beta\text{-Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}(\text{OH})$ (см.¹⁸⁰) или $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2$.¹⁸¹ Твердые растворы с минимальной степенью катионного разупорядочения получают методами золь–гель^{182, 183} (это относится и к чистому LiNiO_2), пиролиза,¹⁸⁴ соосаждения из растворов.¹⁸⁵

При исследовании твердых растворов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) с помощью метода ЯМР на ядрах ^6Li и ^7Li как в статическом, так и в динамическом режимах^{186, 187} обнаружено существование структурных микронеоднородностей, не связанных с катионным упорядочением. Эти микронеоднородности не приводят к фазовым выделениям и не фиксируются дифракционными методами. Они представляют собой кластеры, состоящие из нескольких ионов кобальта.

По результатам подробных исследований магнитных свойств твердых растворов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) по-

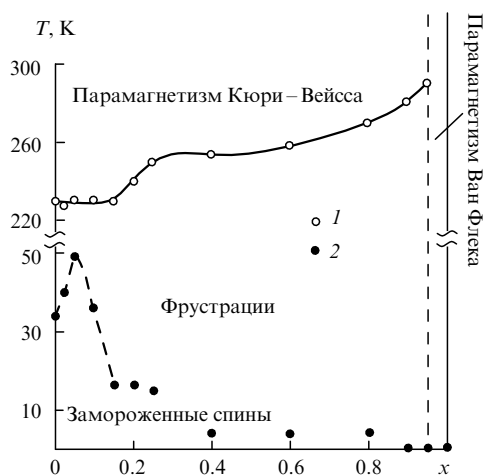


Рис. 12. Магнитная фазовая диаграмма системы LiNiO_2 – LiCoO_2 .¹⁸⁸ 1 — T_{N1} , 2 — T_{N2} .

строена магнитная фазовая диаграмма (рис. 12).¹⁸⁸ Авторы предложили модель, которая описывает магнитные свойства как LiNiO_2 , так и $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. Основой модели является предположение об антиферромагнитном характере взаимодействий в пределах слоя и слабой ферромагнитной связи между слоями. Наиболее важным выводом, вытекающим из модели, является вывод о нестабильности системы из трех подрешеток. Именно с этим связывают отсутствие магнитных рефлексов $(1/3 \ 1/3 \ n)$.

В литературе имеются данные о твердых растворах $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, дополнительно легированных марганцем,¹⁸⁹ магнием,¹⁹⁰ стронцием.¹⁹¹

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$). В соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа,¹⁹² твердые растворы с $0 \leq x \leq 0.3$ изоструктурны слоистому LiNiO_2 , а при большем содержании титана вследствие полного катионного разупорядочения структура становится кубической. Структурные данные, уточненные с помощью метода Ритвельда, свидетельствуют о том, что и в $\text{LiNi}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2$ определенное число ионов переходного металла присутствует в слоях лития, поэтому правильная двумерная структура нарушается. Отметим, что в этих слоях никель находится в двухвалентном, а титан — в трехвалентном состоянии. Этот результат получен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Авторы работы¹⁹² не сообщили, каким образом осуществляется зарядовая компенсация в твердых растворах $\text{LiNi}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2$, содержащих Ni^{2+} : появляется ли там определенное число ионов четырехвалентного титана, либо меняется содержание кислорода. Следует отметить, что степень окисления Ti^{3+} не характерна для соединений титана, синтезированных на воздухе при достаточно высоких температурах, а именно в этих условиях были получены твердые растворы.

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$. Твердые растворы, изоструктурные LiNiO_2 , были исследованы в работах^{193–199}. Некоторое катионное разупорядочение в рамках гексагональной структуры описано в статье¹⁹⁷ и подтверждено в публикации¹⁹³. Для стабилизации трехвалентного состояния ионов никеля и, тем самым, для стабилизации слоистой структуры была разработана¹⁹³ специальная методика соосаждения в окислительной среде. В результате были получены твердые растворы состава $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Степени окисления ионов переходных металлов в этих твердых растворах определены с помощью измерений магнитной восприимчивости. Оказалось, что оба переходных металла в объеме

Таблица 2. Магнитные характеристики $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).¹⁹³

x	Θ , К	$\mu_{\text{эф}}$, μ_B		T_C , К
		эксперимент	расчет	
0	162	1.7	1.74	196
0.1	–118	2.1	2.06	39
0.2	–55	2.2	2.37	53
0.4	–96	3.0	3.00	72
0.5	–107	3.3	3.32	88

образцов находятся в трехвалентных состояниях, на поверхности же обнаружена примесь Mn^{4+} . Во всех твердых растворах обнаружен ферромагнитный переход, температура которого (T_C) повышается с увеличением содержания марганца. Исключение составляет чистый LiNiO_2 , для которого характерны сильные межслоевые ферромагнитные взаимодействия типа $\text{Ni}(3b) - \text{O} - \text{Ni}(3a) - \text{Ni}(3b)$, обуславливающие высокую T_C . Существование ферромагнитного перехода как в чистом LiNiO_2 , так и в твердых растворах $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+\delta}$ свидетельствует о неполноте катионного упорядочения и о присутствии ионов переходного металла в литиевых слоях. Магнитные характеристики для $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) приведены в табл. 2.

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. В системе $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ существуют два типа твердых растворов. Составы с $0 < x < 0.22$ изоструктурны LiNiO_2 . Степень их упорядочения постепенно уменьшается, что проявляется в ослаблении рентгеновских отражений, сверхструктурных по отношению к базовым кубическим, а в интервале концентраций $0.42 < x < 1$ образуются кубические твердые растворы. Промежуточная область двухфазна.^{200–202} При изучении этой системы можно проследить изменение магнитных свойств при понижении размерности от 3D (LiFeO_2) до 2D (LiNiO_2).

