

# Переход полупроводник–металл в дефектном кобальтите лития

© Д.Г. Келлерман, В.Р. Галахов\*, А.С. Семенова, Я.Н. Блиновсков, О.Н. Леонидова

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: kellerman@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 6 апреля 2005 г.  
В окончательной редакции 14 июня 2005 г.)

Проведены исследования магнитной восприимчивости, электропроводности и рентгеновских фотоэлектронных и абсорбционных спектров дефектных кобальтитов лития  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ . Для составов с  $x > 0.25$  при  $T \sim 150$  К обнаружено скачкообразное возрастание восприимчивости и изменение типа проводимости. Высказано предположение, что переход полупроводник–металл в дефектном кобальтите лития связан с увеличением диффузионной подвижности лития при повышении температуры в условиях существования корреляции между пространственным распределением литиевых вакансий и „электронных“ дырок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32355\_a, 04-03-96092-урал\_a) и интеграционного проекта УрО–СО РАН.

PACS: 71.30.+h, 75.50.Pp

## 1. Введение

Особый интерес к  $\text{LiCoO}_2$  как к высокоэффективному катодному материалу возник после того, как авторы [1] обнаружили, что из этого сложного оксида можно электрохимическим способом практически полностью и обратимо извлекать литий, получая  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ). Фазовые превращения, протекающие при химической экстракции лития из  $\text{LiCoO}_2$ , описаны в [2–5]. Обнаружено, что исходная гексагональная структура (hex1) сохраняется только до  $\text{Li}_{0.92}\text{CoO}_2$ ; при более глубоком извлечении лития появляется вторая (также гексагональная) фаза (hex2), а для составов начиная с  $\text{Li}_{0.79}\text{CoO}_2$  она становится единственной. Эти фазы различаются только отношением  $c/a$ , которое для второй фазы заметно больше. Описано также появление моноклинных искажений, связанных с упорядочением литиевых вакансий в  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  с  $x < 0.5$  [2]. Теоретическое исследование фазовой диаграммы  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , выполненное на основе *ab initio* расчетов полной энергии в приближении локальных плотностей [6,7], не выявило оснований для концентрационного перехода hex1 → hex2. Авторы указанных работ объяснили это невозможностью получения корректного результата в рамках примененного подхода, поскольку в нем не учтены электронные корреляции, и предположили, что именно они могут являться причиной сосуществования фаз, идентичных кристаллографически, но обладающих различной электронной структурой. В связи с этим изучение свойств, отражающих изменение особенностей электронной структуры  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  в широком интервале концентраций, представляется весьма актуальным. Кроме того, поскольку электрохимический процесс с участием соединений этого класса связан с изменением зарядового состояния переходного элемента, актуальным является и корректное определение степеней

окисления всех входящих в соединение элементов на разных стадиях процесса. Ситуация для данного класса соединений является нетривиальной: так, например, данные по рентгеновской абсорбции [8] свидетельствуют о том, что в  $\text{LiNiO}_2$  никель находится в состоянии  $\text{Ni}^{2+}$ , а кислород — в состоянии  $\text{O}^-$ . Полезную информацию способны предоставить методы, связанные с изучением магнитных свойств, особенно в совокупности с рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопией. Именно такой комплекс методик использован при выполнении настоящего исследования.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Нестехиометрические кобальтиты лития  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0.04 \leq x \leq 0.40$ ) были получены путем экстракции лития из  $\text{LiCoO}_2$  при комнатной температуре. Экстракция осуществлялась двумя способами: 1) пропусканием сухого газообразного хлора через суспензию исходного  $\text{LiCoO}_2$  в ацетонитриле [9]; 2) обработкой  $\text{LiCoO}_2$  в 0.7N растворе серной кислоты [10].

**Таблица 1.** Сведения о деинтеркалированных кобальтитах  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , использованных в работе

$x$	Окислитель	Время обработки, min	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0		–	2.8155(2)	14.039(1)
0.02	$\text{Cl}_2$	30	2.8186(4)	14.075(3)
0.04	$\text{H}_2\text{SO}_4$	20	2.8115(4)	14.118(2)
0.08	$\text{Cl}_2$	80	2.8116(4)	14.129(2)
0.09	$\text{H}_2\text{SO}_4$	40	2.8112(5)	14.122(5)
0.27	$\text{H}_2\text{SO}_4$	160	2.8112(6)	14.190(6)
0.32	$\text{H}_2\text{SO}_4$	220	2.8106(7)	14.247(6)
0.40	$\text{H}_2\text{SO}_4$	520	2.8039(7)	14.304(6)

Данные об исследуемых образцах и условиях их получения приведены в табл. 1. Однофазность всех полученных образцов контролировалась рентгенографически. Исследования были проведены на дифрактометре типа ДРОН с использованием графитового монохроматора на вторичном пучке  $\text{CuK}\alpha$ -излучения при скорости съемки  $0.03^\circ/\text{min}$ . Для определения периодов решетки применялась съемка с эталоном (Si). Содержание лития в образцах определялось атомно-адсорбционным методом с помощью спектрофотометра Perkin-Elmer 503.

Магнитная восприимчивость в температурном интервале 1.5–300 К измерялась SQUID-магнитометром MPMS-5XL (Quantum Design) в полях напряженностью до 50 кОе, а при температуре 77–1000 К — методом Фарадея в полях до 10 кОе.

Электропроводность метастабильных деинтеркалированных кобальтитов исследована в температурном интервале 77–300 К методом импедансной спектроскопии (анализатор частотных характеристик Solartron-1260, перекрытие частотного диапазона от 1 до  $1 \cdot 10^6$  Hz). Величина полного активного сопротивления определялась из анализа частотных зависимостей импеданса. Измерение проводилось на частоте 1000 Hz, при которой действительная часть импеданса образца  $Z' \approx \text{const}$ .

