

Упорядоченные фазы никелита лития $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 5 января 2004 г.

Выполнен симметричный анализ упорядочения в никелите лития $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($\text{Li}_{1-x-z}\square_y\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$) с учетом замещения атомов Li и Ni и наличия структурных вакансий \square в металлической подрешетке. Для всех упорядоченных фаз в канале перехода беспорядок–порядок присутствует луч $\mathbf{k}_9^{(3)}$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_9\}$, определяющий последовательное чередование в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ атомных плоскостей, заполненных только атомами Ni или только атомами Li и вакансиями. Показано, что в бездефектном никелите лития образуется ромбоэдрическая упорядоченная фаза LiNiO_2 , а при увеличении содержания структурных вакансий возникает семейство из трех моноклинных сверхструктур $\text{Li}_3\square\text{Ni}_4\text{O}_8$ (пр. гр. $C2/m$) и $\text{Li}_2\square\text{Ni}_3\text{O}_6$ (пр. гр. $C2/m$ и $C2$). Для всех сверхструктур определены каналы фазовых переходов беспорядок–порядок и рассчитаны функции распределения атомов Li и Ni. Найдены зависимости параметров дальнего порядка, описывающих каждую сверхструктуру, от состава $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$.

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 64.70.Kb

Никелит лития и родственные ему оксидные соединения LiMO_2 и их твердые растворы активно исследуются как весьма перспективные катодные материалы для химических источников тока [1]. Реализация их высоких потенциальных возможностей затруднена нестабильностью свойств из-за сложной дефектной структуры, связанной в первую очередь с нестехиометрией по литию и с возможностью упорядочения и разупорядочения. Кристаллические структуры сложных оксидов LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) являются производными от структуры типа $B1$ (NaCl) и различаются способом упорядочения катионов лития и переходного металла в плоскостях $(111)_{B1}$ или эквивалентных им плоскостях $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}$, $(1\bar{1}\bar{1})_{B1}$, $(11\bar{1})_{B1}$ границентрированной кубической (ГЦК) подрешетки. В тех случаях, когда ионы лития и переходного металла раздельно заполняют чередующиеся металлические плоскости $(111)_{B1}$ базисной кубической решетки, образуются слоистые структуры.

В литературе используют несколько способов записи химической формулы никелита лития: Li_xNiO_2 [2–4], $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ [3, 5], $\text{Li}_{x'}\text{Ni}_{2-x'}\text{O}_2$ (или $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$, где $y = x'/2$) [6–8]. Различие формул связано с разным пониманием структуры никелита лития. В тройной системе Li-Ni-O образуется твердый раствор $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ ($0 \leq y \leq 0.5$), крайними членами которого являются кубический монооксид никеля NiO (при $y = 0$) и ромбоэдрический (тригональный) стехиометрический никелит лития

LiNiO_2 (при $y = 0.5$, то есть $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$). Структуру стехиометрического никелита лития LiNiO_2 можно рассматривать как результат упорядочения атомов (ионов) лития и никеля в базисной кубической структуре типа $B1$. Формулы $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{x'}\text{Ni}_{2-x'}\text{O}_2$ по существу одинаковы ($x' = 1 - x$) и отражают замещение лития никелем в твердом растворе, но не учитывают возможного наличия структурных вакансий в литиевой подрешетке ромбоэдрического никелита лития. Действительно, при отклонении состава никелита лития от стехиометрического LiNiO_2 в подрешетке лития появляются структурные вакансии, содержание которых может быть достаточно велико. Наличие вакансий учтено в формуле Li_xNiO_2 (или $\text{Li}_x\square_{1-x}\text{NiO}_2$, где \square – структурная вакансия в подрешетке лития) [2–4], однако при такой записи замещение лития никелем не учитывается. Для учета замещения лития никелем при образовании твердого раствора между NiO и LiNiO_2 и наличия структурных вакансий в металлической подрешетке формулу никелита лития следует представить как $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($\text{Li}_{1-x-z}\square_z\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$). Эта формула учитывает особенности структуры никелита лития и позволяет проанализировать упорядочение в нем с помощью функции атомного распределения и представлениях [9–11] о канале фазового перехода беспорядок–порядок в нестехиометрических соединениях.

До настоящего времени большинство структурных исследований никелита лития и родственных ему соединений являются эмпирическими, теорети-

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

ческий анализ структур не проводился. Это не позволяет понять особенности экспериментально наблюдаемых упорядоченных фаз и тем более предсказать, какие упорядоченные фазы и в каких концентрационных областях могут возникать, насколько они стабильны. В данной работе выполнен теоретический симметричный анализ экспериментально наблюдаемых и теоретически возможных сверхструктур никелита $\text{Li}_{1-x-z}\square_z\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ от определения канала перехода беспорядок–порядок до расчета функций распределения упорядочивающихся атомов.

