

ТЕОРИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ LiCoO_2

Таланов В.М., Широков В.Б., Торгашев В.И., Бергер Г.А., Бурцев В.А., Козаченко П.Н.

Южно-Российский государственный технический университет

Новочеркасск, Россия

Сложные оксиды кобальта MCoO_2 , содержащие щелочные элементы, обладают необычными физическими свойствами (сверхпроводимость, фазовые переходы полупроводник-металл, термоэлектричество и др.). Особый интерес в этом семействе кристаллов представляет LiCoO_2 , который используется в качестве катодного материала в химических источниках тока. В литературе имеются сведения о трех модификациях LiCoO_2 : низкотемпературная форма образуется при 400°C и имеет шпинелеподобную структуру (пространственная группа $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), высокотемпературная форма образуется при температуре 800°C и имеет слоистую структуру типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (пространственная группа $\bar{R}\bar{3}\text{m}$) и неустойчивая фаза со структурой поваренной соли. В зависимости от технологии синтеза, температуры, режимов электрохимической эксплуатации изменяется состав и структура фаз этого вещества.

Структуры всех фаз LiCoO_2 можно рассмотреть как результат упорядочения атомов в прафазе со структурой поваренной соли (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$): в позиции 4(а) беспорядочно распределены атомы лития и кобальта, а позиции 4(в) занимает кислород. Симметричный анализ известного экспериментального материала позволил установить, что возможными критическими неприводимыми представлениями (НП), индуцирующими все фазовые превращения, являются представления $k_9(\tau_1)$ и $k_9(\tau_4)$ группы $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Эти представления связаны внешним автоморфизмом; они генерируют 11 пар низкосимметричных фаз с попарно одинаковыми пространственными группами.

Термодинамический потенциал феноменологической теории Φ , инвариантный относительно группы симметрии прафазы, заданной НП $k_9(\tau_1)$ и $k_9(\tau_4)$ пространственной группы $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$

$$\Phi = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + b_1 J_2 + c_1 J_3 + a_3 J_1^3 + c_{12} J_1 J_2 + d_1 J_4$$

представлен в виде ряда по четырем инвариантам, составляющим целый рациональный базис инвариантов (неприводимые представления четырехмерны)

$$J_1 = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + h_4^2,$$

$$J_2 = h_1^2 h_2^2 + h_1^2 h_3^2 + h_1^2 h_4^2 + h_2^2 h_3^2 + h_2^2 h_4^2 + h_3^2 h_4^2,$$

$$J_3 = h_1 h_2 h_3 h_4,$$

$$J_4 = h_1^2 h_2^2 h_3^2 + h_1^2 h_2^2 h_4^2 + h_1^2 h_3^2 h_4^2 + h_2^2 h_3^2 h_4^2$$

В работе построены возможные фазовые диаграммы, проведено моделирование структурных механизмов образования низкосимметричных фаз, рассчитаны структуры возможных модификаций LiCoO_2 .