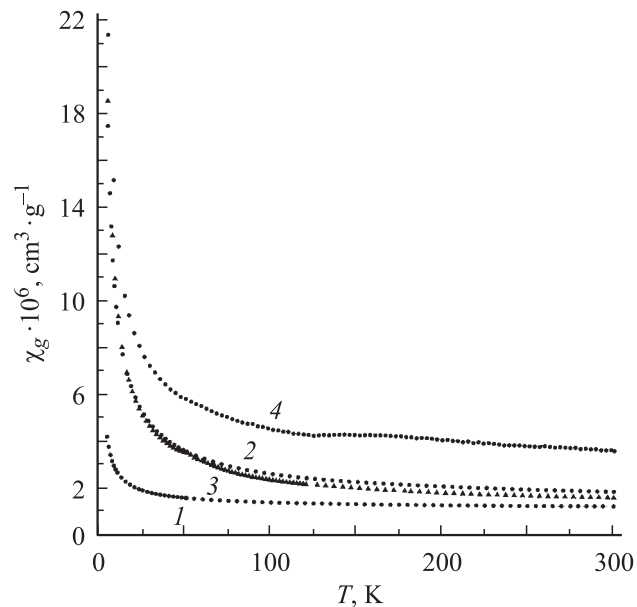
Рентгеновские  $\text{O}1s$ - и  $\text{Co}2p$ -спектры поглощения дефектных кобальтитов  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  получены на российско-германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин). Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы и  $\text{Co}3s$ -спектры получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI6500 ci Multitechnique System с использованием монохроматизированного  $\text{AlK}\alpha$ -излучения. Образцы в виде спрессованных таблеток были исследованы после излома в вакууме.

### 3. Результаты

3.1. Магнитная восприимчивость  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $x < 0.1$ ). Ионы трехвалентного кобальта, содержащегося в  $\text{LiCoO}_2$ , находятся в низкоспиновом состоянии [11], в котором  $t_{2g}$ -уровни полностью заняты, а  $e_g$ -уровни свободны:  $(t_{2g})^3(t_{2g})^3(e_g)^0$ . Экспериментально измеренная щель между этими состояниями составляет 2.7 eV [12]. Расчет из первых принципов [13,14] тоже показывает наличие щели, хотя и не столь большой. Отсутствие неспаренных  $d$ -электронов у ионов  $\text{Co}^{3+}$  обуславливает их нулевой магнитный момент.

**Таблица 2.** Параметры уравнения Кюри–Вейсса для  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $x < 0.1$ )

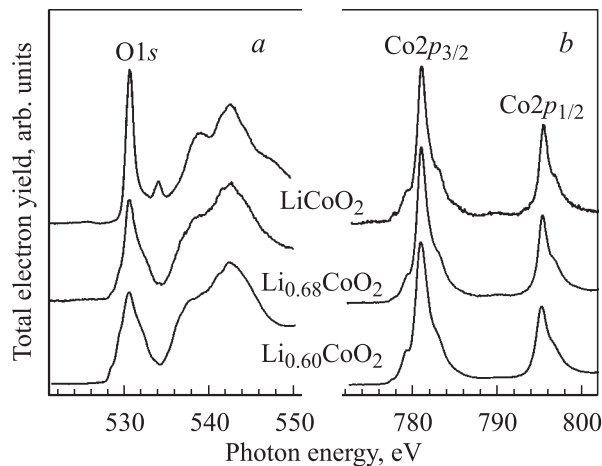
Состав	$A_0 \cdot 10^4$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$C \cdot 10^3$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Theta$ , К	$\mu = \sqrt{8C/x}$ , $\mu_B$
$\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$	1.09	1.80	-2.3	0.85
$\text{Li}_{0.92}\text{CoO}_2$	1.56	8.81	-1.8	0.94
$\text{Li}_{0.91}\text{CoO}_2$	1.28	9.32	-1.7	0.91



**Рис. 1.** Магнитная восприимчивость деинтеркалированных кобальтитов. 1 —  $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ , 2 —  $\text{Li}_{0.92}\text{CoO}_2$ , 3 —  $\text{Li}_{0.91}\text{CoO}_2$ , 4 —  $\text{Li}_{0.68}\text{CoO}_2$ .

В результате деинтеркаляции и нестехиометрических по литию кобальтатах наряду с вакансиями лития возникают дефекты и в подрешетке переходного металла. Их появление связано с процессом зарядовой компенсации при низкотемпературном окислении  $\text{LiCoO}_2$ , а концентрация пропорциональна количеству удаленного лития. Естественно предположить, что такими дефектами являются ионы  $\text{Co}^{4+}$ . По своей электронной структуре  $\text{Co}^{4+}$  эквивалентен иону  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ), и для него возможны три спиновых состояния:  $(t_{2g})^3(e_g)^2$ ,  $(t_{2g})^4(e_g)^1$  и  $(t_{2g})^5(e_g)^0$ . В любом из этих случаев у иона  $\text{Co}^{4+}$  имеются неспаренные электроны, и, следовательно, образовавшийся дефект является парамагнитным центром. Это делает метод магнитной восприимчивости эффективным инструментом для исследования свойств деинтеркалированных кобальтитов.