Магнитная восприимчивость всех составов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ при $T > 300$ К подчиняется закону Кюри–Вейсса. Для первой группы твердых растворов характерен переход в магнитоупорядоченную фазу. Температура перехода, как и спонтанная намагниченность, повышается с увеличением содержания железа. Наличие магнитного упорядочения в интервале от 150 до 200 К свидетельствует о частичном катионном разупорядочении, т.е. о присутствии некоторого количества ионов переходного металла в Li-слоях. Структурные данные, подтверждающие сказанное выше, получены в работе²⁰³. Для состава с 20% железа распределение катионов по позициям выглядит следующим образом: $[\text{Li}_{0.965}\text{Mn}_{0.035}]_{36}[\text{M}_{0.965}\text{Li}_{0.035}]_{36}\text{O}_2$, $M = 0.2\text{Fe} + 0.8\text{Ni}$.

Отсутствие сверхструктурных по отношению к решетке NaCl линий на рентгенограммах второй группы твердых растворов однозначно указывает, что упорядочения ионов щелочного и переходного металлов в плоскостях, аналогичного наблюдаемому в LiNiO_2 , не происходит. Тем не менее при $T < 200$ К для таких твердых растворов существует зависимость магнитной восприимчивости от поля, которая усиливается с увеличением содержания никеля, что свидетельствует о магнитном упорядочении.²⁰¹ Спонтанная намагниченность, как показала статистическая обработка полимера намагниченности методом термодинамических коэффициентов, отсутствует. Следовательно, в структурно разупорядоченных образцах нелинейный характер намагниченности обусловлен ближним порядком, проявление которого связано со склонностью ионов никеля к образованию агрегатов в рамках данной структуры. Другими словами, обменные взаимодействия, приводящие к магнитному упорядочению, ограничены в твердых растворах пределами большего или меньшего ансамбля атомов, при этом условия

для перколяции отсутствуют. Такую систему рассматривают²⁰¹ как суперпарамагнитную. С учетом указанных представлений проведена оценка размеров кластеров. Объем магнитных кластеров увеличивается с возрастанием содержания никеля в кубическом твердом растворе, и при концентрации никеля более 43% система становится сначала двухфазной, а затем гексагональной.

Число атомов в кластерах (n) и их средние размеры (d) для суперпарамагнитной области $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ следующие:²⁰¹

x	0.1	0.2	0.3	0.4
n	17	28	38	116
$d, \text{\AA}$	7	8	9	13

$\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Эту группу твердых растворов изучали в работах^{204,205}. Тип кристаллической структуры для нее определяется соотношением ионов переходных металлов:²⁰⁵ до $x < 0.2$ формируются оксиды с тригональной структурой, при $0.2 \leq x \leq 0.7$ реализуется кубическая структура, а при больших содержаниях марганца растворы становятся тетрагональными ($I4_1/amd$). Следует отметить, что для получения твердых растворов в интервале концентраций $0.2 \leq x \leq 1$ синтез проводили в среде азота.

По другому пути пошли авторы статьи²⁰⁵, исследовавшие твердые растворы между двумя слоистыми соединениями — LiCoO_2 и Li_2MnO_3 . Оказалось, что для образования твердых растворов (а не механической смеси крайних членов) необходимо проводить синтез при избытке лития. Структуры всех полученных таким образом твердых растворов были моноклинными. Соотношение для перевода тригональной (гексагональной) ячейки LiCoO_2 в моноклинную следующее (на примере параметра a):

$$a_h = \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{3} \sin \beta \right) a_m.$$

Характер изменения магнитных свойств твердых растворов $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), образованных диамагнетиком LiCoO_2 и антиферромагнетиком Li_2MnO_3 ($T_N = 50 \text{ K}$, $\Theta = -33 \text{ K}$, $\mu_{\text{ef}} = 3.83 \mu_B$ (см.²⁰⁶)), является немонотонным: при $x \leq 0.5$ соединения парамагнитны, при большем содержании марганца наблюдается антиферромагнитный переход. Анализ концентрационной зависимости эффективного магнитного момента показывает, что при содержаниях марганца $> 75\%$ марганец находится в состоянии Mn^{4+} , а при его содержании $< 75\%$ можно предположить присутствие трехвалентных ионов марганца.

Методы получения твердых растворов $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, а также $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ со слоистой структурой рассмотрены в работе²⁰⁷.

$\text{LiCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$. Результаты исследования этой системы, проведенные как на поли-, так и на монокристаллах, опубликованы в статье²⁰⁸. Данная система, подобно $\text{LiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$,

образована двумя фазами, одна из которых имеет упорядоченную слоистую структуру, а другая является кубической, и для нее характерно статистическое распределение ионов металлов по структурным позициям. Установлено, что переход от кубической структуры к тригональной происходит при содержании LiFeO_2 в растворе, равном 73%. Это значение концентрации несколько отличается от значения, приведенного в работе²⁰⁹ ($\sim 85\%$). При изучении магнитной восприимчивости структурно упорядоченных составов были выявлены аномалии вблизи 50 K, свидетельствующие, по мнению авторов, о трехмерном антиферромагнитном упорядочении. Выше указанной температуры магнитные взаимодействия имеют двумерный характер. Изучение спектров Мёссбауэра показало,²¹⁰ что и при низких температурах 2D-взаимодействия являются основными. При температурах выше 400–600 K изменение магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри–Вейсса. Магнитные характеристики системы представлены в табл. 3. Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями магнитного момента связывают с анизотропией магнитных взаимодействий.

Для объяснения параболической концентрационной зависимости константы Вейсса (Θ) выделены и оценены (на основании данных по магнитной восприимчивости) внутри- (J_1) и междослоевые (J_2) обменные взаимодействия. Кроме того, получены парциальные значения констант Вейсса, относящиеся к различным типам взаимодействий. Так, для междослоевых взаимодействий $\Theta_2^{\text{Cr-Cr}} = -185 \text{ K}$, $\Theta_2^{\text{Cr-Fe}} = 59 \text{ K}$, $\Theta_2^{\text{Fe-Fe}} = -30 \text{ K}$.