Элементарная ячейка ромбоэдрической (тригональной) упорядоченной фазы $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ показана на рис.1. В координатах базисной кубической структуры элементарная ячейка идеальной ромбоэ-

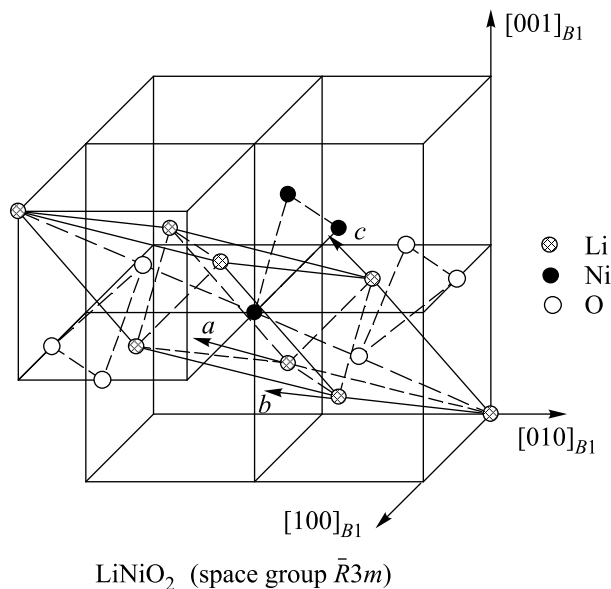


Рис.1. Положение ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) элементарной ячейки никелита лития LiNiO_2 в решетке со структурой $B1$. Показано последовательное чередование в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ атомных плоскостей, заполненных только атомами Li, только атомами O и только атомами Ni

рической (пр. гр. $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5)) фазы LiNiO_2 имеет векторы трансляции $\mathbf{a}_{\text{tr}} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{2}1 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{\text{tr}} = \frac{1}{2}\langle 2\bar{1}1 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_{\text{tr}} = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$. Ромбоэдрическая ячейка является примитивной по атомам лития и включает один атом Li в позиции $1a$ (000), один атом Ni в позиции $1b$ ($1/2\ 1/2\ 1/2$) и два атома кислорода O в позиции $2c$ ($1/4\ 1/4\ 1/4$). Непримитивная ячейка является гексагональной, имеет втрое больший объем и включает по три атома Li и Ni и шесть атомов O в позициях $3a$ (000), $3b$ ($0\ 0\ 1/2$) и $6c$ ($0\ 0\ 1/4$), соответственно. Эта ячейка имеет векторы трансляции $\mathbf{a}_{\text{hex}} = \frac{1}{2}\langle 112 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{\text{hex}} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_{\text{hex}} = 2\langle 1\bar{1}1 \rangle_{B1}$.

Для определения канала структурного фазового перехода беспорядок–порядок, по которому образуется ромбоэдрическая (тригональная) сверхструктура LiNiO_2 с пространственной группой $R\bar{3}m$, были рассчитаны сверхструктурные векторы обратной решетки и определены звезды $\{\mathbf{k}_s\}$, которым принадлежат эти векторы. Расчет показал, что ромбоэдрическая сверхструктура никелита лития образуется по каналу фазового перехода, включающему один луч $\mathbf{k}_9^{(3)} = \mathbf{b}_2/2$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_9\}$ (подстрочный индекс волнового вектора соответствует номеру звезды, а надстрочный индекс – номеру ее луча; здесь и далее нумерация звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов дана согласно [9–13], нумерация их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ соответствует [9–11]; $\mathbf{b}_1 = \{-111\}$, $\mathbf{b}_2 = \{1-11\}$, $\mathbf{b}_3 = \{11-1\}$ – базисные векторы обратной решетки ГЦК кристалла в единицах $2\pi/a_{B1}$).

Найденный канал перехода беспорядок–порядок позволяет рассчитать функции распределения атомов лития и никеля в ромбоэдрической сверхструктуре. Звезде $\{\mathbf{k}_9\}$ соответствует параметр дальнего порядка $\eta_9^{(M)}$ в металлической ГЦК подрешетке. Размещение атомов сорта ν в упорядочиваемся кристалле описывается функцией распределения $n^{(\nu)}(\mathbf{r})$, которая обладает симметрией упорядоченной решетки и является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле \mathbf{r} кристаллической решетки. В неупорядоченном $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($\text{Li}_{1-x-z}\square_z\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$) вероятности $n^{(\text{Li})}(\mathbf{r})$, $n^{(\text{Ni})}(\mathbf{r})$ и $n^{(\square)}(\mathbf{r})$ совпадают с долей узлов металлической подрешетки, занятых атомами лития или никеля, или с долей вакантных узлов, соответственно, то есть $n^{(\text{Li})}(\mathbf{r}) = (1-x-z)/2$, $n^{(\text{Ni})}(\mathbf{r}) = (1+x)/2$ и $n^{(\square)}(\mathbf{r}) = z/2$.

