

СА́НКТ-ПЕТЕ́РБУРГСКИЙ ГОСУДА́РСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 54-165:537.621:541.18.02

СЕЛЮТИН
Артем Александрович



Состояние атомов переходного элемента в сложных оксидах LiMO_2
(M – Sc, Ga, Al; Mn, Fe, Co, Ni)

специальность 02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2006

Работа выполнена на кафедре неорганической химии, в лаборатории магнетохимии химического факультета СПбГУ.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Бобрышева Наталья Петровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Смирнов Владимир Михайлович

кандидат химических наук, доцент
Борисова Наталья Владимировна

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный
технологический институт (технический университет).

Защита состоится 8 июня 2006 г в 13 часов на заседании
Диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на
соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском
государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург,
Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая Химическая Аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М
Горького Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-
Петербург, Университетская наб., д. 7/9)

Замечания и отзывы по данной работе в одном экземпляре, заверенные
печатью организации, просим направлять в адрес Диссертационного
совета.

Автореферат разослан 29 июня 2006 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



М.Д. Бальмаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Повышенный интерес к сложным оксидам LiMO_2 ($M - 3d$ -элемент) вызван несколькими причинами. Во-первых, они активно применяются как катодные материалы, но их свойства сильно зависят от условий синтеза, химического состава и структуры. Степень взаимного влияния указанных факторов до сих пор окончательно не установлена, исследования касаются главным образом технологических особенностей синтеза. Во-вторых, оксиды обладают очень широким спектром магнитных характеристик даже в пределах одного химического состава при изменении степени структурного порядка, но причины такого поведения не выяснены. В-третьих, последние несколько лет, эти объекты рассматриваются как модельные системы для изучения низкоразмерных явлений в объемной керамике, так как в их структуре можно выделить слои из атомов M и Li . Особенности LiMO_2 связаны с уникальной возможностью атомов лития занимать позиции $3d$ -элемента, а также с его способностью к обратимой интеркаляции. К настоящему времени накоплено много экспериментальных данных, регистрирующих свойства LiMO_2 , но они разрознены и часто противоречивы. Стало очевидным [1], что необходимо систематическое изучение химии этих оксидов. Вариантом такого исследования может быть изучение физико-химических характеристик многокомпонентных оксидных систем, где точно известно расположение атомов лития и $3d$ -элемента.

Цель работы.

Установление взаимосвязи между состоянием атомов щелочного и переходного металла, и физико-химическими свойствами многокомпонентных оксидов LiMO_2 ($M - \text{Sc, Ga, Al; Mn, Fe, Co, Ni}$).

Выявление влияния различных валентных и спиновых состояний $3d$ -элемента на межатомные взаимодействия ближнего и дальнего порядка

Научная новизна.

Впервые целенаправленно получены и охарактеризованы твердые растворы с заданным расположением атомов лития и $3d$ -элемента на основе LiScO_2 , LiGaO_2 и LiAlO_2 : $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ $0,005 < x < 0,09$.

Впервые проведено комплексное исследование магнитных характеристик (магнитная восприимчивость, ЭПР-, ЯГР-, ЯМР-спектроскопия, РФЭС) и электропроводности в зависимости от состава дна- и парамагнитной подрешеток. Установлены корреляции между спиновыми состояниями атомов, анизотропией кристаллографического

окружения, характером межатомных взаимодействий и физико-химическими свойствами твердых растворов.

Получены новые экспериментальные результаты, позволяющие объяснить особенности магнитного поведения растворов явлением нанокластерообразования. Показано, что устойчивость нанокластеров растет в ряду Mn-Fe-Co-Ni и определяется спиновым состоянием атома 3d-элемента.

Практическая значимость.