Рассмотрим магнитную восприимчивость составов с малым содержанием вакансий лития. Вид температурных зависимостей, показанных на рис. 1, служит очевидным свидетельством того, что в подрешетке кобальта присутствуют дефекты, являющиеся парамагнитными центрами. Анализ показал, что восприимчивость ( $\chi$ )  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $x < 0.1$ ; кривые 1–3) хорошо описывается законом Кюри–Вейсса:  $\chi = A_0 + C/(T - \Theta)$ , где  $A_0$  — температурно-независимая часть, включающая диамагнитную составляющую и парамагнетизм Ван Флека,  $C$  — константа Кюри,  $\Theta$  — константа Вейсса. В табл. 2 наряду с параметрами  $A_0$ ,  $C$  и  $\Theta$  приведены величины магнитных моментов  $\mu = \sqrt{8C/x}$ . Видно, что для всех составов моменты близки и составляют  $\sim 0.9 \mu_B$ . Близкие магнитные моменты приводятся и в [5]. Выясним, какому состоянию иона  $\text{Co}^{4+}$  это соответствует. В литературе высказываются различные мнения отно-



**Рис. 2.** Рентгеновские O1s- (a) и Co2p-спектры поглощения (b) кобальтитов LiCoO<sub>2</sub>, Li<sub>0.68</sub>CoO<sub>2</sub> и Li<sub>0.60</sub>CoO<sub>2</sub>.

сительно спинового состояния ионов Co<sup>4+</sup> в сложных оксидах. Так, данные, приведенные в [15,16], указывают на низкоспиновую конфигурацию Co<sup>4+</sup> в Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>. Аналогичные результаты были получены для систем La-Sr-Li-Co-O [17] и Ba-Sr-Co-O [18]. В то же время имеются работы, в которых утверждается, что ионы четырехвалентного кобальта находятся в высокоспиновом состоянии [19,20].

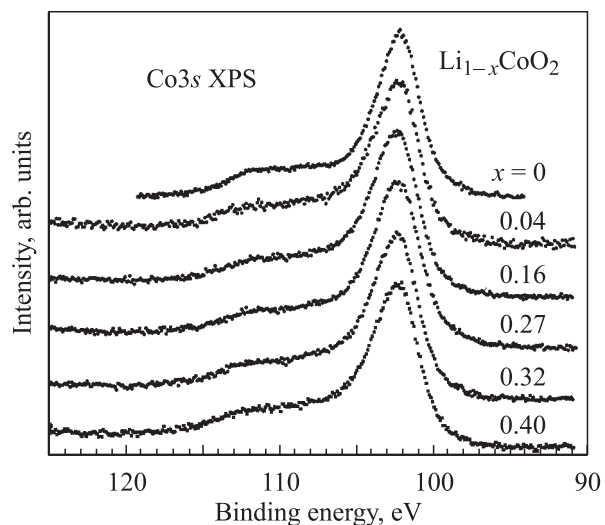
Чисто спиновые значения магнитных моментов для электронных конфигураций  $(t_{2g})^3(e_g)^2$ ,  $(t_{2g})^4(e_g)^1$  и  $(t_{2g})^5(e_g)^0$  составляют 5.92, 3.87 и 1.73  $\mu_B$  соответственно. Сравнивая эти величины с экспериментальными значениями магнитных моментов Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>, можно сделать вывод о том, что вариант низкоспинового состояния иона Co<sup>4+</sup> с  $S = 1/2$  в рассматриваемом случае более вероятен, поскольку для двух первых характерны большие значения магнитных моментов. Низкоспиновое состояние d<sup>5</sup>-иона довольно часто реализуется в сильном кристаллическом поле и характеризуется существенным спин-орбитальным взаимодействием [21]. Однако значения магнитных моментов Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> — как полученные в данной работе, так и приведенные в [5] — существенно отличаются от тех, которые можно было бы ожидать для ионов Co<sup>4+</sup> даже с одним неспаренным d-электроном ( $\mu^2 = 3\mu_B^2$ ). По-видимому, это обстоятельство связано с тем, что способ зарядовой компенсации при деинтеркаляции лития сложнее, чем обсужденный выше, и при излучении лития из LiCoO<sub>2</sub> не только изменяется электронное состояние кобальта (Co<sup>3+</sup> → Co<sup>4+</sup>), но и происходит частичное окисление ионов кислорода (O<sup>2-</sup> → O<sup>-</sup>). Подобные процессы зарядовой компенсации, приводящие к появлению дырки в кислородной полосе, наблюдаются, например, в ВТСП [22]. В таком случае парамагнитными центрами с низкими значениями магнитных моментов являются либо дефекты типа O<sub>o</sub><sup>•</sup>, либо какие-то комплексы, их содержащие.

3.2. Рентгеновские спектры поглощения Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>. Для анализа валентного состояния ионов

кобальта и кислорода воспользуемся рентгеновскими O1s- и Co2p-спектрами поглощения, представленными на рис. 2, a, b. Первый максимум рентгеновского O1s-спектра поглощения LiCoO<sub>2</sub> при 530.5 eV соответствует переходу 1s-электрона кислорода на гибридные состояния Co3d(e<sub>g</sub><sup>\*</sup>)-O2pσ-орбиталей. В спектрах рентгеновского O1s-поглощения деинтеркалированных кобальтинов наблюдаются дополнительные особенности ниже порога поглощения (отмечены стрелками), что указывает на увеличение плотности вакантных O2p-состояний. В то же время, как видно из рис. 2, b, Co2p-спектры поглощения дефектных кобальтитов практически не изменяются по сравнению со спектром исходного LiCoO<sub>2</sub>. Таким образом, можно сделать вывод, что зарядовая компенсация в дефектных кобальтитах Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> осуществляется за счет формирования дырок в O2p-состояниях, а электронная конфигурация ионов кобальта остается без изменения.

3.3. Рентгеновские Co3s-спектры фотоэмиссии Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>. Известно, что 3s-уровни в соединениях переходных металлов проявляют обменное расщепление, величина которого пропорциональна  $(2S + 1)$ , где S — локальный спин 2d-электронов в основном состоянии. Помимо процессов обменного взаимодействия важную роль играют эффекты зарядового переноса.