При переходе беспорядок–порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченного соединения испытывает пространственно-периодическую модуляцию, в результате чего образуется упорядоченная фаза. Эту модуляцию, то есть отклонение вероятности $n^{(\nu)}(\mathbf{r})$ от ее значения в случае неупорядоченного (статистического) распределения, можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн [14]. Волновыми векторами концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок–порядок [10, 11, 15]. В методе статических концентрационных волн [14] функция распределения выражается через долю узлов y_ν , занятых атомами данного сорта ν в упорядочивающейся подрешетке, и модуляцию, то есть суперпозицию статических волн.

В рассматриваемом случае решеткой Изинга, в которой происходит упорядочение атомов Ni, с одной стороны, и атомов Li и структурных вакансий \square , с другой стороны, является металлическая ГЦК подрешетка. Векторы трансляции, определяющие положение ее узлов \mathbf{r} , имеют вид $\mathbf{r} = x_1 a_1 + y_1 a_2 + z_1 a_3$, где x_1, y_1, z_1 – координаты узлов металлической ГЦК подрешетки; a_1, a_2, a_3 – основные трансляции базисной решетки в направлениях $[100]_{B1}$, $[010]_{B1}$ и $[001]_{B1}$. Выполненный расчет показал, что функция распределения атомов никеля в ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуре $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ имеет вид

$$n^{(Ni)}(x_1, y_1, z_1) = (1+x)/2 - (\eta_9^{(M)}/2) \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)] \quad (1)$$

и зависит от одного параметра дальнего порядка $\eta_9^{(M)}$. Функция распределения (1) на всех узлах металлической ГЦК подрешетки принимает два значения: $n_{Ni}^{(Ni)} = (1+x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$ и $n_{Li}^{(Ni)} = (1+x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$. Первое значение, $n_{Ni}^{(Ni)}$, является вероятностью обнаружения атомов Ni на узлах никелевой подрешетки, а второе, $n_{Li}^{(Ni)}$, есть вероятность обнаружения атомов Ni на узлах литиевой подрешетки (здесь и далее в обозначениях вероятностей n и концентраций c нижний индекс означает рассматриваемую подрешетку, а верхний соответствует сорту атомов, размещенных на узлах этой подрешетки). При ромбоэдрическом упорядочении атомы Li и вакансии \square статистически распределены на узлах единой литиевой подрешетки, поэтому можно записать функцию распределения узлов единой Li-подрешетки в базисной кубической решетке:

$$n^{(Li, \square)}(x_1, y_1, z_1) = (1-x)/2 + (\eta_9^{(M)}/2) \cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)]. \quad (2)$$

Функция распределения (2) на узлах металлической ГЦК подрешетки принимает два значения: $n_{Li}^{(Li)} = (1-x)/2 + \eta_9^{(M)}/2$ и $n_{Ni}^{(Li)} = (1-x)/2 - \eta_9^{(M)}/2$.

Полностью упорядоченное состояние никелита лития достигается для стехиометрического состава $LiNiO_2$, когда параметр дальнего порядка $n_9^{(M)}(x) = 1$ и относительное содержание атомов лития и никеля в металлической подрешетке одинаково, а структурные вакансии отсутствуют, то есть $x_{st} = 0$ и $z_{st} = 0$.

В металлической подрешетке полностью упорядоченной ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) структуры $LiNiO_2$ в направлении $[1\bar{1}1]_{B1}$ последовательно чередуются гексагональные атомные плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$, узлы которых заняты атомами лития, и плоскости $(1\bar{1}1)_{B1}$, узлы которых заняты атомами никеля.

Образование ромбоэдрической (тригональной) упорядоченной фазы $LiNiO_2$ связано с лифшицевской звездой $\{k_9\}$, которая удовлетворяет критерию Ландау для переходов второго рода. Таким образом, упорядочение никелита $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ с образованием ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктуры типа $LiNiO_2$ может происходить по механизму фазового перехода второго рода. Поворотное и трансляционное понижения симметрии при образовании ромбоэдрической фазы $LiNiO_2$ равны 4 и 3/2, соответственно; общее понижение симметрии равно 6.