Анализ особенностей магнитных и электрических свойств изученных многокомпонентных систем позволил установить принципы влияния конкретных диа- и парамагнитных составляющих кристаллической структуры на спиновые состояния атомов переходного элемента и характер межатомных взаимодействий. Совокупность полученных экспериментальных данных и выявленных закономерностей физико-химических характеристик позволили установить общий характер геометрических и магнитных фрустраций для магнитноконцентрированных и магнитноразбавленных сложных оксидов. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования состава оксидных систем со смешанным электронно-ионным типом проводимости и для развития теоретических моделей предлагаемых для описания свойств оксидной керамики с сильно коррелированным состоянием электронов.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Отклонение распределения атомов 3d-элементов в диамагнитных растворителях LiScO_2 , LiGaO_2 и LiAlO_2 от статистически беспорядочного, вне зависимости от типа координационного полиэдра занимаемого атомами Mn, Fe, Co и Ni.
2. Новые экспериментальные данные, позволяющие объяснить особенности магнитного поведения твердых растворов $\text{LiM}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_2$ (M - Mn, Fe, Co, Ni; A - Sc, Ga, Al) явлением нанокластерообразования.
3. Объяснение аномальных изменений магнитных характеристик в зависимости от температуры и концентрации растворов, учитывающие наличие двух конкурирующих вкладов в восприимчивость – ферро- и антиферромагнитного. Характер и энергетика косвенных обменных взаимодействий различного типа: взаимодействия ближнего порядка; взаимодействия в пределах кластера; межкластерные взаимодействия дальнего порядка.
4. Модель химического строения изученных твердых растворов, основанная на представлении о субмикронеоднородном строении LiMO_2 . Появление субмикронеоднородностей вызвано локальными искажениями ближнего порядка, связанными с образованием наноразмерных кластеров, включающих в свой состав атомы лития, 3d-

элемента и кислорода. Образование экситонных квазичастиц между атомами лития и никеля (железа) в низкоспиновом состоянии.

Апробация работы.

Результаты работы доложены на V-ой Всероссийской конференции "Керамика и композиционные материалы" (г. Сыктывкар, 2004); IV-ой Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" (г. Санкт-Петербург, 2004); III-ей научной сессии УНЦХ СПбГУ (г. Санкт-Петербург, 2004); Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы - 2004", (г. Екатеринбург, 2004); 8-ом Международном симпозиуме «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах», ОМА-2005 (г. Сочи, 2005); 8-ом Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ОДРО-2005 (г. Сочи, 2005); Пятом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (г. Новосибирск, 2005); 12th International Symposium on Metastable and Nanomaterials (2005).

Работа была поддержана грантом Российского Фонда Фундаментальных исследований № 03-03-32355 «Исследование процессов самоорганизации оксидных керамических систем, как источника образования нанокластеров, определяющих физико-химические свойства объемной системы» и персональным грантом конкурса 2004 года для аспирантов Федерального агентства по образованию № А04-2 11-643: «Влияние процессов самоорганизации вещества на магнитные свойства керамики на основе LiMO_2 ».

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, из них 5 статей и 9 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации.

Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения; изложена на 175 страницах, содержит 37 рисунков и 48 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 108 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулирована цель работы. Показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен критический анализ имеющейся литературы за последние 6-7 лет. Представлена информация о структурных особенностях сложных оксидов LiMO_2 , их электрофизических и магнитных свойствах. Анализ данных о способах синтеза, особенностях структуры и магнитных свойств оксидов показал, что имеющиеся результаты не позволяют установить точные корреляции между

химическим составом, структурой и их физико-химическими свойствами. Сформулированы задачи настоящего исследования.

Вторая глава посвящена мегодическим аспектам работы: методы получения и исследования сложных оксидов и твердых растворов $\text{LiM}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{A} = \text{Sc, Ga, Al}$). Синтез был проведен керамическим методом и золь-гельным методом. Данные эмиссионного спектрального анализа и измерения магнитной восприимчивости свидетельствуют об отсутствии в исходных веществах пара- и ферромагнитных примесей. Для проверки воспроизводимости результатов были проведены повторные синтезы твердых растворов с теми же концентрациями марганца, железа, никеля и кобальта. Равновесность полученных образцов контролировали методами рентгенофазового анализа и на основании постоянства величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости при увеличении времени прокаливании и при подходе к равновесию с разных сторон по температурной шкале.

Были синтезированы по две серии гомогенных твердых растворов. Для всех полученных образцов был проведен рентгенофазовый анализ и расчет параметров элементарной ячейки, определено содержание парамагнитного компонента методом атомно-абсорбционной спектроскопии, погрешность не превышала 3% от определяемой величины.

