На правах рукописи

Урусова Наталья Вадимовна

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ $LiNi_{1-x}M_xPO_4$

01.04.11 – Физика магнитных явлений

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре магнетизма и магнитных наноматериалов Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:	**Пирогов Александр Николаевич**, кандидат физико-математических наук старший научный сотрудник «Отдел атомном ректоре» ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.
Официальные оппоненты:	**Курбаков Александр Иванович,** доктор физико-математических наук, руководитель отделения нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, г. Гатчина.
	Медведев Михаил Владимирович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург.
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет», г. Челябинск.

Защита состоится «14» мая 2021 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 на базе ФГБУН Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 004.003.01, Чарикова
доктор физико-математических наук Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Физика магнитоэлектрических явлений активно развивается в последние два десятилетия и исследования в этой области ориентированы на поиск решения фундаментальной задачи описания взаимодействия магнитной и электрической подсистем [1]. Их взаимосвязь или магнитоэлектрический (МЭ) эффект заключается в индуцировании электрической поляризации внешним магнитным полем или, наоборот, в возникновении намагниченности во внешнем электрическом поле [1]. При этом МЭ эффекты, в отличие от электромагнитных, не ограничиваются динамическими явлениями, даже статическое электрическое поле может порождать намагниченность. Это может быть большим преимуществом магнитоэлектриков, позволяющим избежать тепловых потерь, связанных с электрическими токами. МЭ эффект проявляется в магнитоэлектрических материалах и мультиферроиках. МЭ материалы могут использоваться в устройствах записи и хранения информации. Более того, ячейки твердотельной памяти могут быть созданы путём объединения МЭ и ферромагнитных материалов.

Литиевые ортофосфаты $LiMPO_4$ (M = Ni, Co, Fe, Mn) относятся к классу МЭ материалов. В $LiMPO_4$ МЭ эффект проявляется в соизмеримой (С) антиферромагнитной (АФМ) фазе [2-4]. Для объяснения МЭ эффекта в ортофосфатах применяют модель спин-орбитального взаимодействия или модель, основанную на взаимодействии Дзялошинского-Мория [3]. Однако микроскопической теории, детально объясняющей механизм МЭ эффекта, пока нет. Для развития теории, описывающей свойства МЭ материалов, необходимы подробные экспериментальные данные о кристаллической и магнитной структурах магнитоэлектриков. Это позволит развить и технологию производства МЭ материалов с заданными свойствами. Поэтому исследование фундаментальных свойств перспективных материалов является одной из ключевых задач, указанных в Программе фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2013–2020 годы) № 2538-р.

Данная работа ориентирована на изучение структурного и магнитного состояний в литий – 3d-переходный металл недопированных $LiMPO_4$ и допированных ортофосфатах $Li(Ni_{1-x}M_x)PO_4$ (M = Co, Fe, Mn). Магнитные свойства и фазовые диаграммы недопированных ортофосфатов изучены в литературе более подробно, чем свойства допированных соединений. Поэтому в данной диссертационной работе особое внимание уделено магнитной структуре и магнитным свойствам допированных ортофосфатов. Замещение одних магнитных ионов 3d-переходного металла другими магнитными 3d-ионами, имеющими другой тип одноионной анизотропии и величину обменных взаимодействий, вносит элементы беспорядка и фрустраций. Это приводит к появлению новых свойств как магнитных, так и МЭ.

Актуальность данных исследований подтверждается также задачами, реализующимися в рамках научных программ Министерства образования и Науки РФ.

<u>Целью диссертационной работы</u> является получение достаточно полной картины строения магнитной и кристаллической подсистем целого семейства перспективных соединений – ортофосфатов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn) через установление влияния концентрации и типа замещающих ионов 3d-переходного металла на структурное состояние, магнитное упорядочение и магнитные свойства

Для достижения этой цели поставлены следующие **задачи**:

- Твердофазным и глицерин-нитратным методами синтезировать поликристаллические образцы $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn), флюсовым методом получить монокристаллические образцы $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Mn);
- Установить влияние концентрации замещающих элементов на параметры кристаллической структуры: постоянные элементарной ячейки, её объём, координаты ионов, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций ионами Li, M, P, O, тепловые смещения ионов, длины связей Li–O, M–O, P–O и валентные углы;
- Определить основные закономерности влияния температуры и концентрации замещающих элементов на фазовые превращения, магнитные свойства и магнитную структуру поли- и монокристаллов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn).

В качестве **<u>объектов</u>** исследования выбраны ортофосфаты на основе $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn).

<u>Предметом исследования</u> являются кристаллическая структура, магнитное упорядочение, магнитные свойства допированных и недопированных ортофосфатов $LiMPO_4$ (M – ионы 3d-переходных металлов).

<u>Научную новизну</u> диссертационной работы определяют следующие научные результаты:

- Установлено, что кристаллическая структура ортофосфатов $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ и $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ ($0.1 \le x \le 0.8$) описывается пространственной группой *Pnma*. С ростом концентрации x параметры решётки увеличиваются, что обусловлено большими ионными радиусами кобальта и марганца по сравнению с радиусом иона никеля. Линейная концентрационная зависимость параметров решётки в $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ согласуется с результатами, полученными на основании рентгеновских спектров поглощения из которых следует, что ионы Mn и Co находятся в $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ в двухвалентном высокоспиновом состоянии.
- Для $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ при x = (0.2, 0.7) обнаружены минимумы на концентрационной зависимости интенсивности рентгенографического рефлекса (020) и зависимости интенсивности колебания валентной связи тетраэдра PO_4 при частоте ~ 948.5 см$^{-1}$ на спектрах комбинационного рассеяния света. Возможно, оба минимума обусловлены увеличением длины связи P–O3.
- Впервые определены температурные зависимости теплоёмкости монокристаллов $LiMnPO_4$ и $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ и рассчитан фононный вклад в теплоёмкость. На температурной зависимости теплоёмкости для $LiMnPO_4$ наблюдается один пик,

соответствующий магнитному фазовому переходу антиферромагнетик–парамагнетик. На зависимости для $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ присутствует два близко расположенных друг к другу асимметричных пика. Они указывают на два магнитных фазовых перехода. С повышением температуры происходит переход из С АФМ фазы в несоизмеримую (IC) АФМ фазу и далее в парамагнитное (P) состояние.

- Построена магнитная H–T фазовая диаграмма для ортофосфата $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$. Показано, что внешнее магнитное поле, приложенное вдоль оси лёгкого намагничивания, приводит к уменьшению температур C–IC АФМ и IC–P фазовых переходов. С ростом поля до 7 Тл (вдоль оси ***c***) температурная область существования IC АФМ фазы расширяется на 8 %. Не обнаружено изменения температур C–IC и IC–P фазовых переходов, если магнитное поле (до 7 Тл) приложено вдоль оси трудного намагничивания (оси ***a***) в монокристалле $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$.
- Обнаружено сосуществование IC и C АФМ фаз в монокристалле $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$. Согласно результатам нейтронографических измерений в $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ магнитных сателлитов от IC фазы не обнаружено.
- Замещение ионов Ni ионами Co (при концентрации выше 50 %) или ионами Mn (при концентрации выше 10 %) в $LiNiPO_4$ подавляет IC АФМ фазу, индуцируя переход в С АФМ фазу.

<u>Теоретическая и практическая значимость работы.</u>

Применение современных методов исследования и оборудования позволило получить детальное описание свойств моно- и поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn). Это стимулирует дальнейшее изучение данных объектов и поможет выяснить механизм МЭ эффекта. Качественные и количественные результаты настоящего исследования могут быть использованы для разработки теоретического описания МЭ взаимодействий в соединениях $LiMPO_4$ (M = Ni, Co, Fe, Mn). Подробные данные о структурном состоянии и температурах магнитных фазовых переходов представляют интерес для применения ортофосфатов в устройствах памяти, в аккумуляторах и излучателях, включая Bluetooth и Wi-Fi модули.