Из полученных результатов следует, что структура ромбоэдрического никелита лития описывается только одним параметром дальнего порядка $\eta_9^{(M)}$, хотя некоторые авторы (см., например, [7]) полагают, что для описания порядка в этой фазе нужно два параметра: один для описания порядка в подрешетке лития, а второй для описания порядка в подрешетке никеля. Однако дальний порядок в этих подрешетках полностью определяется параметром $\eta_9^{(M)}$. Действительно, используя параметр $\eta_9^{(M)}$ и найденные значения функции распределения, можно получить выражения для оценки степени порядка в подрешетках Li и Ni. В общем случае степень порядка в Ni-подрешетке равна $\eta_{Ni} = (n_{Ni}^{(Ni)} - c_{Ni}^{(Li)})/c_{Ni}^{(Ni) \max} \equiv (n_{Ni}^{(Ni)} - n_{Ni}^{(Li)})/c_{Ni}^{(Ni) \max}$. Наибольшая возможная концентрация никеля в Ni-подрешетке $c_{Ni}^{(Ni) \max} = 1$. С учетом этого и значений $n_{Ni}^{(Ni)}$ и $n_{Ni}^{(Li)}$ функций распределения (1) и (2) степень порядка в подрешетке никеля равна

$$\eta_{Ni} = \eta_9^{(M)} + x. \quad (3)$$

Аналогично, степень порядка в Li-подрешетке определяется как $\eta_{Li} = (c_{Li}^{(Li)} - c_{Li}^{(Ni)})/c_{Li}^{(Li) \max}$, где $c_{Li}^{(Li)} \equiv n_{Li}^{(Li)}$ и $c_{Li}^{(Ni)} \equiv n_{Li}^{(Ni)}$ – концентрации атомов Li и Ni в литиевой подрешетке, соответственно, или, что то же самое, в литиевых слоях. Величина $c_{Li}^{(Li) \max} = (1-x)$ есть наибольшая возможная концентрация лития в Li-подрешетке. С учетом найденных значений $n_{Li}^{(Ni)}$ и $n_{Li}^{(Li)}$ функций (1) и (2) получим

$$\eta_{Li} = \frac{\eta_9^{(M)} - x}{1 - x}. \quad (4)$$

Зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка $\eta_9^{(M)}$ от состава никелита лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ при образовании ромбоэдрической сверхструктуры $LiNiO_2$ для значений $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq z < (1-x)$ имеет вид

$$\eta_9^{(M) \max}(x, z) = 1 - x. \quad (5)$$

С учетом (5) $\eta_{\text{Li}}^{\text{max}} = (1 - 2x)/(1 - x)$ и $\eta_{\text{Ni}}^{\text{max}} = 1$. При максимальном дальнем порядке в $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, когда $x = 0$ и $z = 0$, степень порядка в никелевой и литиевой подрешетках равна 1. При $x > 0$ степень порядка в Ni-подрешетке по-прежнему равна 1, так как все ее узлы заняты лишь атомами Ni, а в Li-подрешетке степень порядка не более $\eta_{\text{Li}}^{\text{max}} = (1 - 2x)/(1 - x)$, так как на ее узлах размещаются не только атомы Li, но и xN_A атомов Ni. Степень порядка не может быть отрицательна, поэтому из выражения для $\eta_{\text{Li}}^{\text{max}}$ следует, что при $x > 0.5$ ромбоэдрическая (пр. гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура существовать не может. Действительно, при большой концентрации вакансий ($z \geq 1/6$) должно происходить разупорядочение до кубической фазы или понижение симметрии с сохранением никелевых атомных плоскостей и с упорядочением атомов Li и вакансий в плоскостях $(1\bar{1}1)_{B1}$, которые относятся к единой литиевой подрешетке. В никелите лития с большим избытком Ni ($x \geq 1/6$) возможен вариант понижения симметрии с перераспределением атомов Li и Ni по всем плоскостям $(1\bar{1}1)_{B1}$ металлической подрешетки и с упорядочением их в этих плоскостях. Такие упорядочения могут происходить как фазовые превращения первого рода по каналам перехода, которые помимо лучей звезд $\{\mathbf{k}_9\}$ включают лучи звезд $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_3\}$. В результате могут возникать сверхструктуры типа $\text{Li}_5\text{Ni}_6\text{O}_{12}$ или $(\text{Li}_5\text{Ni})_6\text{O}_{12}$ с моноклинной и тригональной симметрией. При еще большей концентрации вакансий, $z \geq 0.25$, могут возникать сверхструктуры типа $\text{Li}_3\text{Ni}_4\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{Ni}_3\text{O}_6$. Действительно, в [2, 16] методами рентгеновской и электронной дифракции в никелите $\text{Li}_{0.50-0.75}\text{NiO}_2$ обнаружена моноклинная сверхструктура $\text{Li}_3\text{Ni}_4\text{O}_8$.