Магнитную восприимчивость исследованных препаратов измеряли по методу Фарадея. Измерения магнитной восприимчивости каждого образца проводили при 16 фиксированных значениях температуры от 77 до 400 К. Погрешность относительных измерений составляла 1-2%. Диамагнитные поправки для определения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на моль атомов парамагнетика ($\chi_{\text{V}}^{\text{пара}}$), вносили с учетом экспериментальных значений восприимчивости диамагнитных матриц. Выбранные методики экстраполяции магнитных характеристик на бесконечное разбавление обеспечивали погрешность не более 3%. Электропроводность образцов исследована в температурном интервале 400–900 К, измерения проведены двухэлектродным методом при переменном токе в области частот 20Гц-1МГц.

Третья глава содержит результаты и их обсуждение.

3.1. Структурные особенности полученных твердых растворов. В этом разделе проведен анализ рассчитанных параметров элементарной ячейки твердых растворов и выявлены закономерности изменения их в зависимости от вида и концентрации диа- и парамагнитного заместителя.

3.2. Резонансные методы и рентгенофотоэлектронная спектроскопия. Этот раздел состоит из четырех частей, в которых

проанализированы полученные в работе спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного гамма-резонанса (ЯГР) ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ${}^7\text{Li}$ и рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры

3.2.1. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Спектры ЭПР всех исследованных растворов состоят из большого числа разрешенных линий с различными величинами g-фактора и могут быть описаны с единых позиций, учитывающих анизотропию кристаллографического окружения атома 3d-элемента и наличие обменных взаимодействий (рис. 1).

3.2.2. Спектроскопия ядерного гамма-резонанса. Спектры ЯГР сняты для твердых растворов, содержащих железо, с использованием изотопа ${}^{57}\text{Fe}$. Все спектры представляют собой дублет, который в отсутствие и при наложении внешнего магнитного поля аппроксимируется двумя спектрами с различными величинами химических сдвигов и квадрупольного расщепления (рис. 2). Величины химического сдвига находятся в области значений для Fe (III) $S=5/2$ и $S=1/2$. Параметры спектров указывают на значительные локальные искажения окружения атомов железа. Дополнительное расщепление спектров в магнитном поле можно объяснить суперпарамагнетизмом части атомов железа.

3.2.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ${}^7\text{Li}$. Спектры ЯМР диамагнитных растворителей представляют собой триплет, типичный для ядер с $I = 1/2$. Наличие парамагнитных атомов приводит к нелинейному изменению величины химического сдвига с ростом числа неспаренных электронов, что может быть следствием изменения их спинового состояния. Появление химического сдвига при введении атомов парамагнетика в LiScO_2 и LiGaO_2 показывает, что эти атомы могут служить парамагнитным зондом для исследования окружения атомов лития. Величины ГЭП и ширины линий указывают на наличие искажений в окружении атома лития (рис. 3).

3.2.4. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия. Согласно данным РФЭ-спектроскопии степень окисления марганца, железа, кобальта и никеля во всех изученных растворах равна трем.

3.3. Магнитная восприимчивость исследованных систем.

3.3.1. Исследованные системы и обсуждаемые параметры. По результатам измерения магнитной восприимчивости твердых растворов и диамагнитных растворителей с использованием данных химического анализа на содержание парамагнитного компонента были рассчитаны величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, отнесенной к 1 моллю атомов переходного элемента (Mn, Fe, Ni, Co) и построены зависимости величины $\chi_M^{\text{пара}}$ и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}$ от концентрации и температуры. На основании этих

экспериментальных данных определены валентные состояния парамагнитных атомов и рассчитаны параметры обменных взаимодействий в твердых растворах.

3.3.2. – 3.3.9. Твердые растворы $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ $0,005 < x < 0,09$. Зависимости обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от температуры для всех полученных твердых растворов во всем исследованном температурном интервале линейны, то есть подчиняются закону Кюри-Вейсса. Закон Кюри-Вейсса выполняется вплоть до температуры жидкого гелия. Величины постоянной Вейсса (θ) для всех систем, кроме $\text{LiCo}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, отрицательны при $x > 0,005$. Поскольку в магнетохимии принято считать константу Вейсса характеристикой обмена, отрицательные величины свидетельствуют о том, что косвенные взаимодействия между атомами переходного элемента через атом кислорода должны быть антиферромагнитны. Это совпадает с литературными данными для LiMnO_2 , LiFeO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 . Однако при самом малом содержании парамагнетика, положительные величины θ указывают на существование второго вклада в восприимчивость ферромагнитного.