$\text{LiV}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ и $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$. Данные системы синтезированы и исследованы авторами работы²¹¹. Была поставлена задача проследить, как сказывается частичное замещение ванадия в LiVO_2 ионом со спином $S \neq 1$ на структурных и магнитных параметрах фазового перехода. Считалось, что в первой системе присутствуют ионы V^{2+} с $S = 3/2$, а во второй — Al^{3+} с $S = 0$; твердые растворы имеют достаточно узкие области гомогенности — соответственно $0 \leq x \leq 0.06$ и $0 \leq x \leq 0.1$. Установлено, что в обеих системах температура фазового перехода понижается по сравнению с чистым LiVO_2 . Кроме того, обнаружено слабое но систематическое уменьшение константы Кюри в низкотемпературной фазе $\text{LiV}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, свидетельствующее о вкладе в общую магнитную восприимчивость «треугольных» кластеров $\text{V}^{3+} - \text{V}^{2+} - \text{V}^{3+}$ с $S = 1/2$, разделенных синглетными тримерами. На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что константа обменного взаимодействия между ионами V^{3+} и температура перехода зависят как от расстояния V–V, так и от смещений ионов ванадия из своих позиций.

Другие твердые растворы. В работах^{212,213} приведены сведения о твердых растворах $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($x \leq 0.25$) со структурой LiNiO_2 . По мере увеличения содержания алюминия происходит некоторое увеличение отношения c/a . Сле-

Таблица 3. Магнитные характеристики $\text{LiCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$.²¹⁰

x	Константа Кюри, $\text{см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$	μ_{ef}, μ_B		Θ, K	Θ_1, K	Θ_2, K	T_N, K	$J_1/k, \text{K}$	$J_2/k, \text{K}$
		эксперимент	расчет						
0	1.58	3.57	3.87	–570	–472	–98	15	–33	–6.9
0.1	1.98	4.17	4.07	–546	–399	–147	56	–25	–8.5
0.2	1.76	3.77	4.28	–300	–180	–120	40	–17	–4.3
0.3	1.90	3.91	4.49	–204	–138	–66	35	–11	–2.2
0.4	1.81	3.83	4.69	–25	7.5	–32.5	50	–0.70	–1.1
0.5	1.82	3.83	4.90	0	16.3	–16.3	55	0.58	–0.6
0.6	2.40	4.39	5.10	–47	–35.5	–11.5	45	–1.8	–0.7
0.7	2.64	4.65	5.30	–94	–80.5	–13	40	–3.7	–0.6

дует отметить, что введение в соединения LiMO_2 алюминия рассматривается как один из факторов, стабилизирующих слоистую структуру типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$, которая наиболее благоприятна с точки зрения электрохимии. Расчет смешиваемости для восьми составов системы $\text{LiAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ показал,²¹⁴ что в случае $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ слоистые твердые растворы образуются в области температур, которые обычно используют при синтезе, в случае $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ существует низкотемпературная область несмешиваемости. Особое внимание уделено системам $\text{LiAl}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ и $\text{LiAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, которые, судя по расчетам, полностью смешиваются до 600°C . Ограничения, возникающие при более высоких температурах, связаны с переходом LiAlO_2 в тетрагональную γ -модификацию.²¹⁵ Эксперимент показал,²¹⁶ что если проводить синтез $\text{LiAl}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ при 650 K , то можно получить аморфную модификацию, а при $700\text{--}900^\circ\text{C}$ формируется слоистая гексагональная структура. Существенно, что в $\text{LiAl}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, так же как и в $\text{LiAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, алюминий может смещаться из октаэдрических позиций.²¹⁷ Синтез твердых растворов $\text{LiAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) описан в работе²¹⁸.

Растворимость алюминия в LiMnO_2 достигает максимума ($5\text{--}7\%$) при 1220 K .²¹⁹ Существование максимума, как и в предыдущем случае, объясняют образованием $\gamma\text{-LiAlO}_2$. За счет введения в LiMnO_2 даже очень небольшого количества алюминия можно получать слоистую структуру типа NaFeO_2 . К такому же эффекту приводит и легирование хромом.²²⁰

Была показана также возможность образования твердых растворов $\text{LiCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$,²²¹ $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$,²²² $\text{LiNi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$.²²³

V. Заключение

Сложные оксиды с общей формулой LiMO_2 , где M — трехвалентный переходный $3d$ -металл, рассматривают как неорганические функциональные материалы нового поколения.^{224, 225} Это, в первую очередь, связано с их хорошими электрохимическими характеристиками. Данное обстоятельство стимулировало многочисленные исследования, носящие не только прикладной, но и фундаментальный характер. Особенно важное место занимают структурные и магнитные исследования, так как слоистая структура, характерная для многих соединений LiMO_2 , не только обеспечивает хорошую диффузию щелочного металла, необходимую для проведения электрохимических процессов, но и представляет большой интерес с точки зрения изучения низкоразмерных магнитных взаимодействий.

В настоящее время кристаллические структуры всех стабильных модификаций LiMO_2 достаточно хорошо описаны, и усилия исследователей направлены в основном на получение и структурное описание метастабильных фаз преимущественно со слоистой структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Результаты исследований магнитных свойств LiMO_2 показывают, что в формировании магнитной структуры большую, а часто и определяющую роль играют структурные дефекты. В первую очередь это относится к соединениям с переменной степенью структурного порядка.