Во всех сверхструктурах, образующихся на основе ромбоэдрической фазы, сохраняется чередование плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$, узлы которых заняты только атомами Ni или только атомами Li и структурными вакансиями; чередование плоскостей определяется сверхструктурным вектором $\mathbf{k}_9^{(3)}$, которому соответствует параметр дальнего порядка для металлической ГЦК подрешетки $\eta_9^{(M)}$. Распределение атомов Ni по узлам ГЦК металлической подрешетки описывается функцией (1), как для ромбоэдрической сверхструктуры, а зависимость $\eta_9^{(M)\text{max}}(x, z)$ для всех сверхструктур описывается функцией (5). Атомы лития и вакансии в плоскостях $(1\bar{1}1)_{B1}$ распределены упорядоченно, то есть единая литиевая подрешетка ромбоэдрической фазы разбивается на две неэквивалентные подрешетки – литиевую и вакансионную. В этих сверхструктурах доля атомов Li среди атомов лития и вакансий равна $(1 - x - z)/(1 - x)$, по-

этому в соответствующих функциях распределения атомов Li первое слагаемое, соответствующее концентрационной волне с волновым вектором $\mathbf{k}_9^{(3)}$, будет

$$\begin{aligned} & [(1 - x - z)/(1 - x)]n^{(\text{Li}, \square)}(x_1, y_1, z_1) \equiv \\ & \equiv (1 - x - z)/2 + (1 - x - z)\eta_9^{(M)}/[2(1 - x)]\cos[\pi(x_1 - y_1 + z_1)]. \end{aligned}$$

Элементарная ячейка идеальной моноклинной упорядоченной фазы (пр. гр. $C2/m$ ($C2_h^3$)) $\text{Li}_3\text{Ni}_4\text{O}_8$ имеет векторы трансляции $\mathbf{a}_m = \langle 110 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \langle 110 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_m = \langle 00\bar{2} \rangle_{B1}$ (рис.2). Элементарная ячейка включает в себя шесть атомов Li в позициях

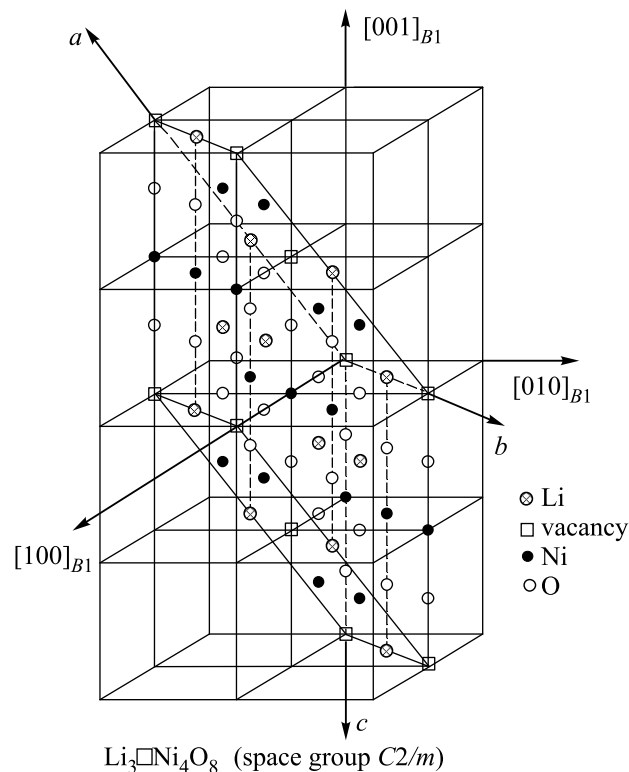


Рис.2. Идеальная моноклинная (пр. гр. $C2/m$) элементарная ячейка упорядоченного никелита $\text{Li}_3\text{Ni}_4\text{O}_8$ в решетке со структурой $B1$

$2b$ ($01/20$) и $4f$ ($1/41/41/2$), две структурные вакансии в позиции $2a$ (000), восемь атомов Ni в позициях $2c$ ($001/2$), $2d$ ($01/21/2$) и $4e$ ($1/41/40$), и шестнадцать атомов O в позициях (без учета смещений) $4i$ ($001/4$), $4i$ ($1/201/4$) и $8j$ ($1/43/43/4$). Выполненный симметричный анализ показал, что распределение атомов Li и вакансий \square зависит от трех сверхструктурных векторов $\mathbf{k}_9^{(1)}$, $\mathbf{k}_9^{(2)}$ и $\mathbf{k}_9^{(4)}$, которым соответствует параметр дальнего порядка $\eta_9^{(\text{Li})}$. Рассчитанная функция распределения атомов