Для стехиометрического LiCoO<sub>2</sub> с низкоспиновой конфигурацией ионов Co<sup>3+</sup> ( $S = 0$ ) Co3s-спектры не расщепляются (рис. 3). Сателлитная структура в области энергий от 105 до 115 eV обусловлена электронными конфигурациями 3d<sup>6</sup>, 3d<sup>7</sup>L, d<sup>8</sup>L<sup>2</sup>, где L обозначает дырку в 2p-состояниях кислорода, возникшую в результате переноса электрона от кислорода к металлу. В нашей предыдущей работе [23] было показано, что кобальтиты лития с дефектами в кислородной подрешетке LiCoO<sub>2-δ</sub> характеризуются появлением дополнительных ионов Co<sup>3+</sup>, что сопровождается изменением в



**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные Co3s-спектры Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>.

Co3s-спектрах. Однако в случае кобальтитов с дефектами в литиевой подрешетке  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  формально четырехвалентные ионы кобальта не вызывают изменения в Co3s-спектрах, как это видно из рис. 3. Аналогичный эффект для легированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  наблюдался в работе [24], где легирование стронцием (которое должно приводить к появлению четырехвалентных ионов кобальта) не сопровождается изменением обменного расщепления в Mn3s-спектрах в концентрационной области  $0 \leq x \leq 0.3$ , что связано с сохранением электронной конфигурации  $\text{Mn}3d^4$  и формированием „электронных“ дырок O2p-характера ( $\underline{L}$ ). Таким образом, мы приходим к заключению, что в дефектных кобальтитах  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  конечное состояние трех- и четырехвалентных ионов кобальта имеет вид  $3d^6 + 3d^6\underline{L}$ . Отсутствие изменений в Co3s-спектрах свидетельствует также о низкоспиновом характере электронных конфигураций.

3.4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ . На рис. 4 показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы (XPS) и рентгеновские абсорбционные O1s-спектры (XAS) кобальтитов  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$  и  $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ . Спектры приведены в единой энергетической шкале — шкале энергий связи. Для построения в этой шкале рентгеновских абсорбционных спектров поглощения использованы данные для энергий связи электронов остовных O1s-уровней, полученных из рентгеновских фотоэлектронных спектров. Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы  $\text{LiCoO}_2$  и рентгеновские абсорбционные O1s-спектры разложены на составляющие — гауссианы.

В фотоэлектронном спектре  $\text{LiCoO}_2$  самый интенсивный пик A и, по всей видимости, особенность B обусловлены  $\text{Co}3d(t_{2g})$ -состояниями. В соответствии с расчетом Чижика [14] и данными наших предыдущих исследований электронной структуры и рентгеновских спектров валентной полосы  $\text{LiCoO}_2$  [23] особенность C сформирована  $t_{1u}$ -орбиталями, происходящими от O2p-состояний с небольшой примесью Co4p-состояний. Полоса D отображает гибридные  $\text{O}2p\text{-Co}3d(e_g)$ -состояния, а полоса E — гибридизацию Co4s- и 4p-состояний ( $a_{1g}$ - и  $t_{1u}$ -орбитали) с O2p-состояниями. Дефекты в литиевой подрешетке практически не изменяют интенсивности пика A; следовательно, во всех исследованных здесь кобальтитах сохраняется трехвалентное состояние ионов кобальта.

В спектре поглощения  $\text{LiCoO}_2$  максимум E отображает вакантные O2p-состояния, гибридные с  $\text{Co}3d(e_g)$ -состояниями. Расстояние между пиками A и G равно примерно 2.5 eV, что хорошо согласуется с величиной энергетической щели 2.7 eV, оцененной в работе [12]. В спектрах дефектных кобальтитов появляются дополнительные особенности  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$ , что отображает возникновение дополнительных вакантных состояний O2p-природы. Особенности  $G_1$  и  $G_2$  показаны на рис. 4 жирными линиями.

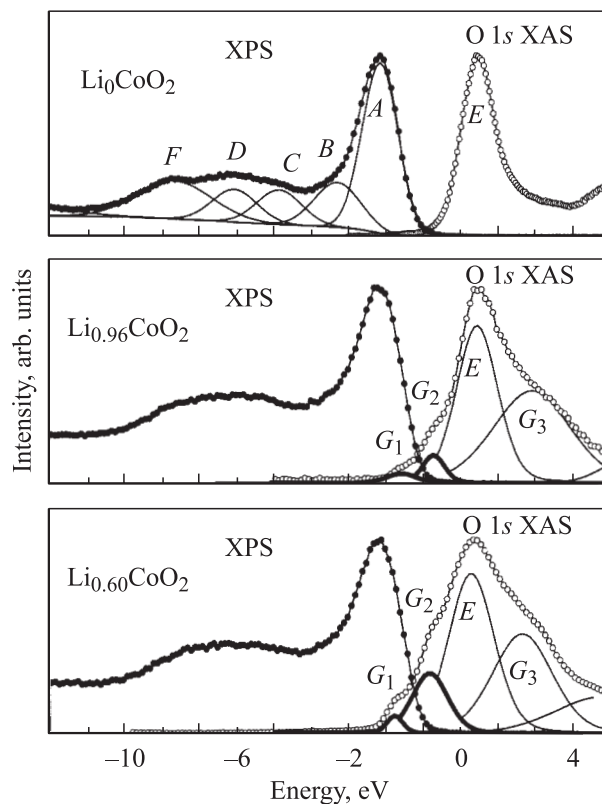


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы (XPS) и рентгеновские абсорбционные O1s-спектры (XAS) кобальтитов  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$  и  $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ . Спектры приведены в единой энергетической шкале. Для совмещения данные энергий связи электронов остовных O1s-уровней. Рентгеновский фотоэлектронный спектр  $\text{LiCoO}_2$  и рентгеновские абсорбционные спектры разложены на составляющие — гауссианы (показаны сплошными линиями).