<u>Методология и методы исследования.</u>

В работе представлены данные экспериментальных исследований с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского флуоресцентного анализа, измерений намагниченности, теплоёмкости, рентгеновских спектров поглощения, комбинационного рассеяния света, дифракции рентгеновских лучей и нейтронов на поли- и монокристаллических образцах ортофосфатов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$, а также результаты теоретических подходов для анализа, моделирования и обработки экспериментальных данных. Основными экспериментальными методами диссертационного исследования являются методы упругого когерентного рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Применение рентгенографического метода позволяет определить значения ряда структурных параметров с большей точностью. Преимущество нейтронографии состоит в дифракции нейтронов на магнитных моментах образца, предоставляющей возможность определения сложных магнитных структур, в том числе АФМ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Замещение в $LiNiPO_4$ ионов никеля ионами кобальта или марганца приводит к увеличению постоянных решётки, длины связей и немонотонному изменению угла *M*–O3–*M*.
2. Ортофосфаты $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ характеризуются антиферромагнитной структурой и немонотонной зависимостью температуры Нееля (T_N) от концентрации x. Температура T_N понижается с ростом x до x = 0.5 и затем повышается при x > 0.5.
3. В $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ несоизмеримая АФМ структура сосуществует с соизмеримой фазой во всём интервале существования несоизмеримой фазы. В $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ магнитных сателлитов от несоизмеримой АФМ фазы не обнаружено.
4. Наличие несоизмеримой АФМ фазы в $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ обусловлено конкуренцией обменных взаимодействий и анизотропии.
5. В $LiNiPO_4$ замещение ионов никеля ионами марганца (с концентрацией выше 10 %) или кобальта (более 50 %) подавляет IC АФМ структуру, индуцируя переход в соизмеримую антиферромагнитную фазу.

Личный вклад автора.

Результаты, изложенные в работе, получены автором под научным руководством Пирогова А.Н. Автор работы принимала активное участие в постановке задач, методическом обеспечении экспериментов, их проведении и обсуждении результатов экспериментов с научным руководителем. Синтез всех моно- и поликристаллических образцов ортофосфатов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (*M* = Co, Mn) выполнен автором совместно с Барыкиной Ю.А. и Калинкиным М.О. Автором лично были проведены эксперименты по рентгеновской дифракции на монокристаллах $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (*M* = Co, Mn) с использованием дифрактометра Rigaku XtaLAB P200 в Сеульском национальном университете (г. Сеул, Республика Корея). Автором лично были выполнены измерения магнитных свойств этих соединений на установке MPMS-3 EverCool в Сеульском национальном университете (г. Сеул, Республика Корея). Эксперименты по нейтронной дифракции на монокристаллических образцах были проведены совместно с Сёмкиным М.А. на дифрактометре ДРВ в Объединённом институте ядерных исследований (г. Дубна, Россия). Автором лично выполнены расчёты структурных параметров на основе данных, полученных из рентгено- и нейтронограмм для поли- и монокристаллов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (*M* = Co, Fe, Mn). Совместно с научным руководителем уточнены магнитные структуры и величины магнитных моментов ионов. Выполнен анализ температурных зависимостей намагниченности и теплоёмкости моно- и поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (*M* = Co, Fe, Mn). Результаты исследований докладывались автором на всероссийских и международных конференциях. Обсуждение результатов и подготовка публикаций были проведены автором совместно с Пироговым А.Н., Келлерман Д.Г. и Сёмкиным М.А.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных результатов, аргументированность заключений и выводов данной работы обусловлена использованием аттестованных образцов и аттестованного современного экспериментального оборудования, а также систематическим характером исследований. Приведённые в работе результаты исследований согласуются между собой и не противоречат известным научным представлениям и выводам.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на объединённых научных семинарах отдела магнетизма твёрдых тел НИИ ФПМ и кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ, на международных и всероссийских симпозиумах, конференциях, школах и семинарах: International Conference «Condensed Matter Research at the IBR-2» (Московская область, Дубна, 12-16 октября 2020); IV International conference of young scientists «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science» (Московская область, Воздвиженское, 15-18 сентября 2019); VII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (Екатеринбург, 8-13 сентября 2019); Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах (РНИКС-2018), (Санкт-Петербург, 17-21 сентября 2018); XXVIII Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», (Екатеринбург, 25-27 апреля 2018); XXVII Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», (Екатеринбург, 26-28 апреля 2017); Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2016 (ХТТ-2016), (Екатеринбург, 20-23 сентября 2016); The second international workshop «Modern nanotechnologies» – 2016 (IWMN-2016), (Екатеринбург, 27-29 августа 2016); III Международная молодёжная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации (ФТИ-2016), (Екатеринбург, 16-20 мая 2016); International Conference on Phase Transitions, Critical and Nonlinear Phenomena in Condensed Matter (PTCNPCM-2015), (Челябинск, 24-28 августа 2015).

Связь работы с научными программами и темами.

Работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ по теме № 1362 с УрФУ (2014–2016) гг. № госрегистрации 114090970062, по теме госзадания № 3.6121.2017/8.9 с УрФУ (2017–2019) гг., и по теме № FEUZ-2020-0051 – УрФУ с 2020 г. – по наст. вр.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Содержание диссертации соответствует пункту 2 «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий», пункту 3 «Исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и

магнитных свойств» и пункту 4 «Исследование явлений, связанных с взаимодействием различного рода электромагнитных излучений и потоков элементарных частиц с магнитными моментами вещества или его структурных составляющих: атомов, атомных ядер, электронов (парамагнитный, ферромагнитный, ядерный магнитный, ядерный гамма резонансы и др.)» Паспорта специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых системами цитирования РИНЦ, Scopus, Web of Science, а также 10 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций. Перечень основных публикаций приведён в конце автореферата.

Структура и объём диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Полный объём работы составляет 138 страницы, включая 98 рисунков, 27 таблиц, 15 формул и одно Приложение. Список литературы содержит 102 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, определена её научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён обзор литературных источников по теме диссертационного исследования. Рассмотрены данные о структурном состоянии и магнитных свойствах недопированных $LiMPO_4$ (M = Ni, Co, Fe, Mn) и допированных литиевых ортофосфатов $Li(M',M'')PO_4$ (M', M'' = Ni, Co, Fe, Mn). На основе анализа литературных данных сделан вывод о современном состоянии исследований соединений $LiMPO_4$ (M = Ni, Co, Fe, Mn), отмечены научные проблемы, нерешённые к настоящему времени.

Во второй главе приведены методики синтеза образцов, описаны методы исследования литиевых ортофосфатов на основе $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn).

Синтез исследуемых соединений. Монокристаллы $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Mn) получены флюсовым методом синтеза. Поликристаллические образцы $LiNi_{0.9}M_{0.1}PO_4$ (M = Co, Mn) и $LiMnPO_4$ получены методом твердофазного синтеза. Поликристаллические ортофосфаты серии $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8) синтезированы глицерин-нитратным методом. В качестве исходных реагентов использовали: Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiCl, $MCl_2 \cdot 6H_2O$ (M = Ni, Co и Mn), NiO, Co_3O_4, $Mn_2P_2O_7$, $NH_4H_2PO_4$. Отжиг проводился в температурном интервале (350-910) °C.

Морфология поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8) была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа AURIGA CrossBeam.

Химический состав (соотношение Ni/Co) в поликристаллических образцах $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8) был измерен с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра Nanohunter.

Измерения комбинационного рассеяния света проводили на конфокальном микроскопе Alpha 300 AR (WITec GmbH), оснащённом гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм.

Температурные зависимости намагниченности были получены с помощью вибрационного магнитометра VSM-5T (Cryogenic Ltd.) и магнитных систем MPMS-XL-7 EverCool II (Quantum Design) и MPMS-3 EverCool (Quantum Design).

Температурные зависимости теплоёмкости были получены с помощью установки для измерения физических свойств PPMS DynaCool (Quantum Design).

Рентгеновская дифракция. Кристаллическую структуру и фазовый состав монокристаллов $LiNi_{0.9}M_{0.1}PO_4$ (M = Co, Mn) изучали с помощью дифрактометра Rigaku XtaLAB P200 (источник Mo, 2D детектор HPAD), а поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn, x = 0-0.8) – с помощью дифрактометров высокого разрешения Shimadzu XRD-7000 и BRUKER Advance D8.

Нейтронографические исследования проведены на дифрактометре Д-2 (реактор ИВВ-2М, ИФМ УрО РАН, г. Заречный), дифрактометре ДРВ (дифракция в ре-

альном времени) (реактор ИБР-2М, Объединённый институт ядерных исследований, г. Дубна), дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) (реактор BER-II, Берлинский центр материалов и энергии им. Гельмгольца, г. Берлин, Германия).

Уточнение кристаллических и магнитных структур моно- и поликристаллических образцов проводили полнопрофильным методом Ритвельда с помощью программного пакета «FullProf» и базы данных Materials Springer. Анализ пространства в кристаллической структуре, доступного для катионов щелочных металлов, и исследование карт миграции ионов лития выполнен методом разбиения на полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД), реализованного в программе TOPOS.

В третьей главе описаны результаты исследования влияния концентрации замещающих элементов на кристаллическую структуру моно- и поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn).

Экспериментальные и рассчитанные рентгенограммы поликристаллических составов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ показаны на рис. 1. Результаты рентгеновской дифракции показали, что образцы $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8) являются однофазными и имеют структуру оливина (пр. гр. *Pnma*).

