

УДК 541.123:54621

## ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕНИЯ Ni/Co В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ )

© 2022 г. Н. В. Урусова<sup>a, b, \*</sup>, М. А. Сёмкин<sup>b, c</sup>, А. Hoser<sup>d</sup>, А. Н. Пирогов<sup>b, c</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

<sup>b</sup>Институт естественных наук и математики УрФУ, Екатеринбург, 620026 Россия

<sup>c</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>d</sup>Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin, 14109 Germany

\*e-mail: natali.urusova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2022 г.

После доработки 25.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Соединения  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) имеют структуру оливина, пространственная группа  $Pnma$ , в которой ионы  $3d$ -переходного металла расположены в октаэдрической позиции  $4c$ . Проведен структурный анализ поликристаллических образцов  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) методом упругого рассеяния нейтронов и подробно изучены варианты взаимного распределения ионов никеля и кобальта в позиции  $4c$ . Для соединения  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$  были предположены шесть вариантов взаимного распределения ионов никеля и кобальта. Наилучшее описание нейтронограмм состава  $x = 0.5$  получено для двух моделей распределения ионов Ni и Co в последовательности: Ni–Co–Ni–Co и Co–Ni–Co–Ni, соответственно. Показано, что в образце  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$  ионы никеля образуют плоскости параллельные  $ab$ , чередующиеся с плоскостями кобальта. Для описания нейтронограмм соединений  $x = 0.3$  и  $x = 0.7$  были предложены четыре варианта моделей взаимного распределения ионов Ni и Co в позиции  $4c$ . Рассмотренные четыре варианта моделей приводят к возникновению дополнительных структурных рефлексов, отсутствующих на экспериментальных нейтронограммах. Экспериментальные нейтронограммы соединений  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$  наилучшим образом могут быть описаны с помощью равновероятного распределения ионов  $3d$ -переходного металла.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, никель, кобальт, распределение ионов, литиевые ортофосфаты, упругое рассеяние нейтронов.

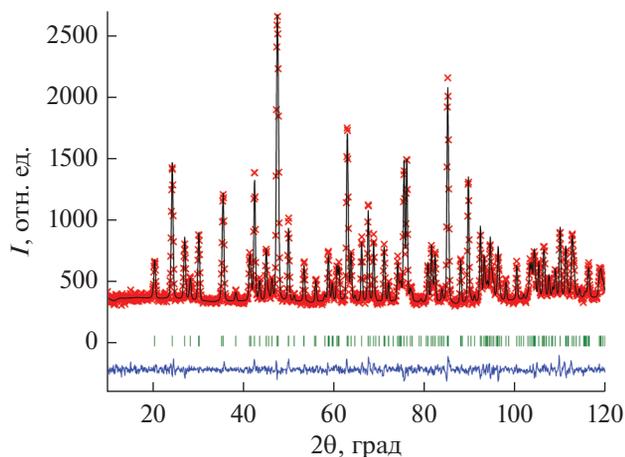
DOI: 10.31857/S1028096022100181

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) являются объектом интенсивного изучения как перспективные катодные материалы благодаря своим высоким электрохимическим характеристикам и относительно низкой стоимости [1, 2]. Недавно было показано, что микроволновые диэлектрические свойства ортофосфатов  $\text{LiMnPO}_4$  и  $\text{LiNiPO}_4$  [3, 4] представляют интерес с точки зрения их применения в качестве микроволновых диэлектрических материалов для излучателей. С фундаментальной точки зрения ортофосфаты  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) представляют интерес благодаря наличию магнитных и магнитоэлектрических свойств [5–7]. Формирование феноменологической теории описания магнитоэлектрического эффекта зависит от элементов симметрии кристаллической структуры соединений, поэтому одним из методов исследования может выступать метод упругого рассеяния нейтро-

нов для одновременного изучения кристаллической и магнитной структур.

Как известно, магнитоэлектрический эффект состоит в том, что для кристаллических веществ с определенной симметрией при наложении электрического поля появляется индуцированная этим полем намагниченность (прямой магнитоэлектрический эффект), а при воздействии магнитного поля возникает в них электрическая поляризация (обратный магнитоэлектрический эффект) [8]. Индуцированная внешним магнитным полем поляризация в  $\text{LiMPO}_4$  возникает при той же температуре, при которой появляется упорядоченная магнитная подсистема. Интересно, что магнитоэлектрический эффект обнаружили лишь в соединениях  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) в фазе с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$  [7, 9, 10] и не наблюдали в  $\text{LiNiPO}_4$ , где в узком температурном интервале, реализуется магнитная структура с волновым вектором  $\mathbf{k} = (0, \delta, 0)$  [5].



**Рис. 1.** Экспериментальная (крестиками) и расчетная (линией) нейтронограммы  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$  при температуре 19 К. Штрихами обозначены положения рефлексов. Разность между рассчитанными и наблюдаемыми интенсивностями показано снизу сплошной линией.