лития в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной фазе $Li_3\Box Ni_4O_8$ никелита лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ имеет вид

$$n^{(Li)}(x_I, y_I, z_I) = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)]\cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - \eta_9^{(Li)}/4 \{ \cos[\pi(x_I + y_I + z_I)] + \cos[\pi(-x_I + y_I + z_I)] + \cos[\pi(x_I + y_I - z_I)] \} \quad (6)$$

и зависит от двух параметров дальнего порядка $\eta_9^{(M)}$ и $\eta_9^{(Li)}$. Функция (6) на узлах $2b$ и $4f$ Li-подрешетки равна $n_{Li}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] + \eta_9^{(Li)}/4$, а на узлах $2a$ вакансионной подрешетки ее значение $n_{\Box}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] - 3\eta_9^{(Li)}/4$.

Зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка $\eta_9^{(Li)}$ от состава никелита лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ при образовании в нем моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры $Li_3\Box Ni_4O_8$ для значений $x \geq 0$ и $z \geq 0$ имеет вид

$$\eta_9^{(Li) \max}(x, z) = \begin{cases} 4(x+z), & \text{если } (x+z) \leq 1/4 \\ 4(1-x-z)/3, & \text{если } (x+z) > 1/4 \end{cases} \quad (7)$$

Авторы [3] предположили, что при увеличении содержания структурных вакансий в никелите лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ от $z = 1/4$ до $z = 1/2$ структура упорядоченной фазы не меняется, уменьшается только от 1 до 0 степень заполнения позиций $2b$ атомами лития. Это маловероятно, так как изменение относительного содержания структурных вакансий Δz в пределах областей гомогенности упорядоченных фаз нестехиометрических соединений, как правило, не превышает 0.1 [10, 11]. Такое предположение противоречит также экспериментальным данным [2]: электронная дифракция, полученная на образцах $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ ($x = 0, 0.35 \leq z \leq 0.75$) разного состава, заметно различается.

Если содержание структурных вакансий в $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ достигает $z \approx 1/3$, то наиболее вероятно образование упорядоченной фазы $Li_2\Box Ni_3O_6$. Она тоже является моноклинной и относится к пространственной группе $C2/m$ (C_{2h}^3), но имеет другую элементарную ячейку с векторами трансляции $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$ (рис.3). Элементарная ячейка включает в себя четыре атома Li в позиции $4g$ ($01/30$), две структурные вакансии в позиции $2a$ (000), шесть атомов Ni в позициях $2d$ ($01/21/2$) и $4h$ ($01/61/2$) и 12 атомов O в позициях $4i$ ($1/403/4$) и $8j$ ($1/42/33/4$). Поскольку сверхструктура $Li_2\Box Ni_3O_6$, как и предыдущая

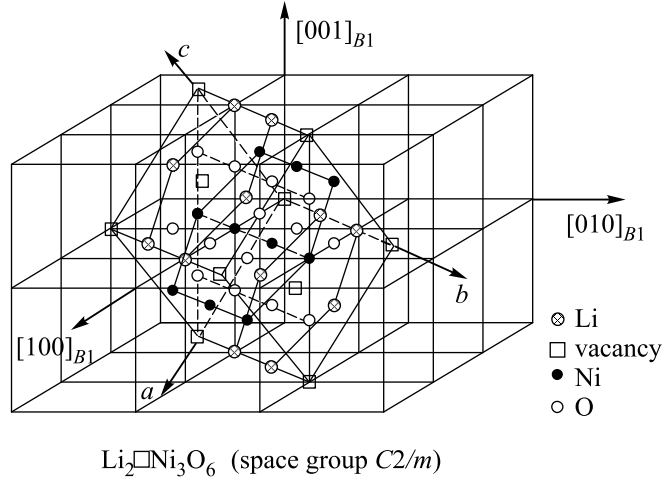


Рис.3. Положение моноклинной (пр. гр. $C2/m$) элементарной ячейки упорядоченной фазы $Li_2\Box Ni_3O_6$ в решетке со структурой $B1$

