

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 635.34:538.915:669.884'24'779'787

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ КАТИОНОВ В ЛИТИЙ-НИКЕЛЕВЫХ ФОСФАТАХ LiNiPO_4 , ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ И КОБАЛЬТОМ

© 2019 г. В. В. Месилов^{a, *}, С. Н. Шамин^a, В. Р. Галахов^{a, b}, Д. Г. Келлерман^c

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

^bГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002 Екатеринбург, Россия

^cИнститут химии твердого тела УрО РАН, 620137 Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

*e-mail: mesilov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 10.04.2018 г.

После доработки 28.08.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

С помощью мягких рентгеновских абсорбционных Ni, Mn и Co $L_{2,3}$ -спектров, подкрепленных расчетами атомных мультиплетов с учетом кристаллического поля и зарядового переноса, определены зарядовые состояния катионов в легированных фосфатах LiNiPO_4 , $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$. Установлено, что ионы никеля, марганца и кобальта находятся в двухвалентном высокоспиновом состоянии и имеют октаэдрическое кислородное окружение. По рентгеновским абсорбционным K-спектрам кислорода показано отсутствие примесных состояний в энергетической щели легированных марганцем или кобальтом литий-никелевых фосфатов.

Ключевые слова: рентгеновские абсорбционные спектры, литий-никелевые фосфаты, легирование, марганец, кобальт, атомные мультиплеты

DOI: 10.1134/S0015323019030082

ВВЕДЕНИЕ

Литиевые фосфаты металлов группы железа LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ и Ni) со структурой оливина представляют собой перспективные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов [1]. Имеется много работ, посвященных исследованию свойств LiFePO_4 , однако соединение LiNiPO_4 менее изучено.

Известно, что легирование литий-никелевого фосфата может применяться для преодоления его низкой теплопроводности [2]. Предполагается, что ионы кобальта, замещающие ионы никеля в $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$, должны находиться в двухвалентном состоянии. Для ионов марганца ситуация складывается иначе. Ионы марганца в $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ могут иметь как двухвалентное, так и трехвалентное зарядовое состояние. Для того чтобы избежать появления Mn^{3+} -ионов, синтез литий-никелевого фосфата обычно выполняют в инертной или восстановительной атмосфере [3].

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия является точным методом оценки состояния окисления $3d$ -ионов в оксидах. Метод мягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии применяли для аттестации фосфатов LiFePO_4 и LiMnPO_4 в работах [4–14].

Рентгеновские K-спектры поглощения кислорода отображают незанятые электронные O $2p$ -состояния в зоне проводимости. Такие спектры получены для LiCoPO_4 и LiFePO_4 в работах [5, 7]. Для LiFePO_4 , легированного Ti, Al и Cu, обнаружена дополнительная интенсивность поглощения чуть ниже K-края поглощения кислорода [5, 7], т.е. найдены примесные состояния внутри энергетической щели.

В настоящей работе для определения зарядового состояния катионов в литий-никелевых фосфатах, легированных марганцем и кобальтом, мы измерили рентгеновские абсорбционные спектры никеля, кобальта, марганца и кислорода. Экспериментальные $L_{2,3}$ -спектры металлов сопоставлены с расчетами атомных мультиплетов для ионов марганца, никеля и кобальта с учетом кристаллического поля. Спектры рентгеновского поглощения кислорода измерены с целью выявления дополнительных примесных состояний в зоне проводимости, которые могут появиться за счет легирования фосфата кобальтом или марганцем.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы чистого и легированных LiNiPO_4 получены методом твердофазного синтеза из по-

Таблица 1. Параметры, использованные для моделирования L -спектров CoO и $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$

Параметр	CoO	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$
$10Dq$, эВ	0.8	0.6
F_{dd}	1.0	1.0
F_{pd}	0.95	0.85
G_{pd}	0.9	0.9
Δ , эВ	2.0	2.0
U_{dd} , эВ	5.5	5.5
U_{pd} , эВ	7.0	7.0
$T(e_g)$	0.8	0.8
$T(t_{2g})$	0.5	0.5

рошков Li_2CO_3 , NiO, MnO, Co_3O_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Соответствующие количества тщательно высушенных реагентов смешивали и измельчали до тех пор, пока средний размер частиц не станет меньше 1 мкм. Образцы уплотняли и термически обрабатывали два раза в течение 12 ч при температуре 800°C [3, 15]. Один из образцов LiNiPO_4 был приготовлен с избытком лития – 5% относительно стехиометрического состава.