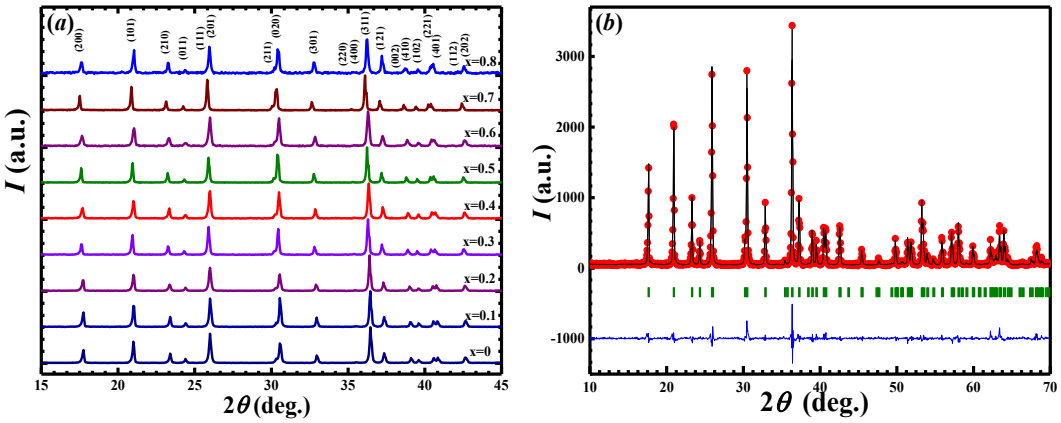

Рис. 1 – Экспериментальные рентгенограммы поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ x = (0-0.8) при 293 K (*a*). Экспериментальная (точки) и расчётная (линия) рентгенограммы состава x = 0.2 (*b*), внизу разность между расчётом и экспериментом, штрихи показывают угловые положения рефлексов.

При замещении в $LiNiPO_4$ ионов никеля ионами Co происходит рост параметров элементарной ячейки и её объёма (рис. 2). Это объясняется большим ионным радиусом кобальта (r_{Co}^{2+} = 0.72 Å) по сравнению с ионом никеля (r_{Ni}^{2+} = 0.69 Å) [5]. Элементарная ячейка увеличивается анизотропно: параметр *a* возрастает в большей степени, чем параметры *b* и *c*. Зависимость параметров решётки от концентрации x имеет линейный вид, следовательно, в $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ валентность ионов Co и Ni не изменяется при замещении. Это согласуется с результатами измерений мягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии в [6]. Как получено в [6], в системе соединений $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ ионы Co и Ni находятся в двухвалентном состоянии во всём интервале концентраций. С ростом концентрации кобальта в системе $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ наблюдается отчётливая тенденция увеличения длины связей Li–O и *M*–O. Однако мы не обнаружили заметных изменений длины связи P–O.

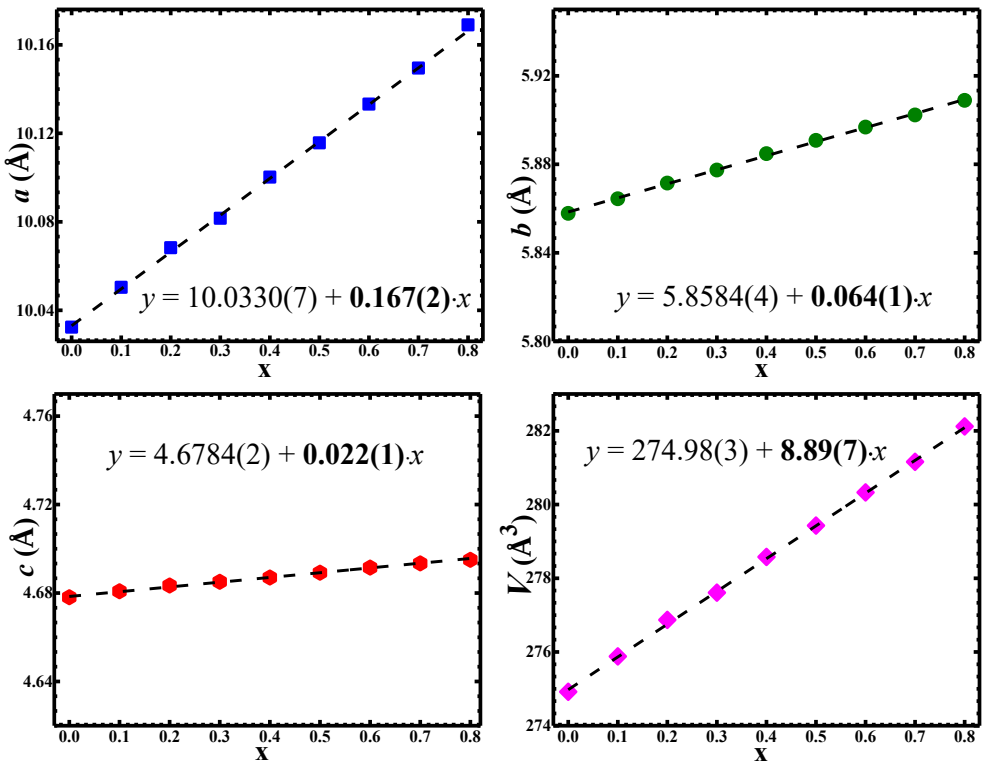

Рис. 2 – Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки и её объёма в $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ при 293 K.

Дополнительно были проведены измерения спектров комбинационного рассеяния света на поликристаллических образцах $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8). Измерения показали, что на концентрационной зависимости интенсивности колебательной моды Ag (~ 948.5 см$^{-1}$), относящейся к колебаниям валентных связей, существуют минимумы при концентрациях x = 0.2 и 0.7 (рис. 3). В то же время частота колебаний этой моды непрерывно возрастала, хотя и незначительно. Увеличение частоты колебаний возможно связано с увеличением силы связи в $(PO_4)^{3-}$. Но, какие причины обуславливают два минимума на концентрационной зависимости интенсивности моды Ag пока не ясно. В литературе нет сообщений о наличии минимумов на подобных концентрационных зависимостях в ортофосфатах $LiNi_{1-x}M_xPO_4$.

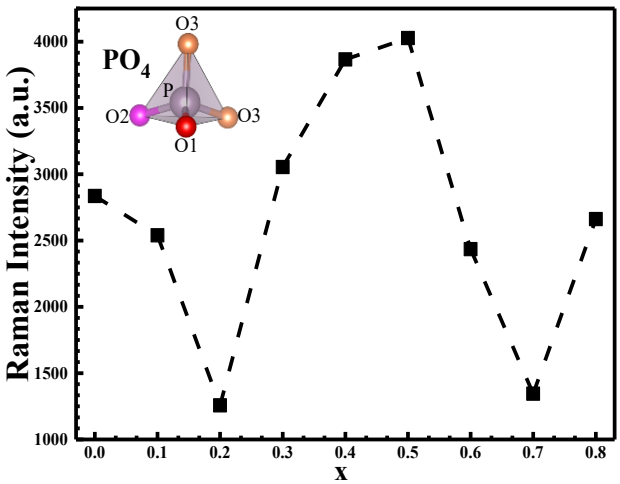

Рис. 3 – Изменение интенсивности моды Ag (~ 948.5 см$^{-1}$) для $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8).

Кроме того, обнаружено, что интенсивность рефлекса (020) также имеет минимальную величину для составов x = 0.2 и 0.7. Его интенсивность зависит, в основном, от длины связи P–O3. При увеличении расстояния P–O3 происходит уменьшение интенсивности пика (020). Из этого следует, что минимум интенсивности (020) может соответствовать максимальной длине связи

‹P–O3›. Возможно, при концентрациях x = 0.2 и 0.7 происходит какое-то небольшое изменение в координатах ионов фосфора и кислорода O3.

На следующем этапе были исследованы монокристаллические образцы $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Mn) с концентрацией x = 0 и 0.1. В качестве примера на рис. 4 приведены интегральные интенсивности отражений на рентгеновских сканах и зависимости расчётного структурного фактора от экспериментального для монокристалла $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ (*a*, *b*). Для остальных составов зависимости подобны приведённым. Для каждого образца были измерены более 1000 независимых отражений. В качестве стартовых значений структурных параметров были взяты значения, полученные для поликристаллических образцов. Были рассчитаны следующие структурные параметры: пространственная группа, параметры решётки, координаты *x* и *z* для ионов M^{2+}, P^{5+}, $O1^{2-}$, $O2^{2-}$ и координаты *x*, *y*, *z* для ионов $O3^{2-}$, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций и тепловые параметры для всех ионов.