Структурные и магнитные свойства соединений недопированных  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) весьма подробно исследованы [5–7, 11], в отличие от соединений смешанного состава  $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{PO}_4$  ( $M, M' = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}; 0 \leq x \leq 1$ ), в которых  $3d$ -ионы одного сорта замещены  $3d$ -ионами другого сорта [12–15]. Комбинации ионов  $3d$ -переходных металлов в литиевых ортофосфатах позволяют получать соединения с различной магнитокристаллической анизотропией. Например, наличие ионов Ni и Co приводит к сильной магнитной анизотропии, а ионов Ni и Mn – к слабой [14].

Магнитная анизотропия ионов никеля и кобальта вносит элементы беспорядка и фрустрации, что приводит к новому поведению как магнитных, так и магнитоэлектрических свойств. Для того чтобы подробно изучить магнитную структуру и свойства подобных соединений нужно детально изучить их кристаллическую структуру. Целью настоящей работы являлось исследование распределения ионов никеля и кобальта в позиции  $4c$  кристаллической структуры соединений литиевых ортофосфатов  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Поликристаллические образцы ортофосфатов  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) были получены глицерин-нитратным методом синтеза. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99.9%),  $\text{NiO}$  (99.8%),  $\text{Co}$  (99.9%),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (99%),  $\text{HNO}_3$  (квалификация ОСЧ) и глицерин (99%). Полученный порошок отжигали при температурах 800 и 900°C на воздухе в течение 10–12 ч с промежуточным перетирированием в этаноле с по-

следующим охлаждением образцов до комнатной температуры.

Нейтронографические измерения ортофосфатов  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) были выполнены на порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) (излучение  $\lambda = 1.7982(1) \text{ \AA}$ ), смонтированного на горизонтальном канале реактора BER-II Берлинского центра материалов и энергии имени Гельмгольца (Берлин, Германия). Уточнение кристаллической структуры ортофосфатов  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  проводили полнопрофильным методом Ритвельда с помощью программного пакета FullProf Suite [16] и базы данных Materials Springer [17]. Модели кристаллических структур были построены и визуализированы с помощью программы VESTA [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера, на рис. 1 показаны экспериментальная и рассчитанная с помощью полнопрофильного анализа нейтронограммы  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$  при температуре 19 К. Нейтронограммы для составов с  $x = 0.5, 0.7$  имеют схожий вид. На нейтронограммах  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  все рефлексы соответствуют структуре оливина (пространственная группа  $Pnma$ ); следовательно, синтезированные образцы являются однофазными.

По данным упругого когерентного рассеяния нейтронов при низкой температуре, используя метод Ритвельда, реализованный в программе FullProf Suite, были уточнены параметры и объем элементарной ячейки для  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ). Данные, полученные при 19 К, представлены в табл. 1. Полученные при комнатной температуре значения хорошо согласуются с приведенными в литературе [19–22].

Видно, что с ростом температуры от 5 до 19 К параметр  $a$  несколько увеличивается для всех соединений; параметр  $b$  возрастает только в составах  $x = 0.5, 0.7$  и практически не изменяется для состава с  $x = 0.3$ ; параметр  $c$  уменьшается для состава с  $x = 0.7$ , практически не изменяется для  $x = 0.3$  и увеличивается для  $x = 0.5$  (рис. 2). Однако при повышении температуры обнаружено увеличение объема элементарной кристаллической ячейки во всех составах. Также на рис. 2 видно, что параметры увеличиваются с ростом концентрации ионов кобальта в  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ . Это происходит из-за размерного эффекта: ионы кобальта ( $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$ ) имеют больший радиус, чем ионы никеля ( $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$ ) [23]. Изменение параметров элементарной ячейки и объема в зависимости от температуры могут быть описаны линейными уравнениями (пунктирные линии на рис. 2).

Расчитанные коэффициенты заселенности позиций  $4c$  ионами Ni/Co незначительно отличаются от значений, полученных из расчета отношения кратности  $4c$  позиции к кратности позиции

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки и ее объем для соединений  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) при 19 К