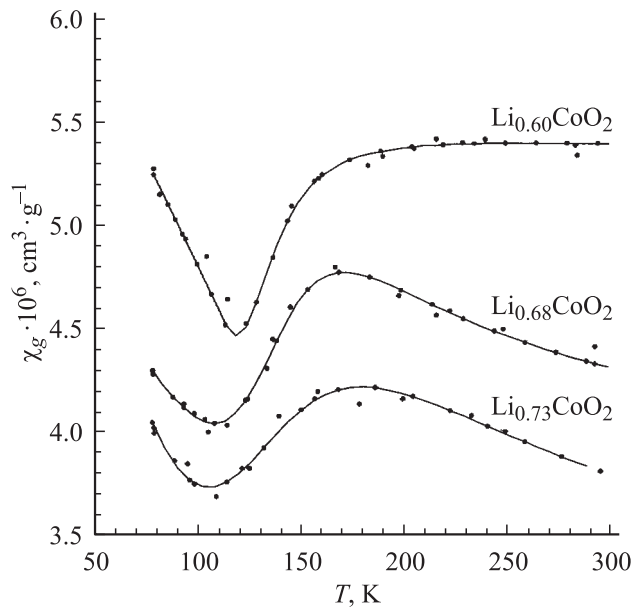
Для сильнодефектного кобальтита  $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$  наблюдается перекрытие занятых и вакантных состояний, что отражает металлический характер проводимости этого кобальтита. Согласно [20], металлический характер проводимости должен наблюдаться для  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  с  $x > 0.1$ . Однако перекрытие спектров поглощения и фотоэлектронных спектров фиксируется уже для  $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ , который должен быть полупроводником. Объяснить это можно, если предположить существование так называемого разделения фаз. Подобный эффект хорошо изучен в манганитах (см., например, [25]). Деинтеркаляция лития вызывает появление небольших металлических областей, окруженных полупроводниковой матрицей. Уменьшение концентрации лития ведет к перекрытию этих областей и как следствие к появлению металлических свойств в дефектных кобальтитах лития.

3.5. Магнитная восприимчивость  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $x > 0.25$ ). При более глубоком извлечении лития из  $\text{LiCoO}_2$  температурные зависимости магнитной восприимчивости существенно усложняются. Парамагнитное поведение, описываемое законом Кюри–Вейсса, которое характерно для богатых литием составов, наблюдается,

**Таблица 3.** Параметры, описывающие магнитную восприимчивость  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $x > 0.25$ ):  $T < 100$  К — закон Кюри–Вейсса ( $A_0$ ,  $C$ ,  $\Theta$ ,  $\mu$ );  $T > 150$  К —  $\chi_p = A - BT^2$  ( $A$ ,  $B$ ,  $m^*$ )

Состав	$A_0 \cdot 10^4$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$C \cdot 10^3$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Theta$ , К	$\mu = \sqrt{8C/x}$ , $\mu_B$	$A \cdot 10^4$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$B \cdot 10^{10}$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	$m^*$
$\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$	2.99	17.0	-1.9	0.71	0.9	11.4	$76m_e$
$\text{Li}_{0.68}\text{CoO}_2$	3.41	15.5	-2.1	0.63	1.1	11.1	$78m_e$
$\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$	5.73	19.2	-2.9	0.62	1.2	8.9	$73m_e$

но только при низких температурах (до  $\sim 100$  К). На рис. 1 в качестве примера показана политерма восприимчивости для  $\text{Li}_{0.68}\text{CoO}_2$  (кривая 4). Параметры, описывающие низкотемпературную часть восприимчивости  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $x > 0.25$ ), приведены в табл. 3. Так же как и для составов с  $x < 0.1$ , обнаружены anomalно низкие значения магнитных моментов, что указывает на неизменную природу парамагнитных центров во всей исследованной области концентраций. Как уже отмечалось, парамагнитными центрами в  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  являются обменно-связанные пары ( $\text{Co}^{3+\delta}-\text{O}^{2-\delta}$ ). Далее для удобства будем условно обозначать такой дефект, возникающий при деинтеркаляции, как  $\text{Co}^{4+}$ .



**Рис. 5.** Магнитная восприимчивость деинтеркалированных кобальтитов, принадлежащих области hex2.

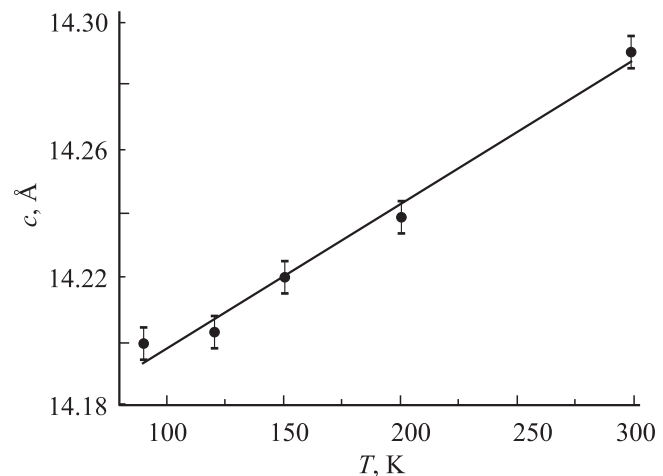
На политерме магнитной восприимчивости  $\text{Li}_{0.68}\text{CoO}_2$ , приведенной на рис. 1, наблюдается аномалия в виде небольшого наплыва при  $T > 150$  К. Более детально зависимости  $\chi(T)$  для составов, принадлежащих области hex2, представлены на рис. 5. Отличительной чертой приведенных зависимостей является резкое возрастание восприимчивости в температурном интервале 120–160 К, причем сколько-нибудь заметного температурного гистерезиса не обнаружено.