$\chi_M^{\text{пара}}$ и $\mu_{\text{эф}}$ уменьшаются с ростом концентрации, что типично для разбавления антиферромагнетиков (рис. 4). Для систем $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ наблюдаются аномалии в области максимально разбавленных растворов. Для $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ существует максимум восприимчивости при $x=0,02$, после которого восприимчивость уменьшается (рис. 6). Для $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ начиная с $x=0,01$ величина восприимчивости перестает зависеть от концентрации (рис. 5). Эти аномалии могут быть связаны как с конкуренцией ферро- и антиферромагнитного вкладов в восприимчивость, так и с изменением терма основного состояния атомов в случае никеля. Зависимость величин магнитного момента всех растворов от температуры свидетельствует о ферромагнитном характере взаимодействий ближнего порядка, проявляющихся в наиболее разбавленных растворах. На рисунке 7 для примера приведена зависимость $\mu_{\text{эф}} - T$ для твердых растворов $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, иллюстрирующая этот вывод.

Сопоставление величин магнитной восприимчивости $\text{LiMn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ в зависимости от условий синтеза и результатов РФА твердых растворов позволило установить наличие структурно-вынужденной промежуточной стадии (образование слоистой структуры $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$) при трансформации LiMnO_2 в шпинель. Это предположение, выдвинутое на основании изучения магнитной

восприимчивости в зависимости от условий синтеза и концентрации раствора, коррелирует с моделью, предложенной для Li_xMnO_2 [1].

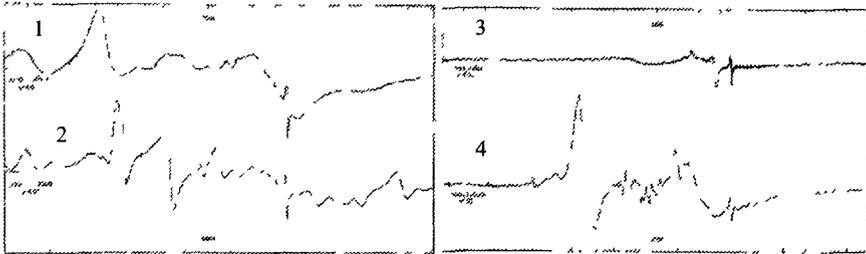


Рис. 1. ЭПР-спектры твердых растворов $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ (1), $\text{LiFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ (2), $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ (3), $\text{LiNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ (4).

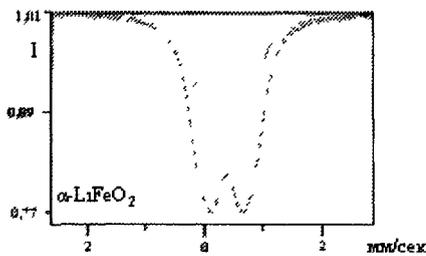


Рис. 2. ЯПР-спектр для сложного оксида $\alpha\text{-LiFeO}_2$.

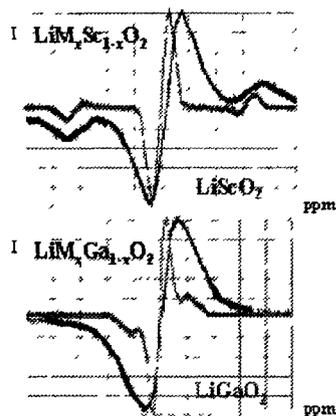


Рис. 3. Вид ^7Li ЯМР-спектров для исследованных твердых растворов $\text{LiM}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiM}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ ($M - \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в сравнении со спектрами для диамагнитных растворителей