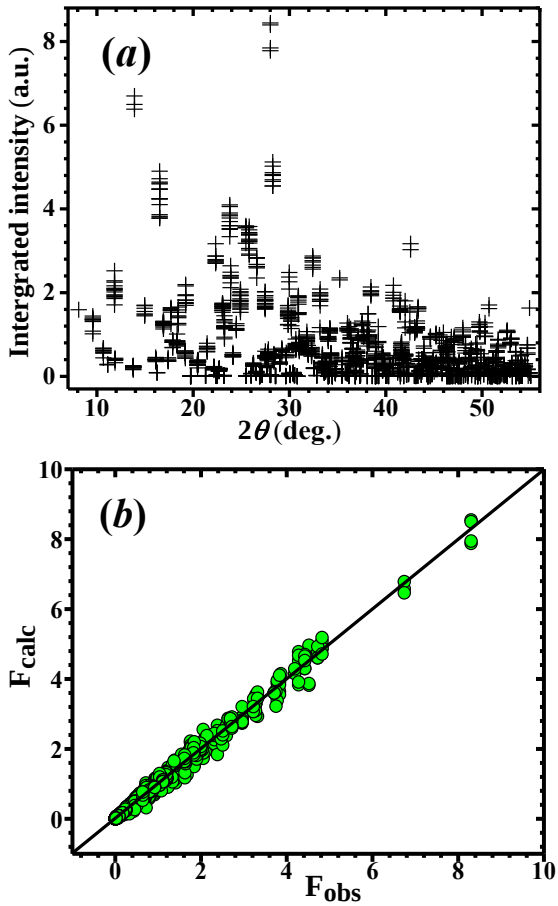

Рис. 4 – Интегральные интенсивности отражений на рентгеновских сканах и зависимости расчётного структурного фактора от экспериментального для монокристалла $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ (*a*, *b*).

Стоит отметить, что измерения на монокристаллах позволили установить данные с более высокой точностью, чем приведённые, например, в [7, 8]. По результатам расчёта рентгеновских сканов получено, что 10 % замещение в $LiNiPO_4$ ионов никеля ионами Co или Mn сопровождается увеличением параметров решётки и линейным изменением молярного объёма из-за размерного эффекта. При этом, увеличиваются длины связей Li–O, P–O и *M*–O. Структурный тип оливина сохраняется во всём интервале концентраций x.

При сравнении параметров элементарной ячейки и её объёма для моно- и поликристаллических образцов, синтезированных твердофазным и глицерин-нитратным методами, видно, что значения соответствующих параметров совпадают в пределах погрешности эксперимента.

На рис. 5 показана полиэдрическая структура литиевых ортофосфатов типа Li*M*PO_4. В пространственной группе *Pnma* кратность общей позиции равна 8. Ионы 3*d*-переходного металла, находящиеся в позиции 4*c*, образуют октаэдры *M*O_6 с ионами кислорода $O1^{2-}$ и $O2^{2-}$ (позиция 4*c*) и ионами $O3^{2-}$ (позиция 8*d*). Ионы Li^+ образуют октаэдры LiO_6 с каждой парой ионов $O1^{2-}$, $O2^{2-}$ и $O3^{2-}$. Ионы фосфора окружены тетраэдрами PO_4 с ионами $O1^{2-}$, $O2^{2-}$ и двумя ионами $O3^{2-}$. Ионы Li^+, M^{2+} и P^{5+} смещены от геометрических центров соответствующих многогранников. Октаэдры *M*O_6 и LiO_6 имеют общие ребра O1–O3; ребра O2–O3 объединяют многогранники LiO_6 и PO_4, а ребра O3–O3 являются общими для многогранников *M*O_6 и PO_4.

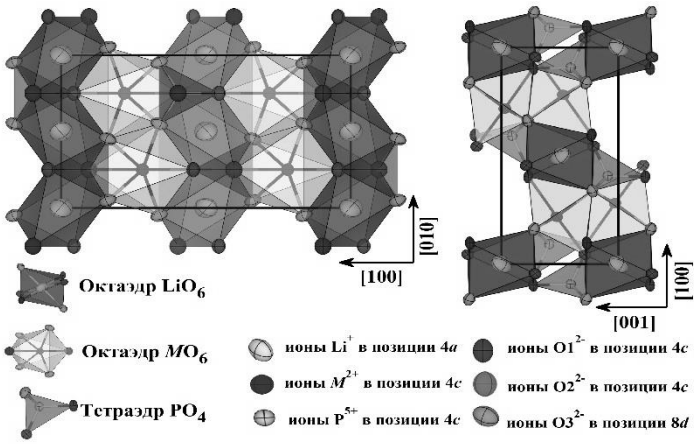

Рис. 5 – Полиэдрическая структура Li*M*PO_4.

Важную информацию об особенностях кристаллической структуры можно получить из данных о свободном пространстве внутри кристалла и подвижности ионов Li^+. Для этого, используя результаты рентгеновской дифракции монокристаллов, были рассчитаны величины анизотропных тепловых смещений и карта миграции ионов Li в $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (*M* = Co, Mn). Для построения карты миграции был использован программный пакет TOPOS [9], в котором реализована процедура построения полиэдрического представления пространства пустот в рамках теории разбиения кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле.

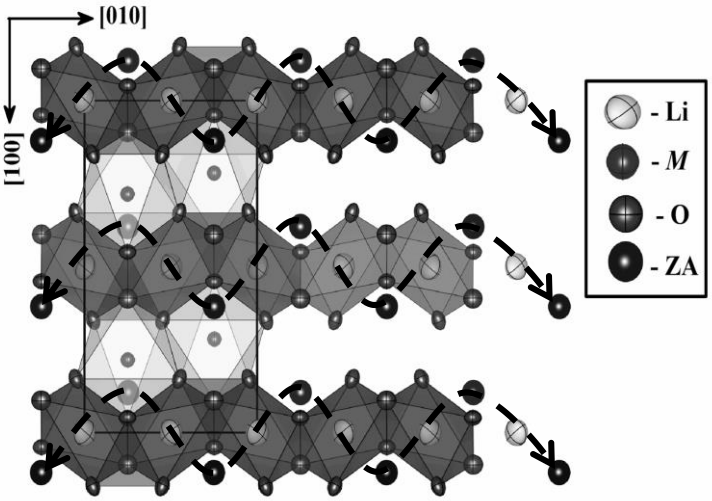

Рис. 6 – Миграционная карта ионов Li^+ в $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (*M* = Co, Mn) при комнатной температуре. Штриховой линией обозначены пути миграции ионов лития. ZA – элементарные пустоты.

По результатам расчётов показано, что система каналов миграции в структуре $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (*M* = Co, Mn) является одномерной (рис. 6) и представляет собой цепочки, распространяющиеся вдоль направления [010]. Следовательно, карта миграции является одномерной, а литий-ионная проводимость анизотропной. Замещение ионов никеля ионами Co или Mn в $LiNiPO_4$ заметно увеличивает амплитуду тепловых колебаний ионов Li^+ в направлении [010], а также радиусы и длины значимых каналов. Кроме того, увеличиваются межатомные расстояния, что способствует росту подвижности ионов лития.

Четвертая глава содержит результаты исследования влияния концентрации x на магнитную структуру и свойства поли- и монокристаллических образцов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn).

Результаты измерений намагниченности и теплоёмкости моно- и поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8) (рис. 7*a,b,c*) свидетельствуют, что переход из соизмеримой АФМ структуры в парамагнитное состояние происходит через промежуточную фазу с несоизмеримым магнитным порядком. Это указывает, на то, что существование IC фазы не зависит от способа синтеза образцов и является фундаментальным свойством исследуемых ортофосфатов. Для составов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ с ростом концентрации от x = 0 до x = 0.5 наблюдается уменьшение температур C–IC и IC–P магнитных фазовых переходов. Дальнейший рост концентрации до x = 0.8 приводит к повышению этих температур (рис. 7*d*). Соединения $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ представляют собой пример материалов с конкурирующими ортогональными анизотропиями: в ортофосфатах с x = 0 и 1 спины ориентированы вдоль осей ***c*** и ***b***, соответственно. Поэтому мы предполагаем, что такое поведение магнитных фазовых переходов объясняется конкуренцией магнитных упорядочений. Кроме того, изменение температур переходов для $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8) может быть аналогично для систем со смесью анизотропий лёгкая ось–лёгкая ось [10, 11]. К тому же, частичное замещение в $LiNiPO_4$ ионов никеля ионами кобальта приводит к сужению температурного интервала, в котором существует IC фаза.