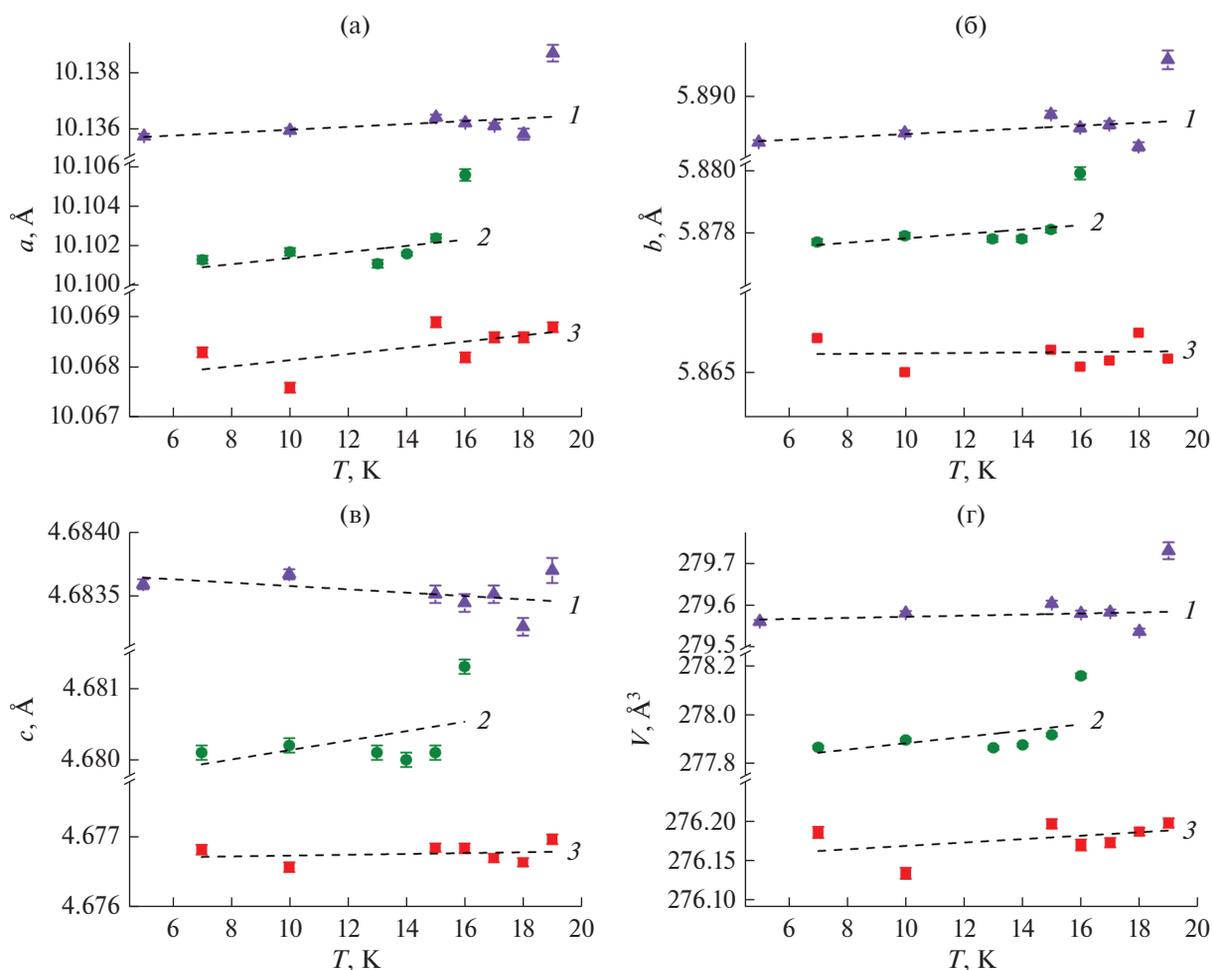
Параметр	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$
$a, \text{Å}$	10.0688(1)	10.1056(3)	10.1387(3)
$b, \text{Å}$	5.8652(1)	5.8800(2)	5.9808(2)
$c, \text{Å}$	4.6770(1)	4.6813(1)	4.6837(1)
$V, \text{Å}^3$	276.199(6)	278.17(1)	279.73(2)
$R_B, \%$	4.04	6.46	7.83
$R_f, \%$	2.80	4.60	5.55
$\chi^2, \%$	1.20	1.35	1.11

общего типа  $8d$  для  $Pnma$  пространственной группы. Уточнение коэффициентов заселенности для всех позиций ионов кислорода O(1) (4c), O2 (4c) и O3 (8d) показало, что в пределах погрешности определения коэффициентов заселенности, исследуемые образцы можно считать стехиометрическими соединениями.

По данным нейтронной дифракции были получены также значения межатомных расстояний

Li–O, P–O, M–O и валентных углов M–O–M ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ ). С ростом концентрации кобальта в системе  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) расстояния Li–O(3), M–O(1) и M–O(2) имеют тенденцию к увеличению. Для остальных длин связей значительных изменений не обнаружено.

При увеличении температуры в интервале 5–19 К был отмечен небольшой рост длин связей P–O(1), M–O(2) и уменьшение P–O(2) для состава

**Рис. 2.** Температурные зависимости параметров (а–в) и объема (г) элементарной ячейки кристаллов  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  с содержанием Co  $x = 0.3$  (1);  $0.5$  (2);  $0.7$  (3).