Литература

1. R.B.Goldner, F.O.Arntz, G.Berera, T.E.Haas, G.Wei, K.K.Wong, P.C.Yu. *Solid State Ion.*, **53**–**56**, 617 (1992)
2. S.Megahed, W.Ebner. *J. Power Sources*, **54**, 155 (1995)
3. C.Delmas. In *Industrial Chemistry Library. Vol. 5. Lithium Batteries. New Materials, Developments and Perspectives*. (Ed. G.Pistoia). Elsevier, Amsterdam; London; New York; Tokyo, 1994. P. 457

4. T.A.Hewston, B.L.Chamberland. *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 97 (1987)
5. R.Alcantara, P.Lavela, J.L.Tirado, E.Zhecheva, R.Stoyanova. *J. Solid State Electrochem.*, **3**, 121 (1999)
6. E.J.Wu, P.D.Teresch, G.Ceder. *Philos. Mag. B*, **77**, 1039 (1998)
7. R.Hoppe. *Angew. Chem.*, **71**, 457 (1959)
8. C.J.M.Rooymans. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **313**, 324 (1961)
9. R.Hoppe, B.Schepers, H.Rohrbon, E.Vielhaber. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **339**, 130 (1965)
10. T.Birchall, A.F.Reid. *J. Solid State Chem.*, **6**, 411 (1973)
11. B.L.Dickson, K.K.P.Srivastava. *J. Solid State Chem.*, **19**, 117 (1976)
12. Y.B.Kuo, W.Scheld, R.Hoppe. *Z. Kristallogr.*, **164**, 121 (1983)
13. P.F.Bongers. Ph.D. Thesis. The University of Leiden. Leiden, 1957
14. A.Lecerf. *Ann. Chim., Sci. Mater.*, **7**, 513 (1962)
15. D.W.Murphy, M.Greenblatt, S.M.Zahurak, R.J.Cava, J.V.Waszcak, G.W.Hull, R.S.Hutton. *Rev. Chim. Miner.*, **19**, 442 (1982)
16. R.J.Cava, D.W.Murphy, S.Zahurak, A.Santoro, R.S.Roth. *J. Solid State Chem.*, **53**, 64 (1984)
17. A.F.Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1984
18. T.A.Hewston. Ph.D. Thesis. The University of Connecticut, Storrs, CT, 1985
19. W.Rüdorff, H.Becker. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **9**, 613 (1954)
20. B.Reuter, R.Weber, J.Jaskowski. *Z. Electrochem.*, **66**, 832 (1962)
21. K.Kobayashi, K.Kosuge, S.Kachi. *Mater. Res. Bull.*, **4**, 95 (1969)
22. T.A.Hewston, B.L.Chamberland. *J. Solid State Chem.*, **65**, 100 (1986)
23. L.P.Cardoso, D.E.Cox, T.A.Hewston, B.L.Chamberland. *J. Solid State Chem.*, **72**, 234 (1988)
24. J.B.Goodenough, G.Dutta, A.Manthiram. *Phys. Rev. B*, **43**, 10170 (1992)
25. K.Imai, H.Sawa, M.Koike, M.Hasegawa, H.Takei. *J. Solid State Chem.*, **114**, 184 (1995)
26. H.Takei, M.Koike, K.Imai, H.Sawa, H.Kadowaki, Y.Iye. *Mater. Res. Bull.*, **27**, 555 (1992)
27. L.A.Picciotto, M.M.Thackeray, W.I.F.David, P.G.Bruce, J.B.Goodenough. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1497 (1984)
28. L.A.Picciotto, M.M.Thackeray. *Solid State Ion.*, **18**–**19**, 773 (1986)
29. J.B.Goodenough, A.Manthiram, G.Dutta. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 1125 (1991)
30. L.A.Picciotto, M.M.Thackeray. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 187 (1985)
31. C.Chieh, B.L.Chamberland, A.F.Wells. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37**, 1813 (1981)
32. C.Simo, S.L.Holt. *J. Solid State Chem.*, **4**, 76 (1972)
33. L.Hernan, M.Macias, J.Morales, C.Perez-Vicente, J.L.Tirado. *Mater. Res. Bull.*, **24**, 781 (1989)
34. W.D.Johnston, R.R.Heikes. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3255 (1956)
35. G.Ditrich, R.Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **368**, 262 (1969)
36. R.Hoppe, G.Brachtel, M.Jansen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **417**, 1 (1975)
37. P.Strobel, J.Levy, J.-C.Joubert. *J. Cryst. Growth*, **66**, 257 (1984)
38. J.D.Dunitz, L.E.Orgel. *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20; 318 (1957)
39. Д.Г.Келлерман, В.С.Горшков, В.Г.Зубков, В.А.Переляев, В.Р.Галахов, Э.З.Курмаев, С.Уленброк, М.Нойманн. *Журн. неорг. химии*, **42**, 1012 (1997)
40. L.Croguennec, P.Deniard, R.Brec, A.Lecerf. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1919 (1995)
41. L.Croguennec, P.Deniard, R.Brec, P.Biansan, M.Broussely. *Solid State Ion.*, **89**, 127 (1996)
42. L.Croguennec, P.Deniard, R.Brec, A.Lecerf. *J. Mater. Chem.*, **7**, 511 (1997)
43. M.M.Thackeray, W.I.F.David, P.G.Bruce, J.B.Goodenough. *Mater. Res. Bull.*, **18**, 461 (1983)
44. A.Mosbah, A.Vernere, M.Tournoux. *Mater. Res. Bull.*, **18**, 1375 (1983)
45. A.R.Armstrong, P.G.Bruce. *Nature (London)*, **381**, 499 (1996)
46. J.N.Reimers, J.E.W.Fuller, E.Rossen, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3396 (1993)
47. R.J.Gummow, M.M.Thackeray. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1178 (1994)