Можно рассмотреть несколько возможных причин, вызывающих скачок восприимчивости. Одна из них — переход ионов  $\text{Co}^{4+}$  в высокоспиновое состояние:  $(t_{2g})^5(e_g)^0 \rightarrow (t_{2g})^3(e_g)^2$ . При таком переходе магнитный момент, приходящийся на парамагнитный центр, увеличивается за счет роста числа неспаренных электронов. Однако величина скачка магнитной восприимчивости, вызванного спиновым переходом, которую можно оценить исходя из соотношения

$$\Delta\chi \sim N_A \mu_B^2 (\mu_{hs}^2 - \mu_{ls}^2) x / 3k \quad (1)$$

(где  $\mu_{hs}$  и  $\mu_{ls}$  — магнитные моменты, соответствующие высокоспиновому и низкоспиновому состояниям ионов  $\text{Co}^{4+}$ ), более чем на порядок превышает реально наблюдаемую. Кроме того, если бы высокоспиновое состояние  $\text{Co}^{4+}$  действительно реализовалось в  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , оно привело бы к расщеплению фотоэлектронных 3s-спектров и изменению 2p-абсорбционных спектров кобальта. Данные, приведенные на рис. 2, b и 3, указывают на отсутствие таких эффектов.

Чтобы убедиться в отсутствии связи обнаруженного эффекта со структурной перестройкой деинтеркалированного кобальтита, было проведено рентгенографическое исследование одного из составов ( $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ ) в интервале температур 80–300 К. Съемка велась на рентгеновском автодифрактометре STADI-P в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Было установлено, что в исследованном температурном



**Рис. 6.** Изменение параметра решетки  $c$   $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$  в зависимости от температуры.

интервале наблюдается сжатие решетки преимущественно вдоль оси  $c$  (рис. 6), но дифракционный спектр остается неизменным (характерным для гексагональной фазы кобальтита лития).

Скачкообразное изменение магнитной восприимчивости часто бывает одним из проявлений фазового перехода полупроводник–металл и отражает процесс делокализации электронов. Такие переходы описаны для ряда соединений переходных металлов [26]. В том случае, если это действительно так, магнитная восприимчивость  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  с  $x > 0.25$  в металлической фазе складывается из следующих составляющих:

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{V-V} + \chi_P + \chi_L, \quad (2)$$

где  $\chi_{\text{dia}}$  — диамагнетизм заполненных оболочек,  $\chi_{V-V}$  — ванфлексковский температурно-независимый парамагнетизм,  $\chi_P$  — паулиевский парамагнетизм электронного газа,  $\chi_L$  — диамагнетизм Ландау, который составляет 1/3 от  $\chi_P$  [27].

Для расчета паулиевской составляющей магнитной восприимчивости может быть использовано соотношение (3) [27]

$$\begin{aligned} \chi_P &= \frac{12m^*\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} n^{1/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\xi_0}\right)^2\right] \\ &= A - BT^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $m^*$  — эффективная масса электрона,  $h$  — постоянная Планка,  $n$  — концентрация электронов проводимости,  $\xi_0$  — энергия Ферми.

Результаты аппроксимации экспериментальных данных по магнитной восприимчивости  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  при  $T > 160$  К квадратичной зависимостью приведены в табл. 3. В экспериментальные значения восприимчивости при расчете были введены поправки, учитывающие диамагнитные и ванфлексковский вклады.

Полученные в результате расчеты значения эффективной массы  $\sim 75m_e$  отражают высокую плотность состояний вблизи уровня Ферми, с которой связаны, как отмечается в [20], такие важные функциональные параметры кобальтита, как слабая чувствительность потенциала катодного материала к содержанию лития и большая емкость. Кроме того, большие значения эффективной массы указывают на то, что электронная система  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  является сильно коррелированной, что характерно для объектов, в которых реализуется переход полупроводник–металл [26].

Для того чтобы убедиться в том, что наблюдаемая при  $T \sim 150$  К аномалия магнитных свойств  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  с  $x > 0.25$  действительно связана с изменением типа проводимости, было предпринято исследование электрических свойств деинтеркалированных кобальтитов лития.

3.6. Электропроводность  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ . Химическая деинтеркаляция кобальтита лития, представляющая по сути процесс окисления, как уже отмечалось, со-

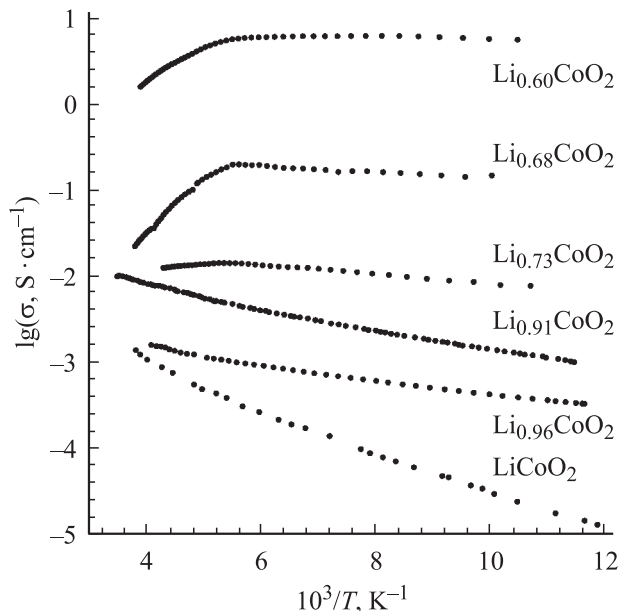


Рис. 7. Зависимости проводимости  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  от обратной температуры.