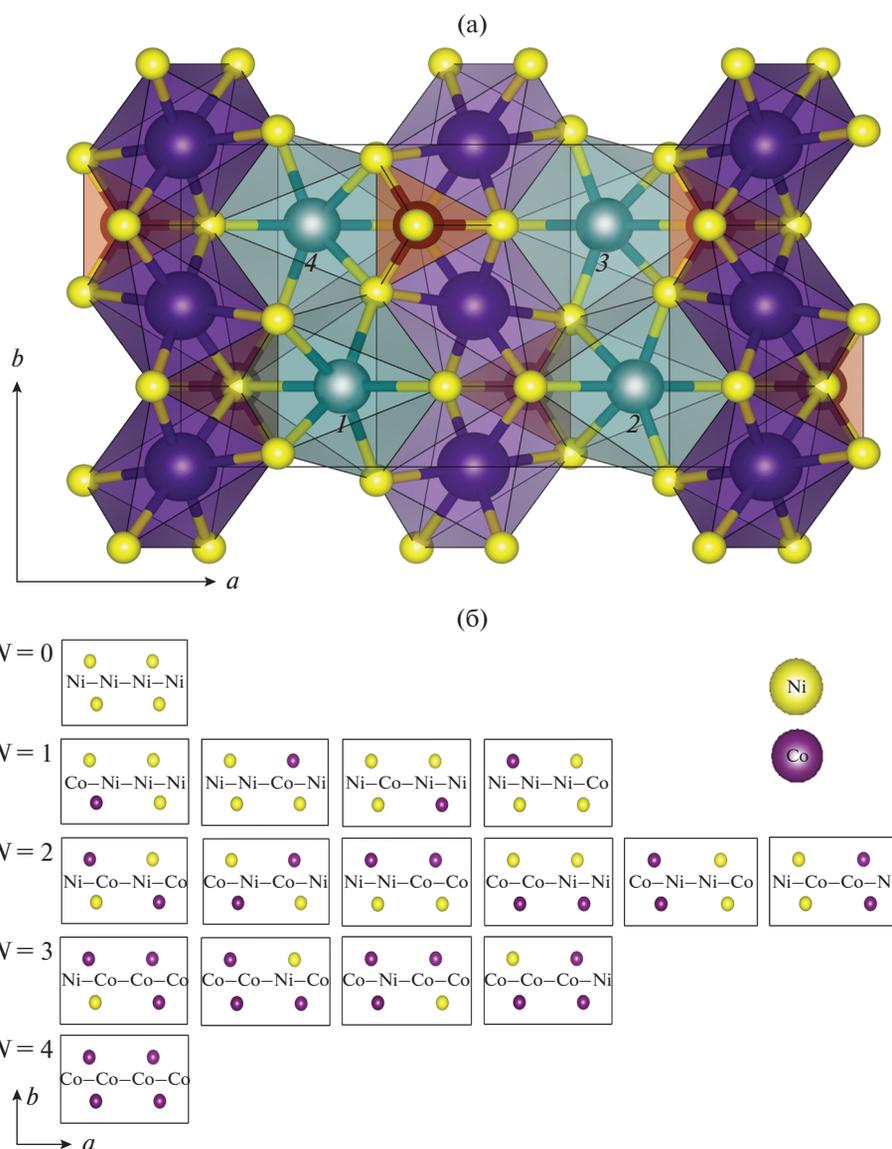
**Таблица 2.** Вероятность распределения ионов Co и Ni в позиции 4c в кристаллах  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ )

$N$ , Co-ионы	$n$ , путь	$P_{x=0.3}$ , %	$P_{x=0.5}$ , %	$P_{x=0.7}$ , %
0	1	24.0	6.3	0.8
1	4	41.2	25.0	7.6
2	6	26.5	37.5	26.5
3	4	7.5	25.0	41.2
4	1	0.8	6.3	24.0

ва  $x = 0.5$ . Для других составов существенных изменений длин связей с температурой не установлено. В том же интервале температур величина валентного угла  $M-O(3)-M$  незначительно зависит от температуры и концентрации кобальта. Можно сделать вывод, что кристаллическая структура  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x$

$\text{PO}_4$  для  $x = 0.3, 0.5, 0.7$  при температурах ниже 19 К незначительно изменяется при варьировании концентрации кобальта и температуры.

В структуре кристаллов ортофосфатов  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  четыре иона Ni/Co занимают позицию 4c



**Рис. 3.** Кристаллическая структура с введенными обозначениями номеров 3d-ионов в позиции 4c (а), схема целочисленных вариантов размещения  $N$  ближайших соседей Co в кристаллической структуре  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  в проекции на плоскость  $bc$  (б).