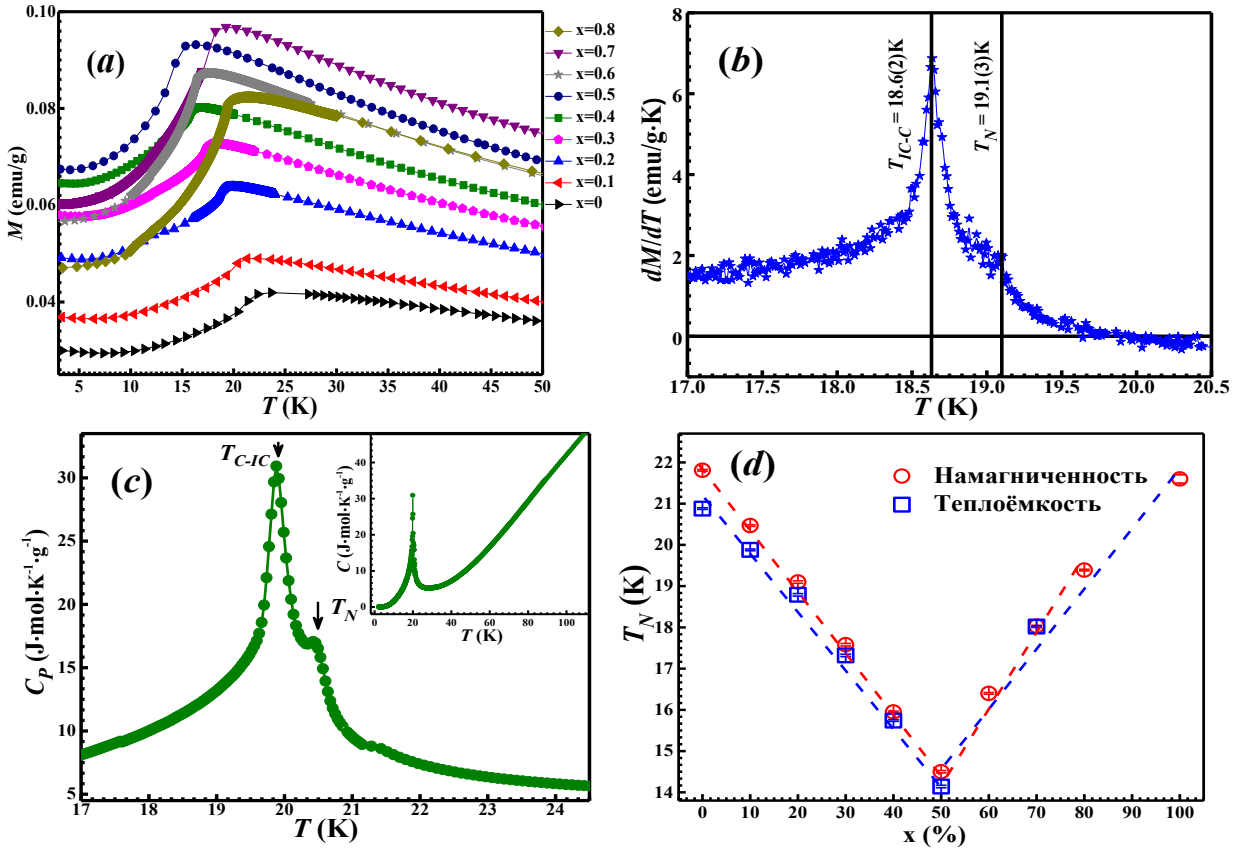

Рис. 7 – Температурные зависимости намагниченности $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8) (*a*); температурная зависимость первой производной намагниченности $LiNi_{0.8}Co_{0.2}PO_4$ (*b*); температурные зависимости теплоёмкости $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ (*c*); концентрационная зависимость температуры Нееля, полученная на основании измерений намагниченности и теплоёмкости для $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.8) (*d*).

Исследование деталей магнитной структуры в магнитоупорядоченном состоянии поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7) было проведено с помощью дифракции нейтронов в интервале температур (5-21) K. Угловые положения магнитных рефлексов на нейтронограммах указывают на волновой вектор магнитной структуры ***k*** = (0 0 0).

В результате полнопрофильного анализа нейтронограмм для $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7) были установлены магнитные структуры исследуемых ортофосфатов. В качестве примера на рис. 8 приведены экспериментальные и расчётные дифрактограммы ядерного и магнитного рассеяния для состава $LiNi_{0.7}Co_{0.3}PO_4$.

В $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ и $LiNi_{0.7}Co_{0.3}PO_4$ магнитные моменты ионов Ni^{2+} ориентированы вдоль кристаллографической оси ***c***, как в недопированном $LiNiPO_4$. Магнитные моменты Co^{2+} в $LiNi_{0.3}Co_{0.7}PO_4$ направлены вдоль оси ***b***, как в $LiCoPO_4$. В ортофосфате $LiNi_{0.5}Co_{0.5}PO_4$ наблюдается конкуренция между направлениями спинов ионов никеля (вдоль оси ***c***) и кобальта (вдоль оси ***b***). Поэтому суммарно магнитные моменты ионов Ni^{2+}/Co^{2+} в ячейке направлены в плоскости ***bc*** (рис. 9*a*).

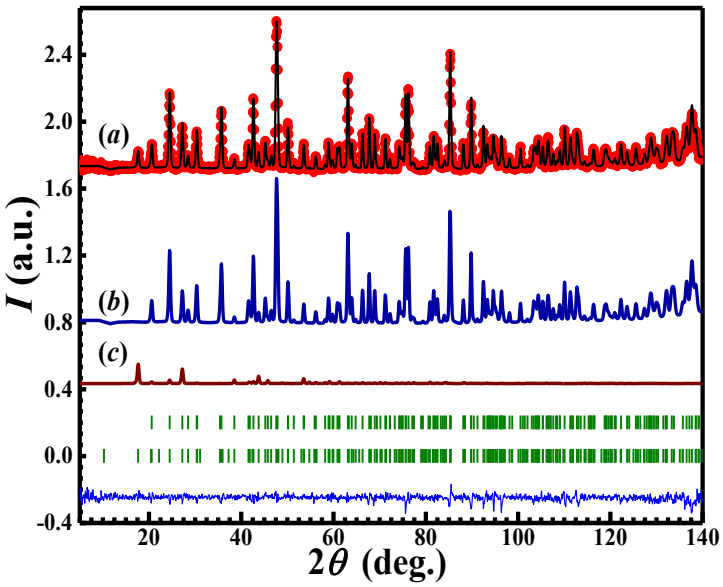

Рис. 8 – Экспериментальная (точки), расчётная (линия) нейтронограммы $LiNi_{0.7}Co_{0.3}PO_4$ при 7 K, разность между ними (синяя линия внизу) (*a*); дифрактограмма ядерного рассеяния (*b*); дифрактограмма магнитного рассеяния (*c*); верхний и нижний ряд штрихов – угловые положения ядерных и магнитных рефлексов, соответственно.

На рис. 9*b* приведены температурные зависимости среднего магнитного момента ионов Ni^{2+}/Co^{2+} в позиции 4*c* для составов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ с концентрацией x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7. При 5 K средний магнитный момент равен 1.97(5) μ_B и 2.04(5) μ_B в образцах x = 0.1 и 0.3, соответственно. В образце с концентрацией x = 0.5 средний магнитный момент равен 3.8(2) μ_B, что выше, чем в составе с x = 0.7, так как вклад в намагниченность дают Ni^{2+}- (3.2(1) μ_B) и Co^{2+}- (2.7(3) μ_B) ионы вместе, а не только ионы кобальта как в составе x = 0.7. Для образца $LiNi_{0.3}Co_{0.7}PO_4$ величина магнитного момента равна 2.92(4) μ_B. Таким образом, с ростом концентрации ионов кобальта в системе $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ магнитный момент увеличивается.

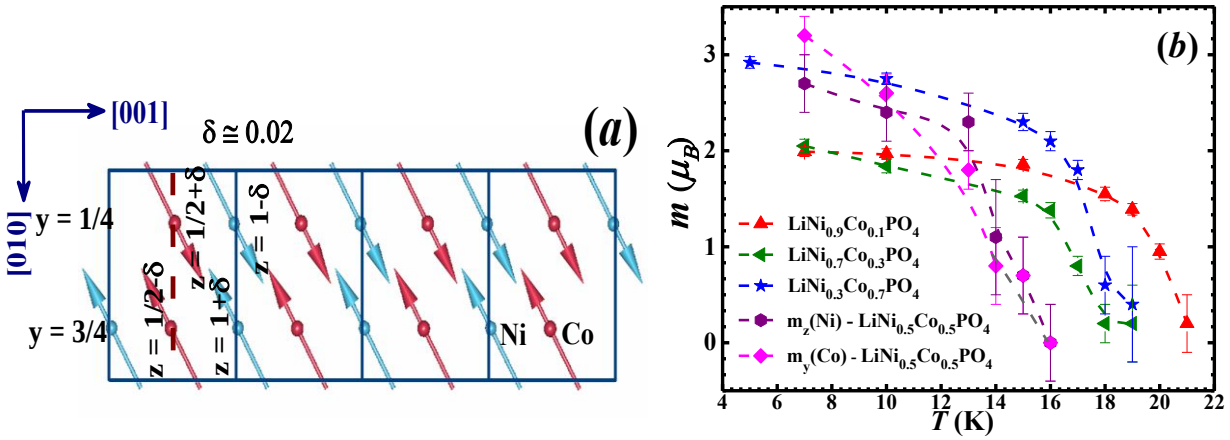

Рис. 9 – Модель магнитной структуры $LiNi_{0.5}Co_{0.5}PO_4$ (*a*), температурная зависимость величины магнитного момента для $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7) (*b*).