48. C.Delmas, F.Capitaine. In *Extended Abstracts II-B-33 of the 8th International Meeting on Lithium Batteries*. Nagoya, 1996. P. 470
49. F.Capitaine, P.Gravereau, C.Delmas. *Solid State Ion.*, **89**, 197 (1996)
50. Y.Shao-Horn, S.A.Hackney, A.R.Armstrong, P.G.Bruce, R.Gitzendanner, C.S.Johnson, M.M.Thackeray. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2404 (1999)
51. G.Ceder, S.K.Mishra. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 550 (1999)
52. F.Le Gras, P.Strobel, M.Anne, D.Bloch. *J. Mater. Chem.*, **7**, 2519 (1997)
53. J.C.Anderson, S.M.Anderson. *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 961 (1964)
54. E.Posnjak, T.Barth. *Phys. Rev.*, **38**, 2234 (1931)
55. A.Hoffman. *Naturwissenschaften*, **26**, 431 (1938)
56. R.Famery, P.Bassoul, F.Queyroux. *J. Solid State Chem.*, **57**, 178 (1985)
57. J.C.Anderson, S.K.Dey, V.Halpern. *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1555 (1965)
58. R.W.G.Wyskoff. *Crystal Structure. Vol. 2*. Interscience, New York, 1964. P. 312
59. M.Brunel, F.de Bergevin. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 163 (1968)
60. M.Brunel, F.de Bergevin. *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2011 (1969)
61. J.C.Anderson, M.Schieber. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1838 (1963)
62. R.Kanno, T.Shirane, Y.Kawamoto, Y.Takeda, M.Takano, M.Ohashi, Y.Yamaguchi. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2435 (1996)
63. Y.Sakurai, H.Arai, S.Okada, J.Yamaki. *J. Power Sources*, **68**, 711 (1997)
64. Y.Sakurai, H.Arai, J.Yamaki. *Solid State Ion.*, **113–115**, 29 (1998)
65. R.Kanno, T.Shirane, Y.Inaba, Y.Kawamoto. *J. Power Sources*, **68**, 145 (1997)
66. Y.Inaba, Y.Kawamoto. In *Extended Abstracts I-B-04 of the 22nd Symposium on Solid State Ionics*. Nagoya, 1996. P. 53
67. E.Antolini, M.Ferretti. *J. Solid State Chem.*, **117**, 1 (1995)
68. H.J.Orman, P.J.Weisman. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40**, 12 (1984)
69. W.D.Johnston, R.R.Heikes, D.Sestrich. *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 1 (1958)
70. J.Akimoto, Y.Gotoh, Y.Oosawa. *J. Solid State Chem.*, **141**, 298 (1998)
71. C.Wolverton, A.Zunger. *Phys. Rev. B*, **57**, 2242 (1998)
72. C.Wolverton, A.Zunger. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2424 (1998)
73. R.J.Gummow, M.M.Thackeray. *Solid State Ion.*, **53–56**, 681 (1992)
74. R.J.Gummow, M.M.Thackeray. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3365 (1993)
75. R.J.Gummow, D.C.Liles, M.M.Thackeray. *Mater. Res. Bull.*, **28**, 235 (1992)
76. R.J.Gummow, D.C.Liles, M.M.Thackeray, W.I.F.David. *Mater. Res. Bull.*, **28**, 1177 (1993)
77. E.Rossen, J.N.Reimers, J.R.Dahn. *Solid State Ion.*, **62**, 53 (1993)
78. J.Morales, R.Stoyanova, J.L.Tirado, E.Zhecheva. *J. Solid State Chem.*, **113**, 182 (1994)
79. B.Garcia, P.Barboux, F.Ribot, A.Kihn-Hirari, L.Mazerolles, N.Baffier. *Solid State Ion.*, **80**, 111 (1995)
80. W.W.Huang, R.Frech. *Solid State Ion.*, **86–88**, 395 (1996)
81. G.G.Amatucci, J.M.Tarascon, D.Larcher, L.C.Klein. *Solid State Ion.*, **84**, 169 (1996)
82. M.Carewska, S.Scaccia, F.Croce, S.Arumugam, Y.Wang, S.Greenbaum. *Solid State Ion.*, **93**, 227 (1997)
83. Y.Shao-Horn, S.A.Hackney, S.C.Johnson, A.J.Kahaian, M.M.Thackeray. *J. Solid State Chem.*, **140**, 116 (1998)
84. J.N.Reimers, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992)
85. T.Ohzuku, A.Ueda. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994)
86. G.G.Amatucci, J.M.Tarascon, L.C.Klein. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996)
87. A.van der Ven, M.K.Aydinli, G.Ceder, G.Kresse, J.Hafner. *Phys. Rev. B*, **58**, 2975 (1998)
88. A.van der Ven, M.K.Aydinli, G.Ceder. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2149 (1998)
89. B.Garcia, J.Farcy, J.P.Pereira-Ramos, N.Baffier. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1179 (1997)
90. A.Mendiboure, C.Delmas, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1383 (1984)
91. C.Delmas, J.Braconnier, P.Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, **17**, 117 (1982)
92. N.Imanishi, M.Fujiyoshi, Y.Takeda, O.Yamamoto, M.Tabuchi. *Solid State Ion.*, **18**, 121 (1999)
93. L.D.Dyer, B.S.Borie, G.P.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1499 (1953)
94. A.Rougier, C.Delmas, A.V.Chadwick. *Solid State Commun.*, **94**, 121 (1995)
95. A.Rougier, A.V.Chadwick, C.Delmas. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **97**, 75 (1995)
96. J.B.Goodenough, D.G.Wickham, W.J.Croft. *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 107 (1958)
97. В.С.Горшков, Д.Г.Келлерман, В.А.Переляев, Г.П.Швейкин. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **27**, 1274 (1991)
98. В.С.Горшков, Д.Г.Келлерман, В.А.Переляев, Г.П.Швейкин. *Журн. неорг. химии*, **41**, 16 (1996)
99. Z.Lu, X.Huang, H.Huang, L.Chen, J.Schoonman. *Solid State Ion.*, **120**, 103 (1999)
100. E.Antolini. *J. Mater. Sci.*, **27**, 3335 (1992)
101. E.Antolini. *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1599 (1994)
102. T.Sata. *Ceram. Int.*, **24**, 53 (1998)
103. H.Arai, S.Okada, H.Ohtsuka, M.Ichimura, J.Yamaki. *Solid State Ion.*, **80**, 261 (1995)
104. V.Berbenni, V.Massarotti, D.Capsoni, R.Riccardi, A.Marini, E.Antolini. *Solid State Ion.*, **48**, 101 (1991)
105. J.Morales, C.Perez-Vicente, J.L.Tirado. *Mater. Res. Bull.*, **25**, 623 (1990)
106. W.Li, J.N.Reimers, J.R.Dahn. *Phys. Rev. B*, **46**, 3236 (1992)
107. A.Rougier, P.Gravereau, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1168 (1996)
108. I.J.Pickering, J.T.Lewandowski, A.J.Jacobson, A.Goldstone. *Solid State Ion.*, **53–56**, 405 (1992)
109. J.N.Reimers, W.Li, J.R.Dahn. *Phys. Rev. B*, **47**, 8486 (1993)
110. R.Alcantara, P.Lavela, J.L.Tirado, R.Stoyanova, E.Kuzmanova, E.Zhecheva. *Chem. Mater.*, **9**, 2145 (1997)
111. I.J.Pickering, G.N.George, J.T.Lewandowski, A.J.Jacobson. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4137 (1993)
112. T.Ohzuku, A.Ueda, M.Nagayama. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993)
113. I.Nakai, K.Takahashi, Y.Shiraishi, T.Nakagome, F.Nishikawa. *J. Solid State Chem.*, **140**, 145 (1998)
114. L.Croguennec, C.Pouillier, C.Delmas. *Solid State Ion.*, **135**, 259 (2000)
115. A.Hirano, R.Kanno, Y.Kawamoto, Y.Takeda, K.Yamaura, M.Takano, K.Ohyama, M.Ohashi, Y.Yamaguchi. *Solid State Ion.*, **78**, 123 (1995)
116. R.Stoyanova, E.Zhecheva. *J. Solid State Chem.*, **108**, 211 (1994)
117. A.Hirano, R.Kanno, Y.Kawamoto, K.Oikawa, T.Kamiyama, F.Izumi. *Solid State Ion.*, **86–88**, 791 (1996)
118. C.Delmas, J.P.Peres, A.Rougier, A.Demourgues, F.Weill, A.V.Chadwick, M.Broussely, F.Perton, P.Biensan, P.Willmann. *J. Power Sources*, **68**, 120 (1997)
119. J.P.Peres, F.Weill, C.Delmas. *Solid State Ion.*, **116**, 19 (1999)
120. H.Arai, S.Okada, Y.Sakurai, J.-i.Yamaki. *Solid State Ion.*, **109**, 295 (1998)
121. J.R.Dahn, U.von Sacken, C.A.Michal. *Solid State Ion.*, **44**, 87 (1990)
122. V.W.Bronger, H.Bade, W.Klemm. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **333**, 188 (1964)
123. H.N.Migeon, A.Courtois, M.Zanne, C.Cleitser. *Rev. Chim. Miner.*, **13**, 1 (1976)
124. P.F.Bongers. In *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*. (Eds C.J.M.Rooymans, A.Rabenau). Elsevier, New York, 1975. P. 246
125. Д.Гуденаф. *Магнетизм и химическая связь*. Металлургия, Москва, 1968
126. Y.Kimishima, M.Tsuchiya, K.Tomimoto, J.Akimitsu. *J. Magn. Magn. Mater.*, **104–107**, 779 (1992)
127. H.F.Pen, L.H.Tjeng, E.Pellegrin, F.M.F.de Groot, G.A.Sawatsky, M.A.van Veendaal, C.T.Chen. *Phys. Rev. B*, **55**, 15500 (1997)
128. Н.Ф.Мотт. *Переходы металл–изолятор*. Наука, Москва, 1979