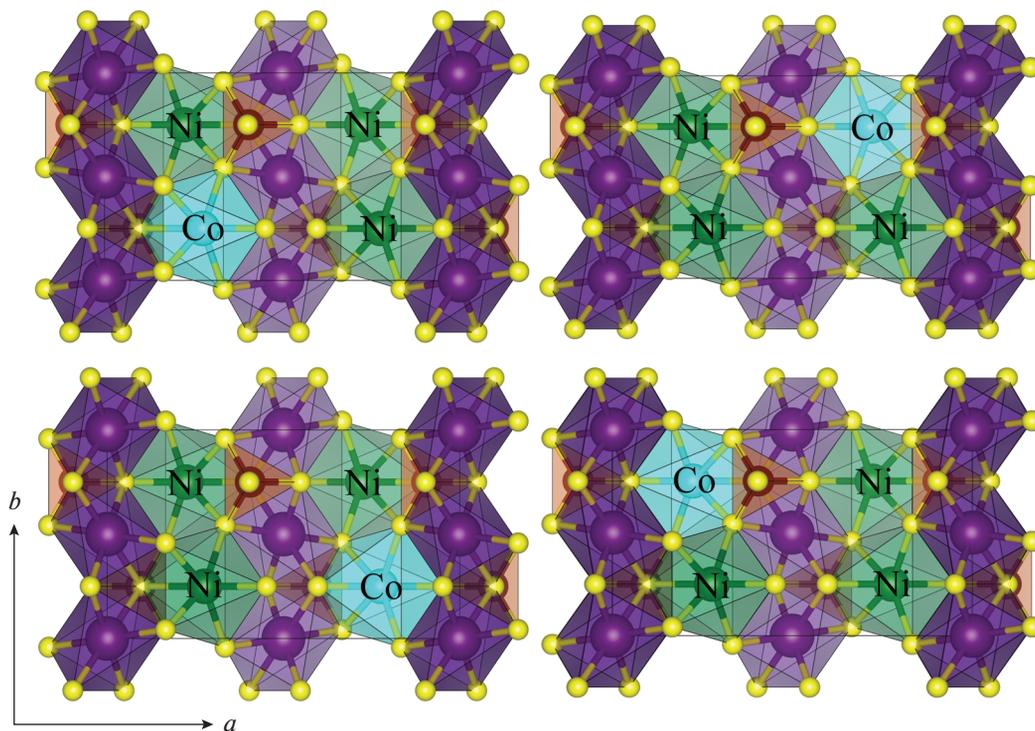


Рис. 4. Модели распределения Ni/Co в  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ .

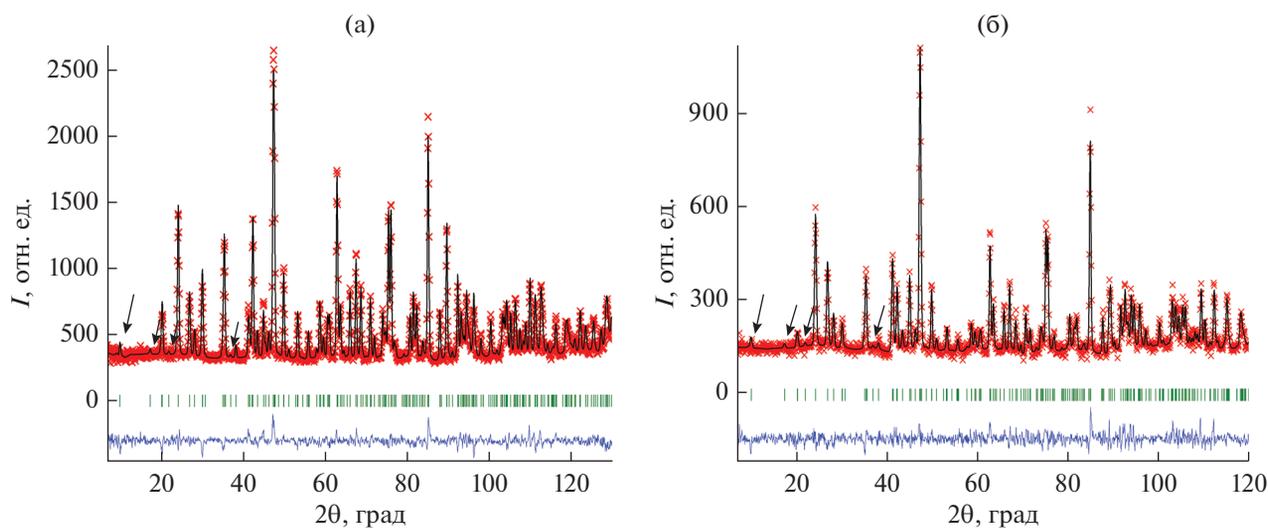


Рис. 5. Нейтронограммы  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$  (а) и  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$  (б) при 19 К для моделей Co–Ni–Ni–Ni и Ni–Ni–Ni–Co распределения Ni/Co в позиции 4с соответственно. Стрелками показаны дополнительные рефлексы на расчетных нейтронограммах.