Данные рентгеновской дифракции получены при комнатной температуре на дифрактометре STADI-P (STOE), оборудованном сцинтилляционным детектором. В качестве внутреннего стандарта использовали поликристаллический кремний ($a = 5.43075(5)$ Å). Параметры решетки уточняли с помощью полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) с использованием программного пакета FULLPROF. Фазовая чистота образцов доказана путем сравнения XRD-моделей с данными в базе данных PDF2 (ICDD, USA, выпуск 2009). Установлено, что легирование LiNiPO_4 кобальтом и марганцем приводит к увеличению параметров решетки. Это связано с тем, что радиус Ni^{2+} -ионов (0.690 Å) меньше, чем радиус Co^{2+} -ионов (0.745 Å) или Mn^{2+} -ионов (0.83 Å).

Рентгеновские абсорбционные спектры литий-никелевых фосфатов LiNiPO_4 , легированных марганцем и кобальтом, измерены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) в режиме полного электронного выхода (TEY) путем измерения тока утечки с образца при варьировании энергии рентгеновского излучения. Спектры нормировали на ток, измеренный на решетке с золотым покрытием при входной камере.

Атомные мультиплеты рентгеновских спектров поглощения ионов марганца, кобальта и никеля рассчитывали с помощью программного пакета для расчета спектров с мультиплетной структурой, которая определяется кулоновским и обменным взаимодействием между $2p$ -дыркой и $3d$ -электро-

нами, расщеплением кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием [16].

Расчет теоретических Co L -спектров проводили в три этапа. На первом этапе вычисляли спектр чисто атомного мультиплета. В качестве параметра включали только атомный номер и учитывали переход $2p^63d^n \rightarrow 2p^53d^{n+1}$. Абсолютную величину энергии перехода не рассчитывали. Энергии вычисленных спектров приводили в соответствие энергиям экспериментальных спектров. На втором этапе параметры Слэтера–Кондона для прямого кулоновского взаимодействия и обменного кулоновского взаимодействия включали через интегралы Слэтера F_{dd} , F_{pd} и G_{pd} , которые были вычислены по методу Хартри-Фока. Значения интегралов Слэтера умножали на произвольную величину для учета внутриаомного конфигурационного взаимодействия. Для учета кислородного окружения вокруг иона кобальта задавали параметр кристаллического поля $10Dq$. Параметр $10Dq$ определяется как величина расщепления между e_g - и t_{2g} -орбиталями. Значения $10Dq$ принимали одинаковыми для основного и конечного состояний спектральных процессов.

На заключительном этапе учитывали эффект зарядового переноса от кислорода к металлу при помощи следующих параметров: Δ – энергия зарядового переноса, которая определяет энергетическую разницу между центрами конфигураций $3d^n$ и $3d^{n+1}\underline{L}$; U_{dd} – энергия кулоновского dd -отталкивания; U_{pd} – энергия кулоновского взаимодействия между $2p$ -дыркой и Co $3d$ -электронами; $T(e_g)$ и $T(t_{2g})$ – интегралов переноса. Здесь \underline{L} обозначает дырку в $2p$ -оболочке кислорода вследствие переноса заряда на $3d$ -оболочку металла. В случае рентгеновского абсорбционного спектра параметр U_{dd} не оказывает прямого влияния, поэтому в расчете учитывали только разницу между U_{dd} и U_{pd} . Для моделирования спектров использовали параметры, которые указаны в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновский абсорбционный Co $L_{2,3}$ -спектр образца $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ и расчеты $L_{2,3}$ -спектров для Co^{2+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении (O_h) показаны на рис. 1а. Рентгеновские абсорбционные Co L -спектры измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного электронного выхода (TEY). Применение режима полного электронного выхода для получения рентгеновских абсорбционных спектров позволяет получать информацию о зарядовом состоянии ионов в приповерхностном слое образца (до 10 нм), поскольку регистрируются фотоэлектроны, имеющие небольшую длину свободного пробега.