129. Я.В.Васильев, С.М.Ария. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **1**, 347 (1965)
130. А.А.Бугаев, Б.П.Захарченя, Ф.А.Чудновский. *Фазовый переход полупроводник – металл и его применение*. Наука, Ленинград, 1979
131. Д.Г.Келлерман, В.С.Горшков, В.А.Переляев. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **24**, 1547 (1988)
132. M.Onoda, T.Inabe. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 2216 (1993)
133. B.Laar, D.J.Ijdo. *J. Solid State Chem.*, **3**, 590 (1971)
134. M.Krysowska. *Acta Phys. Pol. A*, **52**, 97 (1977)
135. C.Delmas, G.Le Flem, C.Fouassier, P.Hagenmuller. *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 55 (1978)
136. N.Kojima, K.Ito, I.Mogi, M.Takeda, G.Kido, Y.Nakagawa, M.Sakai, N.Kuroda, Y.Nishina. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 4137 (1993)
137. J.L.Soubeyboux, D.Fruchart, J.C.Marmeggi, W.J.Fitzgerald, C.Delmas, G.Le Flem. *Phys. Status Solidi A*, **67**, 633 (1981).
138. M.Suzuki, I.Yamada, H.Kadowaki, F.Takei. *J. Phys., Condens. Matter*, **5**, 4225 (1993)
139. Y.Ajiro, H.Kikuchi, S.Sugiyama, T.Nakashima, S.Shamoto, N.Nakayama, M.Kiyama, N.Yamamoto, Y.Oka. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 2268 (1988)
140. H.Kadowaki, H.Takei, K.Motoya. *J. Phys., Condens. Matter*, **7**, 6869 (1995)
141. J.E.Greedan, N.P.Raju, I.J.Davidson. *J. Solid State Chem.*, **128**, 209 (1997)
142. В.С.Горшков, В.В.Карелина, Д.Г.Келлерман. В кн. *Оксиды. Физико-химические свойства и технология. (Тез. докл. Всероссийской научно-практической конф.). УрО РАН, Екатеринбург, 1999. С. 157*
143. D.E.Cox, G.Shirane, P.A.Flinn, S.L.Ruby, W.J.Takei. *Phys. Rev., Ser. 2*, **132**, 1547 (1963)
144. M.Tabuchi, K.Ado, H.Kobayashi, I.Matsubara, H.Kageyama, M.Wakita, S.Tsutsui, S.Nasu, Y.Takeda, C.Masquelier, A.Hirano, R.Kanno. *J. Solid State Chem.*, **141**, 554 (1998)
145. M.Tabuchi, S.Tsutsui, C.Masquelier, R.Kanno, K.Ado, I.Matsubara, S.Nasu, H.Kageyama. *J. Solid State Chem.*, **140**, 159 (1998)
146. M.Oku. *J. Solid State Chem.*, **23**, 177 (1978)
147. В.С.Горшков, Д.Г.Келлерман, В.В.Карелина. *Журн. физ. химии*, **73**, 1041 (1999)
148. R.Stoyanova, E.Zhecheva, C.Friebe. *Solid State Ion.*, **73**, 1 (1994)
149. G.F.Dionne. *J. Appl. Phys.*, **67**, 4561 (1990)
150. K.Hirakawa, H.Kadwaki, K.Ubukoshi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 3256 (1985)
151. P.Kuiper, G.Kruizinga, J.Ghijsen, G.A.Sawatsky, H.Verweij. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 221 (1989)
152. V.R.Galakhov, E.Z.Kurmaev, S.Uhlenbrock, M.Neumann, D.G.Kellerman, V.S.Gorshkov. *Solid State Commun.*, **95**, 347 (1995)
153. T.Mizokawa, H.Namatame, A.Fujimori, K.Akeyama, H.Kondoh, H.Kuroda, N.Kosugi. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1638 (1991)
154. J.Meng, P.Jena, J.M.Vail. *J. Phys., Condens. Matter*, **2**, 10371 (1990)
155. P.Ganguly, V.Ramaswamy, I.S.Mulla, R.F.Shinde, P.P.Bakare, S.Ganapathy, P.R.Rajamohanam, N.V.K.Prakash. *Phys. Rev. B*, **46**, 11595 (1992)
156. P.W.Anderson. *Mater. Res. Bull.*, **8**, 153 (1973)
157. P.W.Anderson. *Science*, **235**, 1196 (1987)
158. M.Itoh, I.Yamada, K.Ubukoshi, K.Hirakawa, H.Yasuoka. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 2125 (1986)
159. I.Yamada, K.Ubukoshi, K.Hirakawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 3571 (1985)
160. K.Yamaura, M.Takano, A.Hirano, R.Kanno. *J. Solid State Chem.*, **127**, 109 (1996)
161. J.P.Kemp, P.A.Cox, J.W.Hodby. *J. Phys., Condens. Matter*, **2**, 6699 (1990)
162. T.Shirakami, M.Takematsu, A.Hirano, R.Kanno, K.Yamaura, M.Takano, T.Atake. *Mater. Sci. Eng. B*, **54**, 70 (1998)
163. H.Yoshikawa, H.Mori, K.Hirota, M.Ishikawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 2631 (1986)