$Li_3\Box Ni_4O_8$, возникает на основе ромбоэдрической фазы, то в канале перехода сохраняется сверхструктурный вектор $\mathbf{k}_9^{(3)}$, определяющий чередование плоскостей $(1\bar{1}1)_{B1}$, узлы которых заполнены только атомами Ni или только атомами Li и структурными вакансиями. Этому вектору соответствует параметр дальнего порядка $\eta_9^{(M)}$. Распределение атомов лития и вакансий в плоскостях $(1\bar{1}1)_{B1}$ обсуждаемой фазы определяется сверхструктурными векторами $\mathbf{k}_4^{(1)}$ и $\mathbf{k}_4^{(2)}$, которым соответствует параметр дальнего порядка $\eta_4^{(Li)}$. Рассчитанная функция распределения атомов лития в упорядоченной фазе $Li_2\Box Ni_3O_6$ никелита лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ имеет вид

$$n^{(Li)}(x_I, y_I, z_I) = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)]\cos[\pi(x_I - y_I + z_I)] - (2\eta_4^{(Li)}/3)\cos[4\pi(x_I + y_I)/3]. \quad (8)$$

Функция (8) зависит от двух параметров порядка $\eta_9^{(M)}$ и $\eta_9^{(Li)}$; на узлах $4g$ подрешетки лития она принимает значение $n_{Li}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] + \eta_4^{(Li)}/3$, а на узлах $2a$ вакансионной подрешетки равна $n_{\Box}^{(Li)} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(M)}/[2(1-x)] - 2\eta_4^{(Li)}/3$.

Зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка $\eta_4^{(Li)}$ от состава никелита лития $Li_{1-x-z}Ni_{1+x}O_2$ при образовании в нем моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры $Li_2\Box Ni_3O_6$ для значений $x \geq 0$ и $z \geq 0$ имеет вид

$$\eta_4^{(\text{Li}) \max}(x, z) = \begin{cases} 3(x+z), & \text{если } (x+z) \leq 1/3 \\ 3(1-x-z)/2, & \text{если } (x+z) > 1/3 \end{cases} \quad (9)$$

Моноклинная упорядоченная фаза $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$ может иметь вдвое большую элементарную ячейку, которая соответствует пространственной группе $C2$ и имеет векторы трансляции $\mathbf{a}_m = \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_m = \frac{3}{2}\langle 110 \rangle_{B1}$ и $\mathbf{c}_m = \langle 1\bar{1}2 \rangle_{B1}$ (рис.4). Элементарная

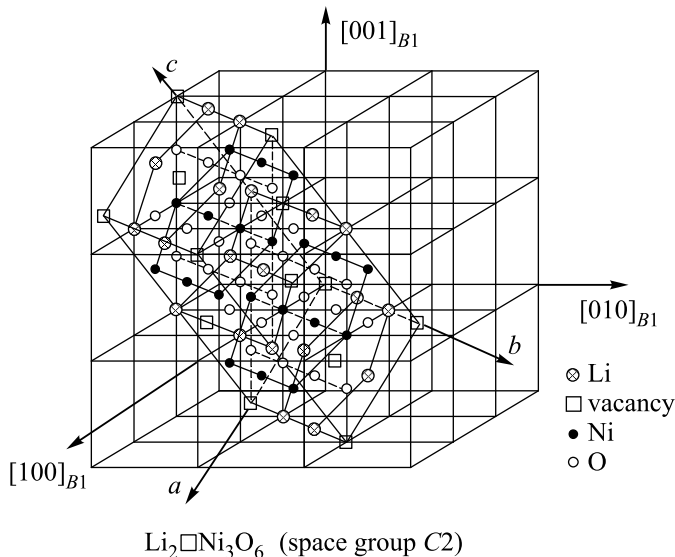


Рис.4. Положение моноклинной (пр. гр. $C2$) элементарной ячейки упорядоченного никелита $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$ в решетке со структурой $B1$

ячейка включает в себя восемь атомов Li в позициях $2a$ ($01/30$), $2a$ ($02/30$), $2b$ ($001/2$) и $2b$ ($02/31/2$), четыре структурные вакансии в позициях $2a$ (000) и $2b$ ($01/31/2$), 12 атомов Ni в позициях $4c$ ($01/61/4$), ($01/21/4$), ($05/61/4$) и 24 атома O в позициях $4c$. В канале перехода наряду с вектором присутствуют сверхструктурные векторы $\mathbf{k}_4^{(1)}$, $\mathbf{k}_4^{(2)}$, $\mathbf{k}_3^{(3)}$, $\mathbf{k}_3^{(4)}$, $\mathbf{k}_0^{(4)}$, $\mathbf{k}_0^{(28)}$, $\mathbf{k}_0^{(13)}$ и $\mathbf{k}_0^{(37)}$ звезд $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_0\}$. Распределение атомов лития и вакансий в плоскостях $(1\bar{1}1)_{B1}$ обсуждаемой фазы определяется сверхструктурными векторами звезд $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_0\}$, которым соответствуют параметры дальнего порядка $\eta_4^{(\text{Li})}$, $\eta_3^{(\text{Li})}$ и $\eta_0^{(\text{Li})}$. Рассчитанная функция распределения атомов лития в моноклинной (пр. гр. $C2$) $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$ никелита $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ имеет вид