Известно, что форма рентгеновских абсорбционных L -спектров определяется кристаллическим полем и электронными взаимодействиями. Экспериментальные рентгеновские абсорбционные Co L -спектры $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ и CoO моделировали теоретическими спектрами двухвалентных ионов кобальта. Значения интегралов Слэтера F_{pd} и G_{pd} , использованные для расчета спектра CoO , брали в размере 95% и 90% от их атомных значений, соответственно. Такое уменьшение интегралов Слэтера вызвано необходимостью учета локализации и ковалентности d -электронов при переходе от свободного атома к комплексу. Для Co^{2+} -иона в $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ параметр F_{pd} учитывали в размере 85% от его значения для свободного атома. Эффект зарядового переноса учитывали параметрами зарядового переноса Δ , U_{dd} и U_{pd} , значения которых заимствовали из работы [17]. Все значения параметров зарядового переноса принимали одинаковыми для CoO и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$. Параметр кристаллического поля $10Dq$ для Co^{2+} -ионов в $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ составил 0.6 эВ. При таком значении достигнуто наилучшее совпадение экспериментального и теоретического спектра.

Между спектрами CoO и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ существует небольшая разница. Пик около 777.5 эВ на L -спектре $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ менее интенсивный, а пик при 780.1 эВ более интенсивный, по сравнению с соответствующими пиками L -спектра CoO . Спектр CoO соответствует расчету Co^{2+} -ионов в кристаллическом поле с параметром $10Dq = 0.8$ эВ. Можно сделать вывод о том, что различие спектров CoO и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ связано с различием кристаллического поля в этих образцах. Следует обратить внимание на то, что близкий по величине параметр кристаллического поля ($10Dq = 1.05$ эВ) использован в работе [18] для расчета рентгеновского абсорбционного Co L -спектра CoO . Диоксид кобальта CoO является примером высокоспинового комплекса с лигандами слабого поля [19]. На основании того, что кристаллическое поле в $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ слабее, чем в CoO , можно сделать вывод о том, что Co^{2+} -ионы в $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ находятся в высокоспиновом состоянии.

Рентгеновский абсорбционный Mn $L_{2,3}$ -спектр $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ показан на рис. 1б. Дополнительно приведен расчет $L_{2,3}$ -спектра для Mn^{2+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении (O_h) с параметром кристаллического поля $10Dq = 0.8$ эВ. Экспериментальные и теоретические спектры подобны друг другу, откуда следует вывод о том, что ионы марганца в $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ находятся в двухвалентном состоянии.

Следует отметить, что образцы $LiMnPO_4$, как правило, синтезируют в неокислительной среде (в инертной или восстановительной атмосфере),

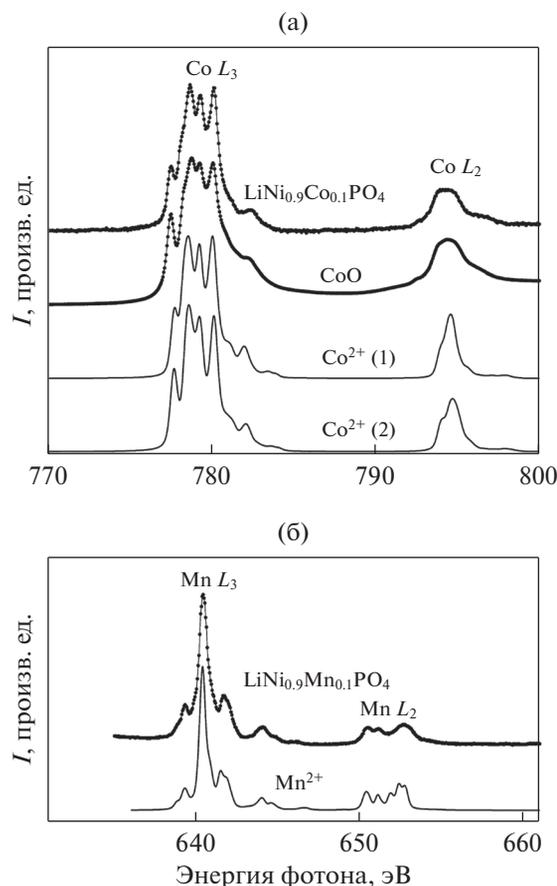


Рис. 1. Рентгеновские абсорбционные Co L -спектры $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$ и CoO . Расчеты атомных мультиплетов для Co^{2+} -ионов с учетом зарядового переноса и расщепления кристаллическим полем с параметром $10Dq = 0.6$ эВ (1) и $10Dq = 0.8$ эВ (2) – а. Рентгеновский абсорбционный Mn L -спектр $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$. Расчет атомного мультиплет для Mn^{2+} -ионов с параметром кристаллического поля $10Dq = 0.8$ эВ (сплошная линия) – б.