Температурные зависимости удельной теплоёмкости ($C_p(T)$) монокристаллов $LiNiPO_4$, $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$, $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ и $LiMnPO_4$ были исследованы в интервале температур (2-300) K при постоянном давлении в нулевом магнитном поле. Измерения были проведены с шагом по температуре ~ 0.1 K в интервале (2-40) K и 2 K – (40-300) K, соответственно. Как примеры, на рис. 10 показаны зависимости $C_p(T)$ для $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ и $LiMnPO_4$. Отметим, что зависимости $C_p(T)$ для $LiMnPO_4$ были получены впервые.

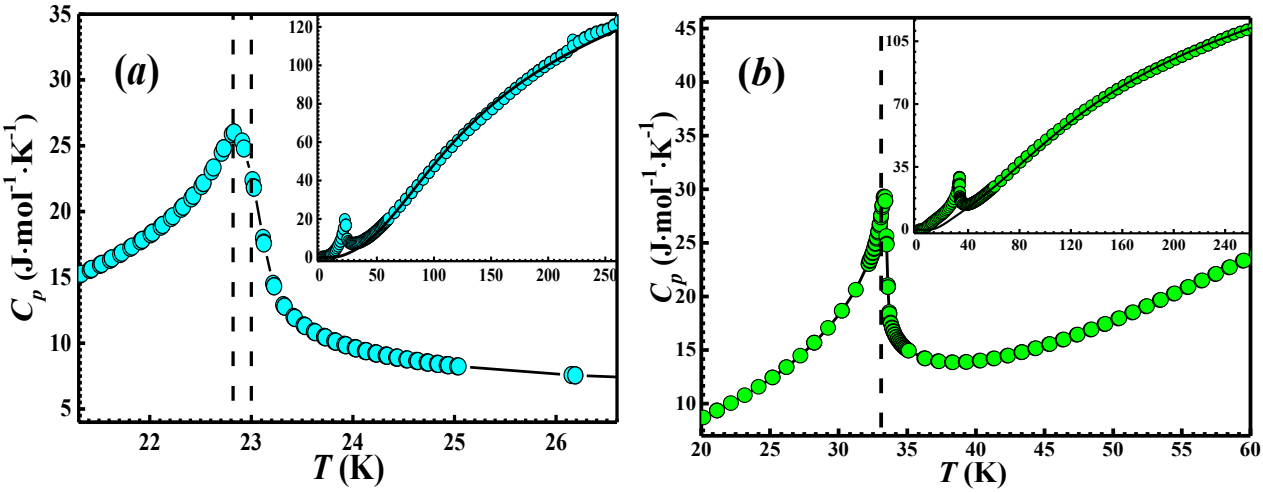

Рис. 10 – Температурная зависимость теплоёмкости $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ (*a*) и $LiMnPO_4$ (*b*). На вставках приведены полные температурные зависимости теплоёмкости. Оценённый фононный вклад показан чёрной сплошной линией.

На зависимости $C_p(T)$ для $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ присутствуют два близко расположенных друг к другу пика (рис. 10*a*). Они соответствуют переходу из C АФМ фазы в парамагнитное состояние через промежуточную фазу с несоизмеримым магнитным порядком при температурах $T_{C\text{-}IC}$ = 22.7(1) K и T_N = 23.0(1) K. Частичное замещение в $LiNiPO_4$ ионов никеля ионами марганца приводит к сильному сужению температурного интервала, в котором существует IC фаза.

Для монокристалла $LiMnPO_4$ на зависимости $C_p(T)$ наблюдается только один пик при T_N = (33.4±0.1) K, соответствующий переходу из АФМ структуры в парамагнитное состояние (рис. 10*b*).

Используя представленный в [12] подход к описанию температурной зависимости теплоёмкости, мы оценили фононный вклад в удельную теплоёмкость и температуры Дебая в исследованных нами ортофосфатах. Были получены следующие значения температуры Дебая: θ_D = 385 K для $LiNiPO_4$; θ_D = 370 K для $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$; θ_D = 385 K для $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$; θ_D = 430 K для $LiMnPO_4$.

Дополнительно было проведено сравнение температурных зависимостей теплоёмкости для моно- и поликристаллов $LiNiPO_4$ и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ в нулевом поле (рис. 11). Кривые $C_p(T)$, полученные на поликристаллических образцах, хорошо согласуются с зависимостями $C_p(T)$, измеренными на монокристаллах тех же составов. Как и для монокристаллов, в случае поликристаллических образцов на температурной зависимости теплоёмкости имеются два пика. Однако температурный диапазон между пиками для поликристаллов шире, чем для монокристаллов. Температуры фазовых переходов, полученные для поликристаллов, немного ниже, чем для монокристаллов. Более того, имеет место небольшое размытие пиков. По-видимому, это обусловлено возможным температурным градиентом в поликристаллических образцах.

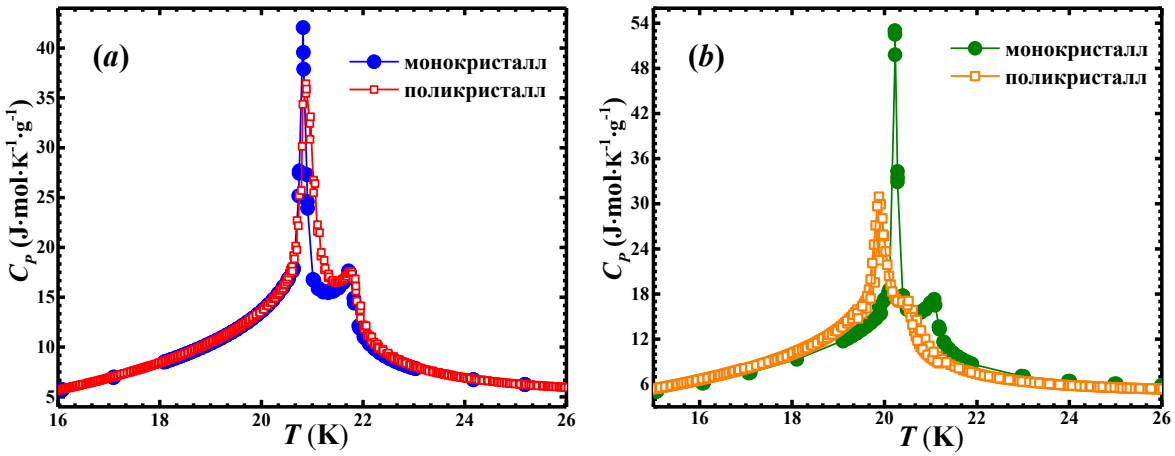

Рис. 11 – Температурные зависимости теплоёмкости вблизи магнитных фазовых переходов, определённые для моно- (кружки) и поликристаллических (квадраты) образцов в интервале температур (20.7-22.4) K для составов $LiNiPO_4$ (*a*) и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ (*b*).

Чтобы выяснить происхождение максимумов на температурных зависимостях теплоёмкости, были проведены нейтронографические измерения.

Из нейтронографических данных следует, что для монокристалла $LiNiPO_4$ можно выделить четыре характерные температуры, при которых меняется вид нейтронных сканов. В интервале (20.4-20.8) K существуют магнитные брэгговские рефлексы (010) и (030), которые указывают на наличие C АФМ фазы. При T = 20.6(1) K появляются магнитные сателлиты (0 1±τ 0), которые сосуществуют вместе с магнитным рефлексом (010) от соизмеримой фазы, и начинает формироваться IC АФМ структура. При $T_{C\text{-}IC}$ = 20.8(1) K исчезает C фаза (пропадают магнитные рефлексы (010) и (030)), и наблюдаются только пики от IC фазы. Выше T = 22.5(1) K магнитные сателлиты (0 1±τ 0) исчезают; происходит переход в парамагнитное состояние.