со следующими относительными координатами: 1 (0.2759; 0.25; 0.9834), 2 (0.7759; 0.25; 0.5166), 3 (0.7241; 0.75; 0.0166) и 4 (0.2241; 0.75; 0.4834) (рис. 3а). Благодаря тому, что амплитуда когерентного рассеяния нейтронов ядрами кобальта ( $b_{\text{Co}} = 0.249 \times 10^{-12}$  см) примерно в четыре раза меньше, чем амплитуда для ионов никеля ( $b_{\text{Ni}} =$

$= 1.03 \times 10^{-12}$  см) [24], можно произвести расчет предпочтительного распределения ионов Ni и Co в позиции 4с с координатами. Для этого рассмотрим исследуемую систему на микроскопическом уровне [25]. За счет того, что составы  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5$  и  $0.7$ ) близки к “кратным” целочисленным замещениям ионов в приведенной ячейке

никеля/кобальта (1/3, 2/2 и 3/1, соответственно) были рассчитаны модели их стехиометрической заселенности. Например, если в соединении в этой позиции находится с вероятностью 70% ион никеля и с вероятностью 30% ион кобальта, то можно рассчитать вероятность того, что будет определенная комбинация ионов Ni и Co в плоскости параллельной *bc* (рис. 3б). Эту вероятность *P* можно рассчитать по формуле [25]:

$$P = (1 - x)^{4-N} x^N n! 100\%,$$

где *N* – количество ближайших соседей. Существует 1 способ разместить 0 соседей Co, 4 способа разместить 1 соседа Co и т.д., как показано на рис. 3б. Соответствующие рассчитанные вероятности для исследуемых соединений представлены в табл. 2. Для соединения с 30% кобальта в составе с равной вероятностью будет 0 или 2 ближайших соседей Co, для *x* = 0.5 с равной вероятностью будет 1 или 3 соседа, а для *x* = 0.7 – 2 или 4 соседа. На основе данных из табл. 2 были предложены модели вероятного распределения ионов и проведен расчет нейтронограмм для исследованных образцов.

Рассмотрим случай модели распределения Ni/Co в соединениях  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$  с оценкой вероятности. Для  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$  на рис. 4 представлены модели вероятного распределения ионов Ni/Co в позиции 4c в одной элементарной ячейке. Как видно на рис. 4, существует 4 варианта распределения ионов в соответствии с нумерацией набора координат: Co–Ni–Ni–Ni; Ni–Co–Ni–Ni; Ni–Ni–Co–Ni; Ni–Ni–Ni–Co. Для соединения  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$  были получены такие же конфигурации, только в элементарной ячейке расположены три иона кобальта и один ион никеля: Ni–Co–Co–Co; Co–Ni–Co–Co; Co–Co–Ni–Co; Co–Co–Co–Ni.

Рассматриваемые модели были проверены путем сравнения с экспериментальными нейтронограммами  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  при прочих равных условиях, т.е. при всех фиксированных параметрах функции разрешения дифрактометра и кристаллической структуры, кроме заселенности позиций Ni и Co. В качестве примера на рис. 5 приведены рассчитанные нейтронограммы  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$  для двух конфигураций Co–Ni–Ni–Ni и Ni–Ni–Ni–Co. Из расчетных нейтронограмм не выявлено предпочтительного распределения ионов 3d-переходных металлов в кристаллической структуре. Для всех рассмотренных конфигураций на расчетных нейтронограммах появляются дополнительные пики, которые отсутствуют на экспериментальных дифракционных картинах (рис. 5).

Для соединения  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$  можно предположить шесть вариантов взаимного распределения ионов никеля и кобальта в позиции 4c (Ni–Ni–Co–Co; Co–Co–Ni–Ni; Ni–Co–Co–Ni; Co–

Ni–Ni–Co; Ni–Co–Ni–Co; Co–Ni–Co–Ni), три из которых являются неэквивалентными. Все шесть моделей распределения были проверены путем уточнения коэффициентов заселенности позиций ионов Ni/Co (рис. 6). Для  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$  удалось установить преимущественное распределение ионов Ni/Co в кристаллической структуре. В двух эквивалентных конфигурациях Ni–Co–Ni–Co и Co–Ni–Co–Ni было получено наилучшее согласие между расчетной и экспериментальной нейтронограммами (рис. 6а) при температурах ниже 16 К (фактор сходимости  $\chi^2 \leq 2.5\%$ ). В этом случае ионы никеля образуют плоскости типа *ab*, которые чередуются с плоскостями кобальта в направлении оси *c* (рис. 7). Для осталь-