чтобы предотвратить появление Mn^{3+} -ионов [3]. Образец, исследованный нами, был приготовлен на воздухе. Тем не менее никакого сигнала от Mn^{3+} -ионов не найдено.

Рентгеновские абсорбционные Ni $L_{2,3}$ -спектры $LiNiPO_4$, синтезированных с избытком и без избытка лития, а также литий-никелевых фосфатов, легированных марганцем и кобальтом ($LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ и $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$), показаны на рис. 2. Синтез образца с избытком лития не приводит к изменению Ni L -спектров $LiNiPO_4$. Моделирование спектров рассчитано для Ni^{2+} -ионов с параметром кристаллического поля $10Dq = 0.6$ эВ. Такое же значение $10Dq$ использовали в расчетах LDA для $LiFePO_4$ в работе [5]. Экспериментальные спектры литий-никелевых фосфатов хорошо совпадают с теоретическим спектром для Ni^{2+} -ионов и спектром

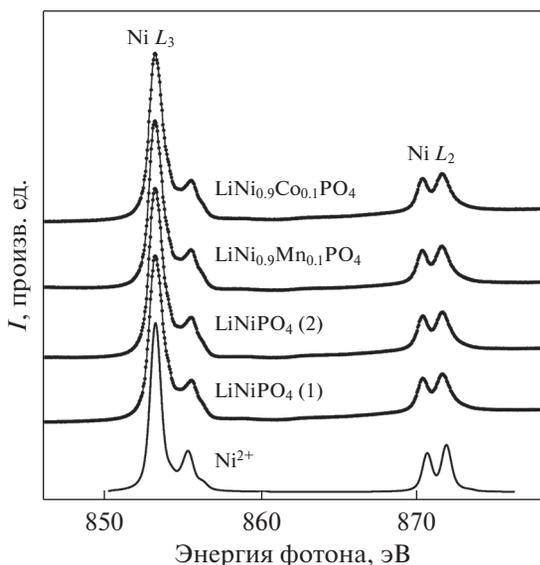


Рис. 2. Экспериментальные рентгеновские абсорбционные Ni L -спектры LiNiPO_4 , синтезированного без избытка лития (1) и с избытком лития (2), $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$. Расчет атомного мультиплета для Ni^{2+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении с параметром кристаллического поля $10Dq = 0.6$ эВ (сплошная линия).

NiO [20, 21]. Легирование LiNiPO_4 марганцем и кобальтом не приводит к изменению формы $\text{Ni } L_{2,3}$ -спектров.

Рентгеновские абсорбционные K -спектры кислорода образуются в результате переходов $\text{O } 1s \rightarrow \text{O } 2p$ и определяют плотность вакантных $\text{O } 2p$ -состояний. На рис. 3 изображены рентгеновские абсорбционные $\text{O } K$ -спектры исследованных в работе литий-никелевых фосфатов. Для более точного выявления особенностей рентгеновских абсорбционных спектров легированных литий-никелевых фосфатов, вычислены вторые производные. Взятые с противоположным знаком, они также показаны на рис. 3. Максимумы вторых производных соответствуют максимумам основных особенностей $\text{O } K$ -спектров. Для никеля в LiNiPO_4 , ожидается два вакантных состояния в d -полосе со спином вниз. Согласно зонным расчетам LiNiPO_4 [22], первый максимум a на кислородных K -спектрах связан с перекрытием $\text{Ni } 3d$ -состояний со спином вниз и $\text{O } 2p$ -состояний. Подобная особенность присутствует на $\text{O } K$ -спектрах поглощения LiFePO_4 [4, 5, 12], LiMnPO_4 [14] и LiCoPO_4 [23] и определяется взаимодействием $\text{Fe } 3d\text{--O } 2p$, $\text{Mn } 3d\text{--O } 2p$ и $\text{Co } 3d\text{--O } 2p$ состояний, соответственно. Поэтому $\text{Mn } 3d$ -состояния, смешанные с $\text{O } 2p$ -состояниями, расположены в той же позиции, что и состояния $\text{Ni } 3d\text{--O } 2p$, и образуют пики a на $\text{O } K$ -спектрах.