Например, для монокристалла $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ нейтронографические сканы были получены вдоль направления [0*k*0] в интервале (19.8-21.4) K вблизи магнитных рефлексов (0 1±τ 0) и (010) (рис. 12). Как видно из рис. 12, в зависимости от температуры образец может находиться в C АФМ, IC АФМ или парамагнитной фазах. В C фазе на сканах помимо ядерного рефлекса (020) присутствуют магнитные брэгговские отражения (010) и (030). С ростом температуры от 10.0 K до 20.0 K в C АФМ фазе происходит уменьшение интенсивности пика (010). Магнитные моменты Ni/Co ионов в соизмеримой АФМ структуре ориентированы вдоль оси ***c*** и полностью исчезают при T_N = 21.2 K. В монокристалле $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ магнитные сателлиты (0 1±τ 0) сосуществуют вместе с магнитным пиком (010) от соизмеримой фазы во всем температурном интервале, в котором наблюдается IC фаза. Кроме того, 10 % замещение ионами кобальта уменьшает температуру C-IC перехода, и, при этом, сужается температурный интервал существования IC фазы.

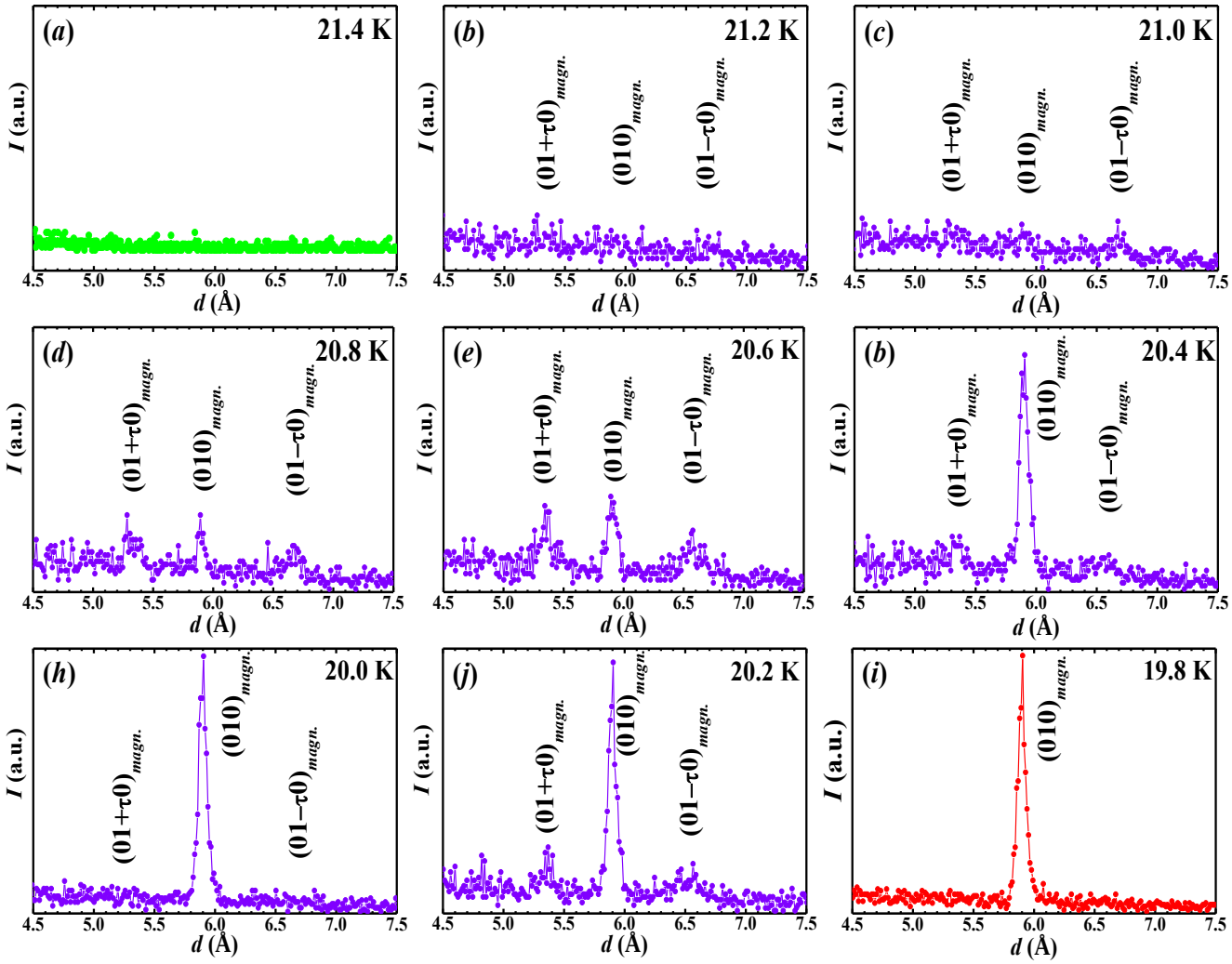

Рис. 12 – Нейтронографические сканы для монокристалла $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ вдоль направления [0*k*0] вблизи магнитного пика (010) с сателлитами (0, 1±τ, 0) в интервале температур от 21.4(1) K (*a*) до 19.8(1) K (*e*) с шагом 0.2 K.

На нейтронографических сканах в направлении [0*k*0] для монокристалла $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ помимо ядерных пиков (020), (040) на сканах наблюдаются и магнитные (010), (030) отражения в интервале температур (10.0-25.0) K (рис. 13). Интенсивность магнитных пиков (010) и (030) монотонно уменьшается с повышением

температуры. Для монокристалла $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ магнитные сателлиты, соответствующие вектору $\boldsymbol{k}$ = (0 1±τ 0), не были обнаружены, в отличие от $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$. Магнитная структура $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ реализуется либо как соизмеримая АФМ фаза с дальним порядком (ниже T_N), либо как разупорядоченное (парамагнитное) состояние (выше T_N). Хотя, по результатам магнитных измерений для $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ наблюдается несоизмеримая АФМ фаза, но в очень узком температурном интервале. Магнитный рефлекс (010), соответствующий С фазе, исчезает при температуре T_N = 24.6 K по данным нейтронографических измерений.

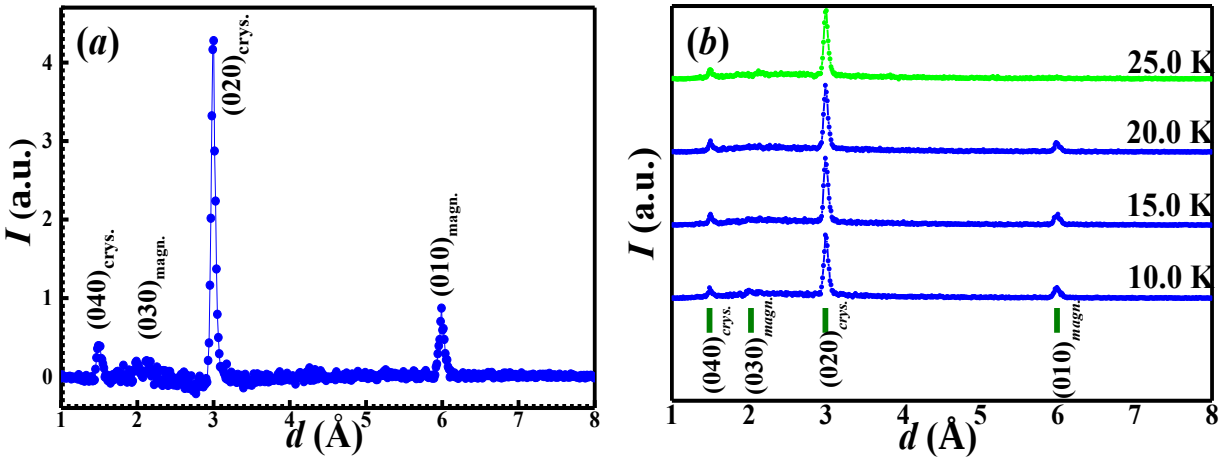

Рис. 13 – Нейтронные сканы для $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ вдоль направления [0*k*0] при 12.5 K (*a*) и в интервале (10.0-25.0) K (*b*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Впервые установлено, что в соединениях $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ в узком интервале температур, предшествующем температуре Нееля, может формироваться несоизмеримая антиферромагнитная структура. В $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ она сосуществует с соизмеримой антиферромагнитной структурой во всём интервале существования IC фазы, в отличие от $LiNiPO_4$. В $LiNiPO_4$ IC фаза сосуществует с C фазой только в малом интервале температур, выше которого соизмеримая фаза исчезает. В $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ компоненты IC структуры не обнаружено.
2. Впервые получены температурные зависимости намагниченности и теплоёмкости поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ x = (0.1-0.8). На основании данных по магнитной восприимчивости и теплоёмкости в соединениях $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ обнаружено немонотонное концентрационное изменение температуры Нееля, которое связано с конкуренцией обменных взаимодействий в системе магнитных ионов.
3. Установлено, что соединения $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ являются низкотемпературными антиферромагнетиками. На примере поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0.1-0.7) показано, что при 5 K магнитные моменты Ni^{2+} и Co^{2+} ионов лежат в плоскости ***bc***.