164. K.Hirota, Y.Nakazawa, M.Ishikawa. *J. Phys., Condens. Matter*, **3**, 4721 (1991)
165. K.Hirota, Y.Nakazawa, M.Ishikawa. *J. Magn. Magn. Mater.*, **90–91**, 279 (1990)
166. K.Hirakawa, H.Kadwaki. *Physica B*, **136**, 335 (1986)
167. M.E.Fisher. *Rep. Prog. Phys.*, **30**, 615 (1967)
168. D.Mertz, Y.Ksari, J.Celestini, J.M.Debierre, A.Stepanov, C.Delmas. *Phys. Rev. B*, **61**, 1240 (2000)
169. A.-L.Barra, G.Chouteau, A.Stepanov, C.Delmas. *J. Magn. Magn. Mater.*, **177–181**, 783 (1998)
170. P.Ganguly. *Proc. Indian Natl. Sci. Acad. A*, **52**, 13 (1986)
171. J.N.Reimers, J.R.Dahn, J.E.Greedan, C.V.Stager, G.Liu, I.Davidson, U.von Sacken. *J. Solid State Chem.*, **102**, 542 (1993)
172. L.J.de Jongh, A.R.Miedema. *Adv. Phys.*, **23**, 1 (1974)
173. J.H.P.Colpa. *Physica B*, **57**, 347 (1972)
174. R.Kanno, H.Kubo, Y.Kawamoto, T.Kamiyama, F.Izumi, Y.Takeda, M.Takano. *J. Solid State Chem.*, **110**, 216 (1994)
175. C.Delmas, I.Saadoune. *Solid State Ion.*, **53**, 370 (1992)
176. Y.-M.Choi, S.-I.Pyun, S.-I.Moon. *Solid State Ion.*, **89**, 43 (1996)
177. A.Rougier, I.Saadoune, P.Gravereau, P.Willmann, C.Delmas. *Solid State Ion.*, **90**, 83 (1996)
178. I.Saadoune, C.Delmas. *J. Solid State Chem.*, **136**, 8 (1998)
179. R.Alcantara, J.Morales, J.L.Tirado, R.Stayanova, E.Zhecheva. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3997 (1995)
180. Y.Fujita, K.Amine, J.Maruta, H.Yasuda. *J. Power Sources*, **68**, 126 (1997)
181. J.Cho, G.Kim, H.S.Lim. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3571 (1999)
182. C.-C.Chang, N.Scarr, P.N.Kumta. *Solid State Ion.*, **112**, 329 (1998)
183. S.Tao, Q.Wa, Z.Zhan, G.Meng. *Solid State Ion.*, **124**, 33 (1999)
184. C.Julien, S.S.Michael, S.Ziolkiewicz. *Int. J. Inorg. Mater.*, **1**, 29 (1999)
185. D.Caurant, N.Baffer, B.Garcia, J.P.Pereira-Ramos. *Solid State Ion.*, **91**, 45 (1996)
186. M.Menetrier, A.Pougier, C.Delmas. *Solid State Commun.*, **90**, 439 (1994)
187. C.Marichal, J.Hirschinger, P.Granger, M.Menetrier, A.Rougier, C.Delmas. *Inorg. Chem.*, **34**, 1773 (1995)
188. K.Hirota, H.Yoshikawa, M.Ishikawa. *J. Phys., Condens. Matter*, **4**, 6291 (1992)
189. Z.L.Liu, A.S.Yu, J.Y.Lee. *J. Power Sources*, **82**, 416 (1999)
190. Y.Cao, M.V.Yakovleva, W.B.Ebner. *Electrochem. Solid State Lett.*, **1**, 117 (1998)
191. H.-J.Kweon, D.G.Park. *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, 128 (2000)
192. H.S.Chang, S.-G.Kang, S.-W.Song, J.-B.Yoon, J.-H.Choy. *Solid State Ion.*, **86–88**, 171 (1996)
193. M.E.Spahr, P.Novak, B.Schnayder, O.Haas, R.Nesper. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1113 (1998)
194. S.Fujiwara, S.Yamada, M.Kanda. In *Extended Abstracts of the 34th Battery Symposium*. Nagoya, 1993. P. 135
195. M.Yoshio, K.Yamata, J.Itoh, H.Noguchi, M.Okada, T.Mouri. In *Rechargeable Lithium and Lithium Ion Batteries*. (Eds S.Megahed, B.M.Barnett, L.Xie). Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1995. P. 251
196. Y.Nitta, K.Okamura, K.Haraguchi, S.Kobayashi, A.Ohta. *J. Power Sources*, **54**, 511 (1995)
197. E.Rossen, C.D.W.Jones, J.R.Dahn. *Solid State Ion.*, **57**, 311 (1992)
198. D.Caurant, N.Baffier, V.Bianchi, G.Gregoire, S.Bach. *J. Mater. Chem.*, **6**, 1149 (1996)
199. J.M.Paulsen, C.L.Thomas, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 861 (2000)
200. Д.Г.Келлерман, В.С.Горшков, В.А.Переляев, Г.П.Швейкин. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1267 (1990)
201. Д.Г.Келлерман, В.С.Горшков, В.В.Карелина. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1078 (1990)
202. C.Delmas, G.Prado, A.Rougier, E.Suard, L.Fournes. *Solid State Ion.*, **135**, 71 (2000)
203. J.N.Reimers, E.Rossen, C.D.Jones, J.R.Dahn. *Solid State Ion.*, **61**, 335 (1993)
204. R.Stoyanova, E.Zhecheva, L.Zarkova. *Solid State Ion.*, **73**, 233 (1994)