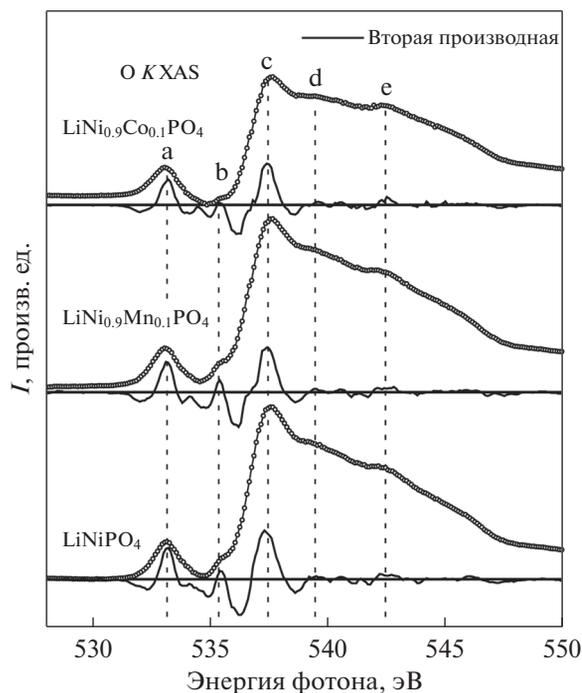


Рис. 3. Рентгеновские абсорбционные $\text{O } K$ -спектры LiNiPO_4 , $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ и их вторая производная.

Площадь под особенностями $c\text{--}e$ соответствует перекрытию $\text{O } 2p$ - и $\text{P } 3sp$ -состояний [5] и смешиванию кислородных $2p$ - и металлических $4sp$ -состояний [14]. Стоит обратить внимание на то, что особенность b при 535.4 эВ и особенность d при 539.5 эВ могут быть частично связаны с σ^* -состояниями O--H и C--O из гидроксильных групп [24]. Рентгеновские абсорбционные спектры измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного электронного выхода, поэтому вклад поверхности не может быть исключен.

Сравним рентгеновские абсорбционные $\text{O } K$ -спектры LiNiPO_4 с результатами, полученными для LiFePO_4 в работах [5–7]. Для LiFePO_4 , легированных Ti , Al и Cu , был обнаружен дополнительный пик поглощения ниже $\text{O } K$ -края, что свидетельствует о формировании состояний в запрещенной зоне, возникших в результате легирования. В спектрах $\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ особенности ниже $\text{O } K$ -края поглощения не обнаружены. Такие элементы, как Al [25], Mg [26], Zr , Nb , Ti [27–29], и Cr [30] легируют LiFePO_4 , как $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{FePO}_4$ и механизм этого легирования изучен [3, 31, 32]. В нашем случае легирующие элементы занимают только положение никеля. Причиной этому является то, что марганец и кобальт могут иметь зарядовое состояние $2+$, следовательно, являются изовалентными Ni^{2+} -ионам. Эти легирующие элементы образуют электронные $3d$ -состояния в том же энергетическом положении, что и $3d$ -со-

стояния никеля. Какой-либо сдвиг О К-края не зафиксирован.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании измерения рентгеновских абсорбционных Ni, Mn и Co $L_{2,3}$ -спектров и расчетов атомных мультиплетов установлено, что ионы никеля, марганца и кобальта находятся в высокоспиновом зарядовом состоянии $2+$ с октаэдрическим кислородным окружением. С помощью моделирования экспериментальных спектров вычислен параметр кристаллического расщепления d -состояний Co^{2+} -ионов в литий-никелевом фосфате, легированном кобальтом. Из рентгеновских абсорбционных О К-спектров показано отсутствие дополнительных состояний в запрещенной зоне литий-никелевых фосфатов с примесями марганца и кобальта. Результаты работы свидетельствуют об эффективности методов рентгеновской спектроскопии для характеристики оксидов $3d$ -металлов. Найденные закономерности влияния легирования на зарядовые состояния ионов в литий-никелевом фосфате могут быть использованы для управления технологическими процессами получения катодных материалов.