провождается появлением „электронных“ дырок. Таким образом, по мере уменьшения содержания лития в  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  проводимость кобальтита должна возрастать. На этот факт указывают измерения, проведенные как на объемных образцах [28], так и на пленках [29]. Более того, при достаточно большой концентрации вакансий лития, а значит, и „электронных“ дырок проводимость приобретает металлический характер [20,30]. На то, что для кобальтитов с определенным содержанием лития существует температурная область, в которой происходит смена типа проводимости, указывают только результаты работы [31], авторы которой обнаружили (хотя и никак не прокомментировали) излом на температурной зависимости электропроводности  $\text{Li}_{0.7}\text{CoO}_2$  при  $\sim 160$  К — температуре, очень близкой к той, при которой происходит скачкообразное изменение магнитной восприимчивости (рис. 5). Температурные зависимости электропроводности, которые приводятся авторами других работ, являются монотонными [20,30]. Следует отметить, что изучение электрических свойств  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , полученных как с помощью химической, так и с помощью электрохимической деинтеркаляции, осложнено метастабильностью объектов, которая делает невозможным получение высокоплотных образцов путем отжига при повышенных температурах. Это обстоятельство, по-видимому, и является причиной принципиального расхождения результатов исследований электрических свойств, выполненных разными исследовательскими группами. В данной работе для устранения влияния контактных эффектов, неизбежных в пористых объектах, все измерения проводились на переменном токе, что является принципиальным отличием от измерений, результаты которых описаны в литературе.

Полученные температурные зависимости проводимости показаны на рис. 7. Результаты настоящей работы, так же как и литературные данные, однозначно свидетельствуют о существовании принципиальных различий в поведении бедных и богатых по литию кобальтитов. Проводимость составов, примыкающих к стехиометрической границе  $\text{LiCoO}_2$ , является термически активируемой и возрастает при повышении температуры. При этом с увеличением глубины деинтеркаляции кобальтита заметно уменьшается величина энергии активации, а уровень проводимости повышается. Вид температурных зависимостей проводимости, полученных в нашем исследовании, указывает на то, что металлическую проводимость кобальтита с пониженным содержанием лития приобретают только при температурах выше  $\sim 160$  К. Этот факт подтверждает предположение о существовании перехода полупроводник–металл, сделанное при рассмотрении результатов измерения магнитной восприимчивости.

#### 4. Обсуждение результатов

Металлический характер связи в слоистом кобальтите лития возможен благодаря прямому перекрытию  $t_{2g}$ -орбиталей, принадлежащих ионами кобальта, которые занимают центральные позиции в кислородных октаэдрах, сопряженных ребрами. При этом у ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в низкоспиновом состоянии, все  $t_{2g}$ -орбитали заполнены, и электронная делокализация связана только с ионами  $\text{Co}^{4+}(t_{2g}^5)$ , обеспечивающими электронейтральность при экстракции лития. В  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  с высоким содержанием лития ( $x < 0.1$ ) концентрация ионов  $\text{Co}^{4+}$ , а следовательно, и „электронных“ дырок слишком мала для того, чтобы произошла делокализация электронов. В связи с этим такие составы, как это видно из рис. 7, характеризуются полупроводниковой проводимостью. При более глубокой деинтеркаляции, когда концентрация  $\text{Co}^{4+}$  становится достаточной для того, чтобы был превышен порог перколяции, происходит делокализация носителей заряда и проводимость приобретает металлический характер. Однако, как показывают приведенные на рис. 7 зависимости, требуется не только определенная концентрация дырок, но и дополнительная энергия.

Существует ряд обстоятельств, с которыми может быть связан переход полупроводник–металл. Это могут быть особенности зонной и кристаллической структуры, корреляционные внутриатомные и межатомные эффекты. Детальное рассмотрение многообразных аспектов этого явления проведено Моттом [9]. Можно предположить, что в рассматриваемом случае мы имеем дело с так называемым андерсоновским переходом [32]. Суть этого перехода состоит в том, что в некоторых случайных полях может наблюдаться локализация одноэлектронных функций, если случайная компонента достаточно велика. Следствием локализации волновых

функций является невозможность движения электронов при  $T = 0$ . Когда температура повышается, возникает проводимость, связанная с термически активированными перескоками. Для нас существенно, что в роли случайного потенциала, как это было показано Кикучи [33] и Моттом [34], может выступать и неупорядоченное размещение центров (в нашем случае комплексов  $V_{\text{Li}}\text{O}^{2-\delta}\text{Co}^{3+\delta}$ ). Есть основания полагать, что „электронные“ дырки, образующиеся в процессе химической деинтеркаляции кобальтита, локализируются вблизи вакансий ( $V_{\text{Li}}$ ). Это соответствует требованиям сохранения локальной электронейтральности. Таким образом, должна существовать корреляция между пространственным распределением литиевых вакансий и электронных „дырок“. При низких температурах это распределение полностью заморожено, при повышении температуры, когда становятся возможными термические флуктуации, происходит выравнивание потенциала. Изменение условий экранирования стимулирует переход системы в металлическое состояние.

Для подтверждения реалистичности предложенной интерпретации обнаруженного перехода необходимы данные, указывающие на то, что при  $T \sim 160$  К в  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $x > 0.25$ ) подвижность литиевых вакансий (или, что одно и то же, ионов лития) действительно увеличивается. Такое подтверждение было получено при исследовании спектров ЯМР  $^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , результаты которого приведены в [35]. Установлено, что для составов с  $0.16 \leq x \leq 0.40$  при  $T \sim 150\text{--}200$  К наблюдается резкое сужение резонансной линии, которое свидетельствует об увеличении диффузионной подвижности ионов лития. Аналогичное диффузионное сужение сигнала ЯМР  $^7\text{Li}$  обнаружено ранее при  $T \sim 430$  К у кобальтита лития практически стехиометрического состава [36]. Различие температур связано с тем, что вакантных позиций в подрешетке лития стехиометрического  $\text{LiCoO}_2$  очень мало. Кроме того, следует указать на то, что усиление диффузии в стехиометрическом  $\text{LiCoO}_2$  не сопровождается никакими аномальными изменениями магнитных или электрических характеристик, поскольку концентрация как парамагнитных центров, так и носителей заряда определяется отклонением отношения  $\text{Li}/\text{Co}$  от единицы.