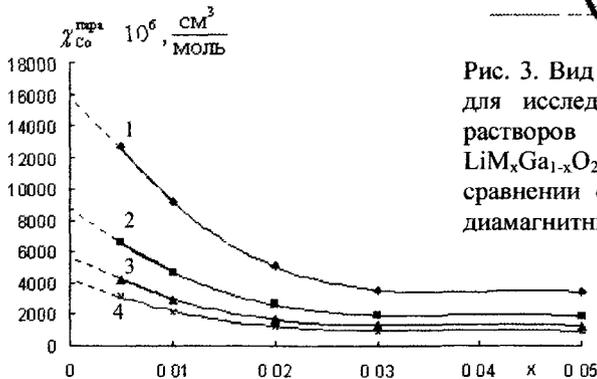


Рис. 4. Зависимость парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от концентрации кобальта для твердых растворов $\text{LiCo}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $T=90\text{K}$ (1), 160K (2), 240K (3), 320K (4).

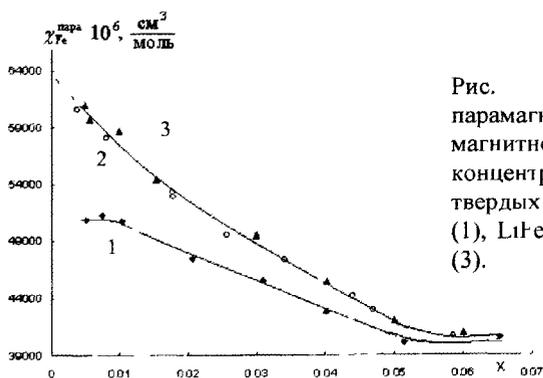


Рис. 5. Зависимость парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от концентрации железа для твердых растворов $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ (1), $\text{LiFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ (2), $\text{LiFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ (3).

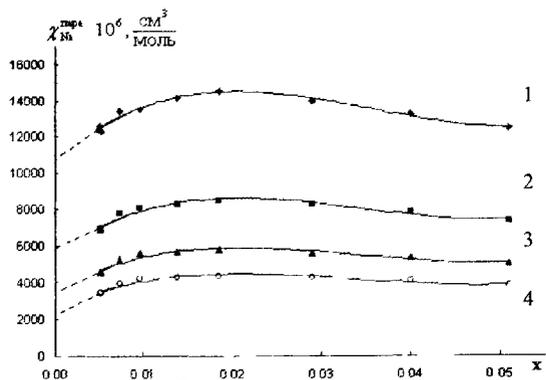


Рис. 6. Зависимость парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от концентрации никеля для твердых растворов $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$. $T = 90\text{K}$ (1), 160K (2), 240K (3), 320K (4).

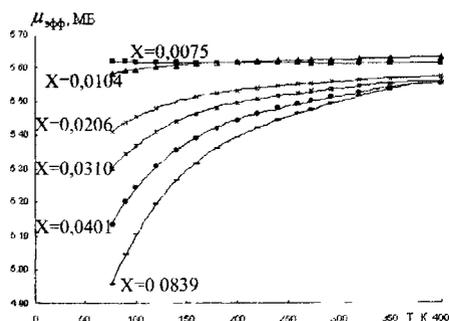


Рис. 7. Зависимость эффективного магнитного момента от температуры для твердых растворов $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$.

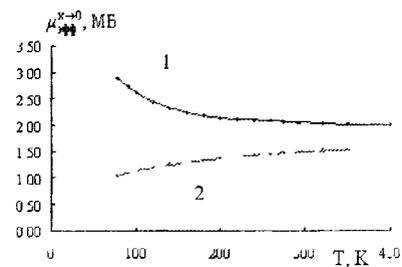


Рис. 8. Зависимость эффективного магнитного момента на бесконечном разбавлении от температуры для твердых растворов $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ (1), $\text{LiNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ (2)

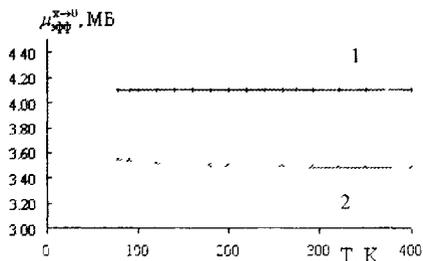


Рис. 9. Зависимость эффективного магнитного момента на бесконечном разбавлении от температуры для твердых растворов $\text{LiCo}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ (1) $\text{LiCo}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ (2).