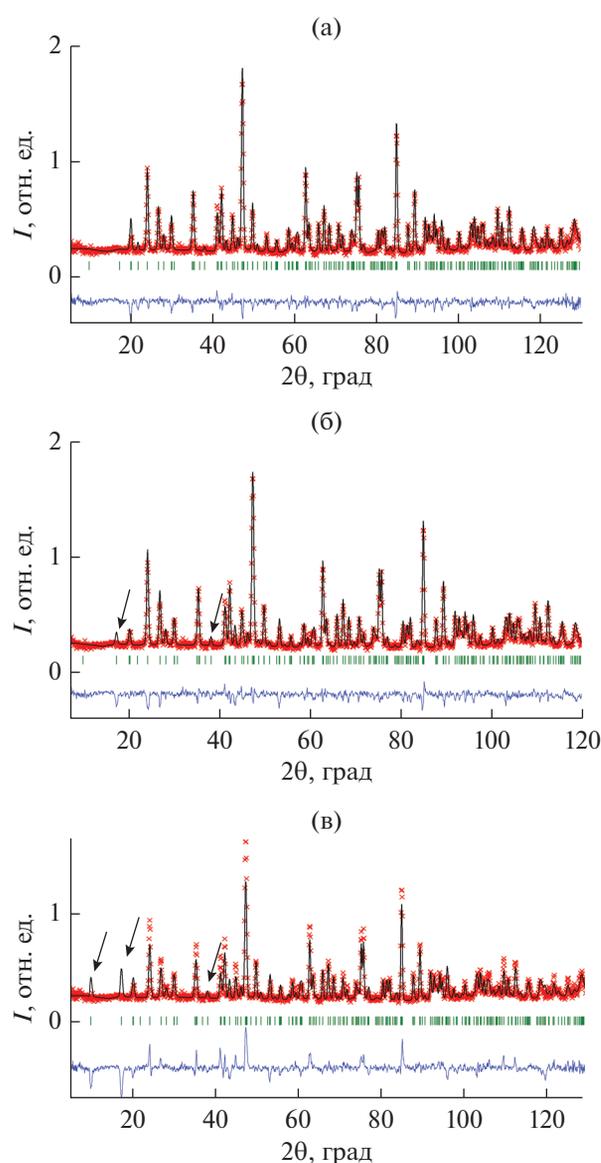


Рис. 6. Нейтронограммы  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$  при 16 К для моделей Ni–Co–Ni–Co (а), Ni–Co–Co–Ni (б) и Ni–Ni–Co–Co (в). Стрелками показаны дополнительные рефлексы на расчетных нейтронограммах.

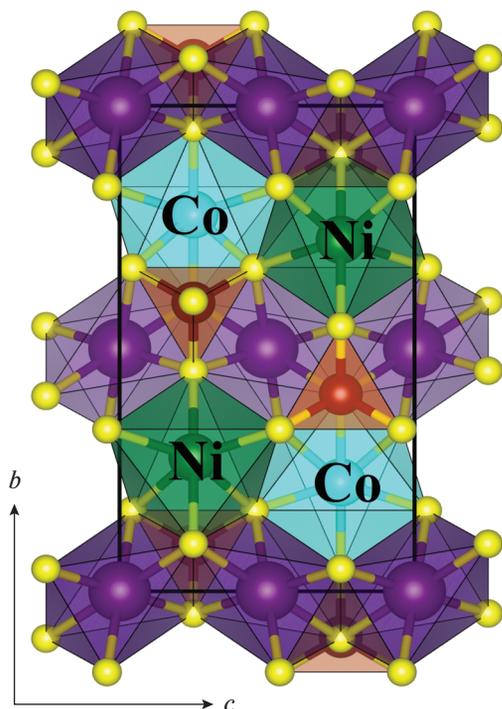


Рис. 7. Модель вероятного распределения ионов Ni/Co в  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ .

ных рассмотренных моделей целочисленного распределения ионов 3d-переходных металлов в структуре оливина на расчетных нейтронограммах появляются дополнительные пики, которых нет на экспериментальных (рис. 6б, 6в).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно нейтронографическим исследованиям, кристаллическая структура ортофосфатов  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) может быть описана в пространственной группе  $Pnma$ , симметрия которой сохраняется при температурах, по крайней мере, ниже 19 К. В интервале температур от 5 до 19 К обнаружено незначительное увеличение параметров элементарной ячейки, а также длин связей Li–O, P–O и M–O ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ ).

Нейтронограммы  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$  и  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$  наилучшим образом можно описать с помощью модели статистического распределения ионов 3d-переходного металла в кристаллической структуре. Рассмотренные четыре варианта моделей вероятного распределения ионов никель/кобальта приводят к возникновению на расчетных нейтронограммах дополнительных рефлексов. Возможно, концентраций  $x = 0.3$  и  $0.7$  не достаточно для формирования преимущественного распределения ионов Ni/Co в структуре.

В структуре ортофосфата  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$  установлено предпочтительное распределение ионов в позиции 4c с конфигурацией Ni–Co–Ni–Co

(или Co–Ni–Co–Ni). Показано, что ионы никеля образуют плоскости типа  $ab$ , чередующиеся с плоскостями кобальта в направлении оси  $c$ .