#### 5. Заключение

Совместное рассмотрение результатов, полученных методом магнитной восприимчивости, и рентгеновских фотоэлектронных и абсорбционных спектров дефектных кобальтитов лития позволило установить, что зарядовая компенсация, сопровождающая процесс химической деинтеркаляции кобальтита, вызывает генерацию „электронных“ дырок в кислородной полосе. Магнитные свойства  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  определяются обменно-связанными парами ( $\text{Co}^{3+\delta}\text{O}^{2-\delta}$ ), характеризующимися магнитным моментом  $\sim 0.9 \mu_B$ .

В дефектных кобальтитах  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  с  $x > 0.24$  при температуре  $T \sim 160$  К обнаружен переход полупроводник–металл, сопровождающийся скачкообразным изменением магнитной восприимчивости. Высказано предположение, что переход связан с увеличением диффузионной подвижности лития при повышении температуры.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Оснабрюкского университета (Германия) К. Кюпперу и М. Нойманну за помощь в проведении фотоэлектронных исследований.

## Список литературы

- [1] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough. *Mater. Res. Bull.* **15**, 6, 783 (1980).
- [2] J.N. Reimers, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 8, 2091 (1992).
- [3] T. Ohzuku, A. Ueda. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 11, 2972 (1994).
- [4] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3, 1114 (1996).
- [5] N. Imanishi, M. Fujiyoshi, Y. Takeda, O. Yamamoto, M. Tabuchi. *Solid State Ion.* **118**, 1–2, 121 (1999).
- [6] A. Van der Ven, M.K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **58**, 6, 2975 (1998).
- [7] A. Van der Ven, M.K. Aydinol, G. Ceder. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 6, 2149 (1998).
- [8] P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, H. Verweij. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2–9, 221 (1989).
- [9] Д.Г. Келлерман, В.В. Карелина, Я.Н. Блиновсков, А.И. Гусев. *ЖНХ* **47**, 6, 984 (2002).
- [10] Y. Shao-Horn, S.A. Hackney, S.C. Johnson, A.J. Kahaian, M.M. Thackeray. *J. Solid State Chem.* **140**, 1, 116 (1998).
- [11] M. Oku. *J. Solid State Chem.* **23**, 1–2, 177 (1978).
- [12] J. van Elp, J.L. Wielan, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. de Groot, T.S. Turner. *Phys. Rev. B* **44**, 12, 6090 (1991).
- [13] M.K. Aydinol, A.F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, J. Joannopoulos. *Phys. Rev. B* **56**, 3, 1354 (1997).
- [14] M.T. Czyzyk, R. Potze, J.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **46**, 7, 3729 (1992).
- [15] E. Zhecheva, R. Stoyanova. *J. Solid State Chem.* **109**, 1, 47 (1994).
- [16] C. Julien. *Solid State Ion.* **157**, 1–4, 57 (2003).
- [17] S.A. Warda, W. Massa, D. Reinen, Z.W. Hu, G. Kaindl, F.M.F. de Groot. *J. Solid State Chem.* **146**, 1, 79 (1999).
- [18] K. Yamaura, H.W. Zandbergen, K. Abe, R.J. Kava. *J. Solid State Chem.* **146**, 1, 96 (1999).
- [19] D. Carlier, M. Menetrier, C. Delmas. *J. Mater. Chem.* **11**, 2, 594 (2001).
- [20] J. Molenda, A. Stoklosa, T. Bak. *Solid State Ion.* **36**, 1–2, 53 (1989).
- [21] Р. Карлин. *Магнетохимия*. Мир, М. (1989). 399 с.
- [22] N. Nucker, J. Fink, J.C. Fuggle, P.J. Durham, W.M. Temmerman. *Phys. Rev. B* **37**, 10, 5158 (1988).
- [23] В.Р. Галахов, В.В. Карелина, Д.Г. Келлерман, В.С. Горшков, Н.А. Овечкина, М. Нойманн. *ФТТ* **44**, 2, 257 (2002).
- [24] V.R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, N.I. Lobachevskaya, Ya.M. Mukovskii, J. Mitchell, D.L. Ederer. *Phys. Rev. B* **65**, 11, 113 102 (2002).
- [25] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. Del Moral, Z. Arnold. *Nature* **386**, 6622, 256 (1997).
- [26] Н.Ф. Мотт. *Переходы металл–изолятор*. Наука, М. (1979). 342 с.
- [27] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [28] E. Pichta, M. Solomon, S. Slane, M. Uchiyama, D. Chua, W.B. Ebner, H.W. Lin. *J. Power Sources* **21**, 1, 25 (1987).
- [29] M. Shibuya, T. Nishina, T. Matsue, I. Uchida. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 10, 3157 (1996).
- [30] S. Lvasseur, M. Menterier, E. Suard, C. Delmas. *Solid State Ion.* **128**, 1–4, 11 (2000).
- [31] M. Menetrier, I. Saaddoune, S. Lvasseur, C. Delmas. *J. Mater. Chem.* **9**, 5, 1135 (1999).
- [32] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **109**, 5, 1492 (1958).
- [33] M.J. Kikuchi. *J. Phys. Soc. Jap.* **33**, 304 (1972).
- [34] N.F. Mott. *Phil. Mag.* **26**, 1015 (1972).
- [35] Д.Г. Келлерман, Н.А. Журавлев, А.С. Семенова, Т.А. Денисова, Р.Н. Плетнев. Тез. докл. Всерос. конф. „Химия твердого тела и функциональные материалы-2004“. Екатеринбург (2004). С. 185.
- [36] K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi, T. Kanashiro. *Solid State Ion.* **135**, 1–4, 143 (2000).