3.4. Состояние атомов переходных элементов и характеристики межатомных взаимодействий в LiMO_2 ($M - \text{Fe, Mn, Ni, Co}$)

При экстраполяции всех 16-ти изотерм парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента на нулевую концентрацию раствора были получены зависимости магнитного момента на бесконечном разбавлении от температуры для всех изученных систем. Эти значения $\mu_{\text{эф}}^{\text{х-н}}$ позволяют оценить состояние атомов металла при предельном разбавлении растворов. Это могут быть одиночные атомы металла или кластеры из этих атомов. Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эф}}^{\text{х-н}} - T$ для нескольких растворов приведены на рисунках 8 и 9. Для всех исследованных нами растворов, кроме $\text{LiFe}_x\text{Sc}(\text{Ga})_{1-x}\text{O}_2$, величину эффективного магнитного момента на бесконечном разбавлении и его изменение с температурой нельзя описать состоянием одиночного атома. Анализ всех возможных вариантов температурной зависимости $\mu_{\text{эф}}$ для всех термов основного состояния Fe (III), Co (III) и Ni (III), которые могут реализоваться в искаженном тетраэдрическом и октаэдрическом поле, а также их комбинаций с учетом спинового равновесия показал, что для всех изученных твердых растворов, кроме $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ наблюдается сохранение кластеров даже на бесконечном разбавлении раствора. Ход изотерм восприимчивости для каждого раствора определяется соотношением долей отдельных атомов парамагнетика в различных спиновых состояниях и в кластерах из этих атомов, а также величиной и знаком обменного параметра J . Величину для различных кластеров можно оценить, используя положения теории разбавленного раствора об аддитивности вкладов в восприимчивость от мономеров и различных кластеров и модель ГДВФ с учетом эффективного g -фактора для расчета восприимчивости кластера [2].

Количественный расчет при таком подходе можно провести для твердых растворов, содержащих железо, где значения эффективного магнитного момента на бесконечном разбавлении близки к чистоспиловому для Fe (III). Занижение магнитного момента для системы $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ связано с присутствием доли атомов железа в низкоспиновом состоянии, что подтверждается данными ЯГРС. Ход зависимости магнитной восприимчивости от состава воспроизводится, когда в расчете учитываются три вида димеров с различными параметрами обмена. $J_1 = -40 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = +10 \text{ см}^{-1}$, $J_3 = +2 \text{ см}^{-1}$ для системы $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $J_1 = -50 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = +30 \text{ см}^{-1}$, $J_3 = +2 \text{ см}^{-1}$ для систем $\text{LiFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$. Суммарное количество этих димеров в два больше, чем случае статистического распределения. Для твердых растворов $\text{LiCo}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ поведение магнитного момента на бесконечном разбавлении

соответствует только наличию тримеров для кобальтсодержащих систем и гексамеров для никельсодержащих, то есть устойчивость кластеров к разбавлению растет в ряду Fe-Co-Ni. В состав кластеров, включающих соответственно два, три, шесть атомов 3d-элемента в различных спиновых состояниях, должны входить также атомы кислорода и лития. В случае железа, например, состав кластера можно представить как $[\text{Fe}_2\text{Li}_1\text{O}_{2z+2}]^{3-4z}$, где z – координационное число. Перераспределение электронной плотности в пределах кластера приводит к изменению расстояний литий – кислород и переходный элемент – кислород, что приводит к локальным искажениям окружения и изменению направления спинов, что вызывает появление магнитных и геометрических фрустраций. Повышенная устойчивость кластеров никеля связана с дополнительным электростатическим взаимодействием между атомом лития, не имеющим неспаренных электронов, и атомом никеля в низкоспиновом состоянии ($S=1/2$) с образованием квазичастицы типа экситона.