Авторы благодарны Б.В. Сеньковскому за помощь при измерении рентгеновских абсорбционных спектров. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Электрон", № АААА-А18-118020190098-5) при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 16-02-00577). Синтез образцов проведен в рамках программы АААА-А16-11612281 0214-9. Эксперименты на источнике синхротронного излучения BESSY выполнены в рамках двусторонней программы "Российско-Германская лаборатория на BESSY".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Masquelier C., Okada S., Goodenough J.B. Effect of structure on the Fe^{3+}/Fe^{2+} redox couple in iron phosphates // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1609–1613.
2. Cheruku R., Kruthika G., Govindaraj G., Vijayan L. Electrical relaxation studies of olivine type nanocrystalline $LiMPO_4$ (M = Ni, Mn and Co) materials // J. Phys. Chem. Solids 2015. V. 86. P. 27–35.
3. Kellerman D.G., Chukalkin Y.G., Medvedeva N.I., Kuznetsov M.V., Mukhina N.A., Semenova A.S., Gorshkov V.S. Hydrogen reduction of vanadium in vanadium-doped $LiMnPO_4$ // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 149–150. P. 209–215.
4. Augustsson A., Zhuang G.V., Butorin S.M., Osorio-Guillen J.M., Dong C.L., Ahuja R., Chang C.L., Ross P.N., Nordgren J., Guo J. H. Electronic structure of phospho-olivines Li_xFePO_4 ($x = 0.1$) from soft-X-ray-absorption and -emission spectroscopies // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 184717.
5. Abbate M., Lala S.M., Montoro L.A., Rosolen J.M. Ti-, Al-, and Cu-doping induced gap states in $LiFePO_4$ // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. V. 8. P. A288–A290.
6. Wang G.X., Bewlay S., Needham S.A., Liu H.K., Liu R.S., Drozd V.A., Lee J.F., Chend J.M. Synthesis and characterization of $LiFePO_4$ and $LiTi_{0.01}Fe_{0.99}PO_4$ cathode materials // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 153. P. A25–A31.
7. Drozd V., Liu G.Q., Liu R., Kuo H., Shen C.H., Shy D.S., Xin X.K. Synthesis, electrochemical properties, and characterization of $LiFePO_4/C$ composite by a two-source method // J. Alloys Compd. 2009. V. 487. P. 58–63.
8. Kurosumi S., Nagamura N., Toyoda S., Horiba K., Kumigashira H., Oshima M., Furutsuki S., Ichi Nishimura S., Yamada A., Mizuno N. Resonant photoemission spectroscopy of the cathode material Li_xFePO_4 for lithium ion battery // J. Phys. Chem. C 2011. V. 115. P. 25519–25522.
9. Yang S., Wang D., Liang G., Yiu Y.M., Wang J., Liu L., Sun X., Sham T.K. Soft x-ray XANES studies of various phases related to $LiFePO_4$ based cathode materials // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7007–7016.
10. Liu X., Liu J., Qiao R., Yu Y., Li H., Suo L., Hu Y.S., Chuang Y.D., Shu G., Chou F., Weng T.C., Nordlund D., Sokaras D., Wang Y.J., Lin H., Barbiellini B., Bansil A., Song X., Liu Z., Yan S., Liu G., Qiao S., Richardson T.J., Prendergast D., Hussain Z., de Groot F.M.F., Yang W. Phase transformation and lithiation effect on electronic structure of Li_xFePO_4 : An in-depth study by soft X-ray and simulations // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 13708–13715.
11. Yiu Y.M., Yang S., Wang D., Sun X., Sham T.K. Ab-initio calculation of the XANES of lithium phosphates and $LiFePO_4$ // J. Physics: Conference Series 2013. V. 430. P. 01204.
12. Boesenberg U., Meirer F., Liu Y., Shukla A.K., Dell'Anna R., Tyliczszak T., Chen G., Andrews J.C., Richardson T.J., Kostecki R., Cabana J. Mesoscale phase distribution in single particles of $LiFePO_4$ following lithium deintercalation // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 1664–1672.
13. Hollmark H.M., Gustafsson T., Edström K., Duda L.C. Resonant inelastic X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy on the cathode materials $LiMnPO_4$ and $LiMn_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ – a comparative study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 20215–20222.
14. Piper L.F.J., Quackenbush N.F., Sallis S., Scanlon D.O., Watson G.W., Nam K.W., Yang X.Q., Smith K.E., Omenya F., Chernova N.A., Whittingham M.S. Elucidating the nature of pseudo Jahn-Teller distortions in Li_xMnPO_4 : Combining density functional theory with soft and hard X-ray spectroscopy // J. Phys. Chem. C 2013. V. 117. P. 10383–10396.
15. Kellerman D.G., Chukalkin Y.G., Mukhina N.A., Gorshkov V.S., Semenova A.S., Teplykh A.E. Some aspects of antiferromagnetic ordering in $LiMn_{0.85}V_{0.15}O_4$: Neutron diffraction and DC-magnetization studies // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 325. P. 3181–3188.