4. Впервые получены температурные зависимости теплоёмкости монокристаллов $LiMnPO_4$ и $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$. В $LiMnPO_4$ зависимость $C_p(T)$ имеет один пик, соответствующий магнитному фазовому переходу антиферромагнетик–парамагнетик. Установлено, что на температурной зависимости теплоёмкости монокристалла $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ присутствуют два асимметричных максимума, близко расположенных друг к другу. Они соответствуют двум магнитным фазовым переходам: C-IC переход и далее переход в парамагнитное состояние.
5. Дано подробное кристаллохимическое описание соединений $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn). В том числе показано, что частичное замещение ионов никеля ионами кобальта или марганца увеличивает параметры кристаллической решётки, объём элементарной ячейки, длины связей и анизотропные тепловые коэффициенты. Установлено, что кристаллическая структура соединений $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0.1-0.7) описывается одной и той же пространственной группой *Pnma* как в магнитоупорядоченном (в интервале температур 5-21 K), так и в парамагнитном (при комнатной температуре) состояниях.
6. Показано, что существование несоизмеримой антиферромагнитной структуры в соединениях $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ наблюдается как в поликристаллах, так и в монокристаллах, а также не зависит от метода синтеза.
7. Установлено, что замещение ионов никеля ионами марганца (с концентрацией выше 10 %) или кобальта (более 50 %) в $LiNiPO_4$ подавляет IC АФМ структуру.

Рекомендации. Полученные результаты диссертационной работы носят фундаментальных характер для полного описания зависимостей между структурными и магнитными свойствами магнитоэлектрических соединений. Результаты получены в широком интервале температур и концентраций при замещении ионов 3*d*-переходных металлов в $LiNiPO_4$. Результаты послужат основой для формирования структурной базы данных и магнитных фазовых диаграмм этих соединений.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Ближайшими путями развития темы может стать, во-первых, продолжение исследования особенностей несоизмеримых магнитных структур и их перехода в соизмеримую фазу при воздействии на них давлением, например, на базе установок НИЦ «Курчатовский институт» и Объединённый институт ядерных исследований. Во-вторых, синтез и изучение физических свойств новых составов соединений на основе $LiMPO_4$, например, $LiCo_{1-x}Fe_xPO_4$ или $LiNi_{1-x}Fe_xPO_4$, формирование которых возможно с точки зрения ряда активности металлов. В-третьих, измерение МЭ-эффекта на монокристаллах $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ и $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 182 – С. 593-620.
2. Commensurate-incommensurate magnetic phase transition in magnetoelectric single crystal $LiNiPO_4$ / D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.-P. Rivera, H. Schmid // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92(20) – P. 207201-4.

3. High-field magnetic phase transitions and spin excitations in magnetoelectric $LiNiPO_4$ / R. Toft-Petersen, J. Jensen, T.B.S. Jensen, N.H. Andersen, N.B. Christensen, C. Niedermayer, M. Kenzelmann, M. Skoulatos, M.D. Le, K. Lefmann, S.R. Hansen, J. Li, J.L. Zarestky, D. Vaknin // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – P. 054408-10.
4. Anomalous magnetic structure and spin dynamics in magnetoelectric $LiFePO_4$ / R. Toft-Petersen, M. Reehuis, T.B.S. Jensen, N.H. Andersen, J. Li, M.D. Le, M. Laver, C. Niedermayer, B. Klemke, K. Lefmann, D. Vaknin // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92. – P. 024404-9.
5. Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Acta Cryst. – 1969. – Vol. 25. – P. 925–946.
6. Galakhov V.R., Mesilov V.V., Shamin S., Urusova N., Barykina Yu., Kellerman D., Magnetic and soft X-ray absorption spectroscopy characterization of Mn and Co doped lithium nickel phosphate $LiNiPO_4$ // Phys. Status Solidi B. – 2017. – Vol. 254(4). – P. 1600264-6.
7. Single-crystal growth of $LiMnPO_4$ by the floating-zone method / N. Wizent, G. Behr, F. Lipps, I. Hellmann, R. Klingeler, V. Kataev, W. Loser, N. Sato, B. Buchner // J Cryst. Growth. – 2009. – Vol. 311. – P. 1273-1277.
8. Electrochemical performances of $LiNi_{1-x}Mn_xPO_4$ (x = 0.05–0.2) olivine cathode materials for high voltage rechargeable lithium ion batteries / S. Kartchickrabhu, K. Karuppasamy, D. Vikraman, K. Prasanna, T. Maiyalagan, A. Nichelson, A. Kathalingam, H.-S. Kim // Appl. Surf. Sci. – 2018. – Vol. 449. – P. 435–444.
9. Blatov, V.A. Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS / V.A. Blatov // IUCr CompComm Newslett. – 2006. – Vol. 7. – P. 4–38.
10. Successive Ising phase transitions in a random antiferromagnet with competing anisotropies / K. Katsumata, H. Yoshizawa, G. Shirane, R.J. Birgeneau // Phys. Rev. B. – 1985. – Vol. 31. – P. 316-320.
11. dos Santos, R.M.Z. Phase diagram for a random mixture of competing Ising anisotropies / R.M.Z. dos Santos, R.R. dos Santos // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37. – P. 569-572.
12. $Tb_xEr_{1-x}Ni_5$ compounds: An ideal model system for competing Ising-XY anisotropy energies / A.N. Pirogov, J.-G. Park, A.S. Ermolenko, A.V. Korolev, A.G. Kuchin, S. Lee, Y.N. Choi, J. Park, M. Ranot, J. Yi, E.G. Gerasimov, Yu.A. Dorofeev, A.P. Vokhmyanin, A.A. Podlesnyak, I.P. Swainson // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 174412-9

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

A1. Raman analysis and crystal structure of polycrystalline $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0-0.5) / M.A. Semkin, **N.V. Urusova**, M. Rajesh Kumar, N.A. Kulesh, M.O. Kalinkin, K.V. Grzhegorzhevskii, D.K. Kuznetsov, A.A. Ostroushko, A.N. Pirogov // Appl. Phys. A – 2021. – Vol. 127. – No. 67 – P. 1-11.
A2. Structure and magnetic properties of $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ magnetoelectrics with x = (0, 0.1, and 0.2) / M.A. Semkin, **N.V. Urusova**, S. Lee, M.O. Kalinkin, D.K. Kuznetsov,

N.A. Kulesh, D.S. Neznakhin, D.G. Kellerman, A.N. Pirogov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1389. – P. 012050-6.
A3. Analysis of migration maps and features of magnetic properties of $LiNi_{0.9}M_{0.1}PO_4$ (*M* = Co, Mn) single crystals / **N. Urusova**, M. Semkin, M. Kratochvilova, J. Barykina, A. Volegov, J.-G. Park, S. Lee, A. Pirogov // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 781. – P. 571-581.
A4. Structure and properties of various fast neutron irradiated magnets / S. Lee, V.D. Parkhomenko, Yu.N. Skryabin, S.G. Bogdanov, A.P. Nosov, A.E. Teplykh, N.V. Kudrevatykh, A.L Kholkin, M.A. Semkin, **N.V. Urusova**, A.N. Pirogov // Physica B: Cond. Mat. – 2018. – Vol. 551. – P. 132-136.
A5. Magnetic ordering and crystal structure of $LiMPO_4$ compounds with *M* = (Mn, Fe, Ni/Mn and Ni/Co) / **N.V. Urusova**, M.A. Semkin, S. Lee, J.A. Barykina, D.G. Kellerman, A.E. Teplykh, A.N. Pirogov, A.S. Volegov, Yu.N. Skryabin // Ferroelectrics. – 2017. – Vol. 509. – P. 74-79.
A6. Magnetic and soft X-ray absorption spectroscopy characterization of Mn and Co doped lithium nickel phosphate $LiNiPO_4$ / V.R. Galakhov, V.V Mesilov, S. Shamin, **N. Urusova**, Yu. Barykina, D. Kellerman // Phys. Status Solidi B. – 2017. – Vol. 254(4). – P. 1600264-6.
A7. Magnetic properties of lithium-transition metal orthophosphates / M. Semkin, K.-Y. Choi, H. Sim, **N. Urusova**, A. Volegov, J. Barykina, D. Kellerman, J.-G. Park, A. Pirogov // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1767. – P. 020035-8.

Подписано в печать 05.03.2021. Формат 60x84 1/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии ИПЦ УрФУ
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru
print.urfu.ru