Зависимость $\lg\sigma=f(1/T)$ для всех изученных растворов в исследованном температурном интервале подчиняются уравнению Аррениуса. Рассчитанные величины энергий активации и температурная зависимость проводимости свидетельствуют о смешанном – электронно-ионном типе проводимости, при этом потенциальная подвижность носителей существенно меньше для растворов $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, то есть систем, содержащих атомы Fe (III) и Ni (III) в низкоспиновом состоянии ($S=1/2$). Сопоставление результатов ЯГРС и низкотемпературной магнитной восприимчивости указывает на неколлинеарность спинов в пределах железосодержащих кластеров, которая приводит к суперпарамагнетизму. При низких температурах неколлинеарность исчезает.

Таким образом, тенденция к образованию нанокластеров наблюдается для всех исследованных твердых растворов. Поскольку в состав кластеров входят не только атомы переходного элемента, но и атомы его ближайшего кристаллографического окружения (кислород, литий), мы полагаем, что нужно описывать кластер как субмикронеоднородность структуры. Этот термин был введен С.М. Ария для описания аномалий термодинамических характеристик оксидов переходных элементов и достаточно точно характеризует размер кластера, находящийся в нанобласти.

ВЫВОДЫ

1. Путем систематического исследования магниторазбавленных оксидных керамических систем $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$,

$\text{LiFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ установлены закономерности получения определенных валентных и спиновых состояний путем целенаправленного синтеза твердых растворов с заданным структурным окружением атома 3d-элемента. Реализация конкретных состояний и характеристики межатомных взаимодействий подтверждены комплексом физико-химических методов исследования. Получены новые экспериментальные данные, подтверждающие концепцию субмикронеоднородного строения (явление нанокластерообразования) в LiMO_2 .

2. Установлен тип координационных полиэдров, занимаемых атомами 3d-элемента в структуре LiGaO_2 . Методом магнитной восприимчивости с использованием магнитного зонда Fe (III), доказано, что 3d-элемент, замещающий галлий при образовании магнитноразбавленных систем, находится в тетраэдрическом кислородном окружении. Результат основан на полном совпадении зависимостей магнитной восприимчивости от состава для твердых растворов $\text{LiFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$. В последнем однозначно известно, что атомы Fe (III) и Al (III) находятся в тетраэдрических позициях кристаллической структуры.

3. Обнаружено, что наличие различных вариантов спиновых и валентных состояний 3d-элемента связано с существенной анизотропией кристаллографического окружения, установленной с использованием методов ЭПР-, ЯМР-спектроскопии и магнитной восприимчивости. Доказано, что геометрические фрустрации, известные ранее для магнитно-концентрированных систем, сохраняются и в разбавленных растворах, то есть явление носит общий характер.

4. Показано, что магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{LiFe}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{LiFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ определяется наличием двух видов косвенных обменных взаимодействий – ферро- и антиферромагнитных, несмотря на различие кристаллографического окружения атомов железа. Локальные искажения в пределах кластеров Fe (III)–O Fe (III) вызывают изменения угла обмена и, как следствие, возникновение взаимодействий с различными J.

5. Исследование магнитной восприимчивости всех твердых растворов в зависимости от концентрации парамагнетика и температуры выявило тенденцию к образованию наноразмерных кластеров, число которых превышает статистически вероятное. Устойчивость кластеров, согласно оценке величин параметров обмена, увеличивается в ряду Mn-Fe-Co-Ni. Установлено, что взаимодействия дальнего порядка носят антиферромагнитный характер.

6. По данным ЯГР-спектроскопии и результатов измерения магнитной восприимчивости твердых растворов, содержащих железо, в интервале температур 2-450 К обнаружены температурные изменения

ближнего магнитного порядка. Предложено объяснение этого явления на основании представлений о нескомпенсированном антиферромагнетизме и суперпарамагнетизме.