$$n^{(\text{Li})}(x_1, y_1, z_1) = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(\text{M})}/[2(1-x)]\cos[\pi(x_1-y_1+z_1)] - (\eta_4^{(\text{Li})}/12)\{\cos[4\pi(x_1+y_1)/3] - (\sqrt{3})\sin[4\pi(x_1+y_1)/3]\} -$$

$$-(\eta_3^{(\text{Li})}/12)\{\cos[\pi(x_1-5y_1-3z_1)/3] - (\sqrt{3})\sin[\pi(x_1-5y_1-3z_1)/3]\} - (\eta_0^{(\text{Li})}/2)\{\cos[\pi(x_1+7y_1+9z_1)/6] - (\sqrt{3})\sin[\pi(x_1+7y_1+9z_1)/6]\} \quad (10)$$

и зависит от четырех параметров дальнего порядка. Функция (10) принимает пять различных значений (см., например, аналогичную функцию для сверхструктуры $\text{M}_6\text{X}_5\Box$ [15]), которые при равенстве параметров порядка $\eta_4^{(\text{Li})} = \eta_3^{(\text{Li})} = \eta_0^{(\text{Li})} = \eta^{(\text{Li})}$ вырождаются в два значения: $n_{\text{Li}}^{(\text{Li})} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(\text{M})}/[2(1-x)] + \eta^{(\text{Li})}/3$ на узлах литиевой подрешетки и $n_{\Box}^{(\text{Li})} = (1-x-z)/2 + (1-x-z)\eta_9^{(\text{M})}/[2(1-x)] - 2\eta^{(\text{Li})}/3$ на узлах вакансионной подрешетки.

Зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка $\eta^{(\text{Li})}$ от состава $\text{Li}_{1-x-z}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ при образовании в нем моноклинной (пр. гр. $C2$) упорядоченной фазы $\text{Li}_2\Box\text{Ni}_3\text{O}_6$ для значений $x \geq 0$ и $z \geq 0$ имеет вид

$$\eta^{(\text{Li}) \max}(x, z) = \begin{cases} 3(x+z), & \text{если } (x+z) \leq 1/3 \\ 3(1-x-z)/2, & \text{если } (x+z) > 1/3 \end{cases} \quad (11)$$

Наличие в каналах переходов беспорядок-порядок, связанных с образованием моноклинных сверхструктур, лучей нелифшицевских звезд означает, что они образуются по механизму фазового превращения первого рода, то есть со скачкообразным изменением периода a_{B1} базисной кубической решетки. Дифракционные картины моноклинных сверхструктур будут различаться как по положению, так и по интенсивности сверхструктурных отражений, однако для точного определения структуры упорядоченных фаз нужно наряду с рентгеновской и электронной дифракциями использовать структурную нейтронографию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 03-03-32031a).

1. C. Delmas, in: *Industrial Chemistry Library. 5. Lithium Batteries. New Materials, Developments and Perspectives*, Ed. G. Pistoia, Elsevier, Amsterdam-London, Elsevier, 1993, p. 457.
2. C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec et al., *Intern. J. Inorg. Mater.* **1**, 11 (1999).
3. J. P. Peres, F. Weil, and C. Delmas, *Solid State Ionics* **116**, 19 (1999).
4. M. E. Arroyo y de Dompablo and G. Ceder, *J. Power Sources* **119-121**, 654 (2003).

5. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka et al., *Solid State Ionics* **80**, 261 (1995).
6. W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Phys. Rev.* **B46**, 3236 (1992).
7. I. J. Pickering and J. T. Lewandowski, *Solid State Ionics* **53–56**, 405 (1992).
8. J. N. Reimers, W. Li, and J. R. Dahn, *Phys. Rev.* **B47**, 8486 (1993).
9. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*, М.: Наука, 1988.
10. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург: УрО РАН, 2001.
11. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin – Heidelberg – New York: Springer, 2001.
12. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Киев: Наукова думка, 1961.
13. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Киев: Наукова думка, 1986.
14. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, М.: Наука, 1974.
15. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 15 (1993).
16. J. P. Peres, A. Demourgues, and C. Delmas, *Solid State Ionics* **111**, 135 (1998).