205. K.Numata, C.Sakaki, S.Yamanaka. *Solid State Ion.*, **117**, 257 (1999)
206. M.Jansen, R.Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **397**, 279 (1972)
207. F.Zang, M.S.Whittingham. *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, 309 (2000)
208. A.Tauber, W.M.Moller, E.Banks. *J. Solid State Chem.*, **4**, 138 (1972)
209. E.Kordes, J.Petzoldt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **335**, 138 (1965)
210. C.Delmas, F.Menil, G.Flem, C.Fouassier, P.Hagenmuller. *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 51 (1978)
211. T.Naka, M.Onoda, H.Nagasawa. *Solid State Commun.*, **87**, 679 (1993)
212. T.Ohzuku, T.Yanagawa, M.Kouguchi, A.Ueda. *J. Power Sources*, **68**, 131 (1997)
213. G.X.Wang, S.Zhong, D.H.Bradhurst, S.X.Dou, H.K.Liu. *Solid State Ion.*, **116**, 271 (1999)
214. S.Buta, D.Morgan, A.van der Ven, M.K.Aydinol, G.Ceder. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4335 (1999)
215. H.-A.Lehman, H.Hesselbarth. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **313**, 117 (1961)
216. G.Chen, W.Hao, Y.Shi, Y.Wu, S.Perkowitz. *J. Mater. Res.*, **15**, 583 (2000)
217. R.Stoyanova, E.Zhecheva, E.Kuzmanova, R.Alcantara, P.Lavela, J.L.Tirado. *Solid State Ion.*, **128**, 1 (2000)
218. K.R.Poepfelmeier, S.H.Thong. *J. Less-Common Met.*, **156**, 191 (1989)
219. Y.I.Jang, Y.M.Chiang. *Solid State Ion.*, **130**, 53 (2000)
220. B.Ammundsen, J.Desilvestro, T.Groutso, D.Hassell, J.B.Metson, E.Regan, R.Steiner, P.J.Pickering. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4078 (2000)
221. C.D.W.Jones, E.Rossen, J.R.Dahn. *Solid State Ion.*, **68**, 65 (1994)
222. H.Kobayashi, H.Shigemura, M.Tabuchi, H.Sakaebe, K.Ado, H.Kageyama, A.Hirano, R.Kanno, M.Wakita, S.Morimoto, S.Nasu. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 960 (2000)
223. C.Julien, G.A.Nazri, A.Rogier. *Solid State Ion.*, **135**, 121 (2000)
224. Ю.Д.Третьяков, О.А.Брылев. *Рос. хим. журн.*, **44**, 10 (2000)
225. C.A.Vincent. *Solid State Ion.*, **134**, 159 (2000)

MAGNETIC PROPERTIES OF COMPLEX OXIDES LiMO_2 ($\text{M} = \text{Sc}-\text{Ni}$) WITH DIFFERENT TYPES OF CATIONIC ORDERING

D.G.Kellerman

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)274-4495*

The crystal structures and magnetic properties of complex oxides of the LiMO_2 series ($\text{M} = \text{Sc}-\text{Ni}$) and of solid solutions they form are described. Although the structures of the oxides are all derived from the NaCl structure, their magnetic properties are fairly diverse and depend on the type of cationic ordering. Primary attention is given to the oxides with layered structures in which the degree of ordering is a variable.

Bibliography — 225 references.

Received 26th March 2001