7. Предложена модель, описывающая особенности магнитных характеристик всех изученных твердых растворов, которая основана на представлении о субмикронеоднородном строении LiMO_2 . Появление субмикронеоднородностей вызвано локальными искажениями ближнего порядка, связанными с образованием наноразмерных кластеров, включающих в свой состав атомы лития, 3d-элемента и кислорода. Атом лития, входящий в состав кластера, вызывает перераспределение электронной плотности в его пределах, что приводит к геометрическим и магнитным фрустрациям структуры. Этот вывод подтверждается также электрофизическими свойствами растворов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Келлерман Д.Г. Роль катионного распределения и дефектов различной природы в формировании структуры и свойства фаз LiMeO_2 (Me – Mn, Ni, Co, Fe) Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Екатеринбург·УГУ 2006. 46 с
2. Ракигин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия СПб·Наука. 1994. 276 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Бобрышева Н. П., Селютин А. А. Магнитное разбавление сложных оксидов LiMnO_2 и LiFeO_2 . // Вестник СПбГУ. Сер. 4. Вып. 4. 2004. – С.117-119.
2. Бобрышева Н. П., Селютин А. А. Роль диамагнитного растворителя в формировании магнитных свойств керамики на основе LiFeO_2 . // Вестник СПбГУ. Сер. 4. Вып. 1. 2005. – С.101-105.
3. Бобрышева Н. П., Селютин А. А. Влияние процессов самоорганизации вещества на магнитные свойства твердых растворов на основе LiFeO_2 . // Вестник СПбГУ. Сер. 4. Вып. 2. 2005. С.144-146.
4. Селютин А. А., Бобрышева Н. П. Синтез и магнитная восприимчивость твердых растворов, содержащих LiMO_2 (M - Ni, Co). // Вестник СПбГУ. Сер. 4. Вып. 3 2005. – С.115-117
5. Бобрышева Н. П., Селютин А. А. Состояние атомов Ni и Co в твердых растворах на основе LiScO_2 // Вестник СПбГУ Сер 4 Вып 4 2005. – С.103-105.
6. Бобрышева Н. П., Селютин А. А., Михайлова М. В. Нанокластерообразование в слоистой оксидной керамике. // Тез докл.

- V-ой Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы». г. Сыктывкар. – 2004. – С.158.
7. Бобрышева Н. П., Селютин А. А., Вейнгер А. И. Влияние процессов самоорганизации на физико-химические свойства магнитно-разбавленной оксидной керамики. // Автореф. докл. IV-ой Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». г. Санкт-Петербург. – 2004. – С.140.
 8. N. Bobrysheva, A. Selutin, V. Korzhikov. Nanoclustering in functional oxide ceramics. // Book of abstr. of 7th International Conference on Nanostructured Materials. Wiesbaden. – 2004. – P.97.
 9. Селютин А. А., Бобрышева Н. П., Герцен А. И. Нанокластерообразование в твердых растворах на основе LiMO_2 (M-Mn, Fe). // Труды III-ей научной сессии УНЦХ СПбГУ. г. Санкт-Петербург. – 2004. – С.164.
 10. Бобрышева Н. П., Михайлова М. В., Селютин А. А., Вейнгер А. И. Нанокластерообразование и сверхпроводимость в магнитноразбавленных перовскитоподобных купратах. // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004». г. Екатеринбург. – 2004. – С.48.
 11. Бобрышева Н. П., Селютин А. А. Спонтанное упорядочение и нанокластерообразование в сложной оксидной керамике на основе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}(\text{Ba})_x\text{MO}_4$ и LiMO_2 (M=3d-элемент). // Сбор. труд. 8-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах, ОМА-2005». г. Сочи. Т. 1. – 2005. – С.33.
 12. Селютин А. А., Кожина И. И., Бобрышева Н. П. Стабилизация заданного типа структур оксидов LiMO_2 посредством изоморфного замещения диамагнитными атомами. // Сбор. труд. 8-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов, ODPO-2005». г. Сочи. Т. 1. – 2005. – С.70.
 13. Селютин А. А., Бобрышева Н. П. Самоорганизация и нанокластерообразование в системах на основе LiMO_2 . // Тез. докл. пятого семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». г. Новосибирск. – 2005. – С.134.
 14. N. Bobrysheva, A. Gertsen, A. Selutin, O. Osmolovskaya. Nanoclustering in diluted oxide systems based on LiMO_2 . // Book of abstr. of 12th International Symposium on Metastable and Nanomaterials. . – 2004. – P.PI80.

2006А
10243

№ 1 0 2 4 3

Подписано в печать 27 04 2006 Формат бумаги 60x84 1/16

Бумага офсетная Печать ризографическая Усл печ л 1,0

Тираж 100 экз Заказ 3766

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр 26