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-32-60011), государственного задания Института химии твердого тела УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Пер. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6) и при частичной поддержке государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Поток”).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Zhao H., Khan M.A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 20564. <https://doi.org/10.1039/C8TA05336G>
2. Whittingham M.S., Song Y., Lutta S. et al. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 3362. <https://doi.org/10.1039/B501961C>
3. Hu X., Cheng Z.F., Li Y. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 651. P. 290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.104>
4. Zhang P., Wu S., Xiao M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 4433. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.040>
5. Vaknin D., Zarestky J.L., Rivera J.-P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 20. P. 207201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.207201>
6. Rivera J.-P. // Ferroelect. 1994. V. 161. P. 147. <https://doi.org/10.1080/00150199408213364>
7. Toft-Petersen R., Reehuis M., Jensen T.B.S. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 024404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.024404>
8. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 182. С. 593. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201206b.0593>
9. Toft-Petersen R., Jensen J., Jensen T.B.S. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 054408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054408>
10. Urusova N., Semkin M., Kratochvilova M. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 781. P. 571. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.089>
11. Jensen T.B.S., Christensen N.B., Kenzelmann M. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 092412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.092412>
12. Fogh E., Toft-Petersen R., Ressouche E. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 104420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.104420>
13. Semkin M.A., Urusova N.V., Kumar Rajesh M. et al. // Appl. Phys. A. 2021. V. 127. P. 67. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04193-y>
14. Yamada A., Takei Y., Koizumi H. et al. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 804. <https://doi.org/10.1021/cm051861f>
15. Rissouli K., Benkhoucha K., Bettach M. et al. // Annales de Chimie Science des Matériaux. 1998. T. 23. № 1–2. P. 85. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(98\)80029-9](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(98)80029-9)

16. *Rodriguez-Carvajal J.* // *Physica B.* 1993. V. 192. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
17. Springer Nature Switzerland AG (2021) <http://materials.springer.com>. Cited 13 October 2021.
18. *Momma K., Izumi F.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2008. V. 41. P. 653. <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>
19. *Warda S.A., Lee S.-L.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 1997. B. 212. P. 319. <https://doi.org/10.1524/ncrs.1997.212.1.319>
20. *Kubel F.* // *Z. Kristallogr. – Crystalline Materials.* 1994. B. 209. № 9. P. 755. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.9.755>
21. *Li Y., Taniguchi I.* // *Adv. Powder Technol.* 2019. V. 30. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.10.021>
22. *Seeta Devi L., Vijaya Babu K., Madhavalatha B. et al.* // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2018. V. 25. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.12.003>
23. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // *Acta Cryst.* 1969. V. 25. P. 925. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
24. *Sears V.F.* // *Neutron News.* 1992. V. 3. P. 26. <https://doi.org/10.1080/10448639208218770>
25. *Fogh E.* // *Magnetic and magnetoelectric properties of lithium orthophosphates: Doctoral dissertation.* Lyngby-Taarbæk Municipality: Technical University of Denmark, 2018. P. 231.

## Features of Ni/Co Ordering in the Crystal Structure $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ )

N. V. Urusova<sup>1, 2, \*</sup>, M. A. Semkin<sup>2, 3</sup>, A. Hoser<sup>4</sup>, A. N. Pirogov<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, 620990 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Natural Sciences and Mathematics UrFU, Ekaterinburg, 620026 Russia*

<sup>3</sup>*M.N. Miheev Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, 620108 Russia*

<sup>4</sup>*Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin, 14109 Germany*

\*e-mail: natali.urusova@mail.ru

The compounds  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) have an olivine structure, space group  $Pnma$ , in which 3d-transition metal ions are located in the octahedral position 4c. Structural analysis of polycrystalline  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) samples was carried out by elastic neutron scattering, and variations of the mutual distribution of nickel and cobalt ions in the 4c position were studied in detail. For the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$  compound, six models of the mutual distribution of nickel and cobalt ions were proposed. The best description of neutron diffraction patterns for  $x = 0.5$  composition was obtained for two models of the distribution of Ni and Co ions in the subsequence: Ni–Co–Ni–Co and Co–Ni–Co–Ni, respectively. It is shown that nickel ions form *ab* planes alternating with cobalt planes in the direction of the *c* axis in the compound  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ . Four models for the mutual distribution of Ni and Co ions in the 4c position to describe the neutron diffraction patterns for  $x = 0.3$  and  $x = 0.7$  compounds were proposed. The considered four cases for the models of the predominant distribution of Ni/Co ions lead to the appearance of additional structural reflections that are absent in the experimental neutron diffraction patterns. The experimental neutron diffraction patterns of  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$  samples are best described using the model of equiprobable distribution of 3d-transition metal ions.

**Keywords:** crystal structure, nickel, cobalt, distribution ions, lithium orthophosphates, elastic neutron scattering.