16. *Stavitski E., de Groot F.M.F.* The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges // *Micron* 2010. V. 41. P. 687–694.
17. *Chin Y., Hu Z., Su Y., Tsujimoto Y., Tanaka A., Chen C.* Experimental and Theoretical Soft X-Ray Absorption Study on Co³⁺ Ion Spin States in Sr_{2-x}Ca_xCoO₃F // *Phys. Status Solidi RRL* 2018. doi 10.1002/pssr.201800147
18. *De Groot F.M.F., Abbate M., van Elp J., Sawatzky G.A., Ma Y.J., Chen C.T., Sette F.* Oxygen 1s and cobalt 2p X-ray absorption of cobalt oxides // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1993. V. 5. P. 2277–2288.
19. *Yi-Ying Chin, Hong-Ji Lin, Zhiwei Hu, Chang-Yang Kuo, Daria Mikhailova, Jenn-Min Lee, Shu-Chih Haw, Shin-An Chen, Walter Schnelle, Hirofumi Ishii, Nozomu Hiraoaka, Yen-Fa Liao, Ku-Ding Tsuei, Arata Tanaka, Liu Hao Tjeng, Chien-Te Chen, Jin-Ming Chen.* Relation between the Co-O bond lengths and the spin state of Co in layered Cobaltates: a high-pressure study // *Scientific Reports* 2017. V. 7. P. 3656.
20. *Abbate M., de Groot F.M.F., Fuggle J.C., Fujimori A., Tokura Y., Fujishima Y., Strebel O., Domke M., Kaindl G., van Elp J., Thole B.T., Sawatzky G.A., Sacchi M., Tsuda N.* Soft-X-ray-absorption studies of the location of extra charges induced by substitution in controlled-valence materials // *Phys. Rev. B* 1991. V. 44. P. 5419–5422.
21. *Ishii H., Ishiwata Y., Eguchi R., Harada Y., Watanabe M., Chainani A., and Shin S.* Resonant soft X-ray emission spectroscopy of NiO across the Ni L_{2,3} thresholds // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2001. V. 70. P. 1813–1816.
22. *Yu J., Rosso K.M., Liu J.* Charge localization and transport in lithiated olivine phosphate materials // *J. Phys. Chem. C* 2011. V. 115. P. 25001–25006.
23. *Lee H., Kim M.G., Cho J.* Olivine LiCoPO₄ phase grown LiCoO₂ cathode material for high density Li batteries // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 149–154.
24. *Jeong H.K., Noh H.J., Kim J.Y., Jin M.H., Park C.Y., Lee Y.H.* X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide // *Europhys. Lett.* 2008. V. 82. P. 67004.
25. *Hsu K.F., Tsay S.Y., Hwang B.J.* Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/carbon composite synthesized at various pyrolysis periods // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. P. 529–533.
26. *Yao J., Konstantinov K., Wang G.X., Liu H.K.* Electrochemical and magnetic characterization of LiFePO₄ and Li_{0.95}Mg_{0.05}FePO₄ cathode materials // *J. Solid State Electrochemistry* 2005. V. 11. P. 177–185.
27. *Chung S.Y., Bloking J.T., Chiang Y.M.* Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes // *Nature Materials*. 2002. V. 1. P. 123–128.
28. *Chung S.Y., Chiang Y.M.* Microscale measurements of the electrical conductivity of doped LiFePO₄ // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 6. P. A278–A281.
29. *Wang G.X., Bewlay S.L., Konstantinov K., Liua H.K., Dou S.X., Ahn J.H.* Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes *Electrochim. Acta*. 2004. V. 50. P. 443–447.
30. *Shi S., Liu L., Ouyang C., Wang D.S., Wang Z., Chen L., Huang X.* Enhancement of electronic conductivity of LiFePO₄ by Cr doping and its identification by first-principles calculations // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 195108.
31. *Ouyang C., Shi S., Wang Z., Huang X., Chen L.* First-principles study of Li ion diffusion in LiFePO₄ // *Phys. Rev. B* 2004. V. 69. P. 104303.
32. *Herle P.S., Ellis B., Coombs N., Nazar L.F.* Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates // *Nature Mater.* 2004. V. 3. P. 147–152.