

Электронная структура, рентгеновские спектры и магнитные свойства нестехиометрических оксидов $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ и Na_xCoO_2

© В.Р. Галахов, В.В. Карелина*, Д.Г. Келлерман*, В.С. Горшков*, Н.А. Овечкина, М. Нойманн**

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

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

** Оснабрюкский университет,
Д-49069 Оснабрюк, Германия

E-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2001 г.)

Исследованы магнитная восприимчивость, рентгеновские фотоэлектронные и рентгеновские эмиссионные спектры нестехиометрических оксидов $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ и Na_xCoO_2 . Проведен анализ структуры валентной полосы LiCoO_2 . На основании измерения $OK\alpha$ -спектров эмиссии определена концентрация дырок в $2p$ -полосе кислорода LiNiO_2 и LiCoO_2 . Измерениями $Co\ 2p$ - и $Co\ 3s$ -фотоэлектронных спектров показано, что ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии $S = 0$. В восстановленных оксидах $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ дефицит кислорода обуславливает формирование двухвалентных ионов кобальта. Дефицит щелочного металла в Na_xCoO_2 приводит к образованию дырок в кислородной $2p$ -полосе, не изменяя электронной конфигурации d^6 основного состояния ионов кобальта.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-03-32503 и 00-15-96575).

Сложный оксид LiCoO_2 обладает слоистой структурой, в которой ионы Li и Co упорядочены в чередующихся плоскостях (111). Наличие плоскостей, занятых исключительно ионами лития, обеспечивает возможность полной деинтеркаляции щелочного металла и тем самым применимость данного соединения в качестве катодного материала в химических источниках тока. Основное состояние Co^{3+} -ионов может быть записано в виде $t_{2g}^3 e_g^0$, их немагнитный характер установлен Бонгерсом [1]. Согласно оценкам Ван Эппа [2], оксид LiCoO_2 — изолятор с величиной запрещенной щели $2.7 \pm 0.3\text{ eV}$.

Фотоэлектронные исследования валентной полосы стехиометрического оксида LiCoO_2 были проведены в работах [2–4]. В [5] выполнены измерения рентгеновских $O\ 1s$ -спектров поглощения, а в работе [4] для стехиометрического оксида LiCoO_2 наряду с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами измерены рентгеновские эмиссионные $OK\alpha$ - и $Co\ La$ -спектры.

Расчет зонной структуры LiCoO_2 выполнен в работе [6]. Проведенные в [2,3] исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров внутренних $Co\ 2p$ -уровней LiCoO_2 привели к различным выводам. Согласно исследованиям [2], LiCoO_2 является изолятором зарядового переноса с энергией, необходимой для переноса заряда от иона кислорода к иону металла, $\Delta = 4.0\text{ eV}$, а основное состояние является сильно ковалентным с 47% конфигурации d^6 , 44% конфигурации $d^7\bar{L}$ и 9% конфигурации $d^8\bar{L}^2$. Здесь \bar{L} обозначает дырку в $2p$ -оболочке кислорода в результате переноса электрона от иона кислорода к иону кобальта, а \bar{L}^2 соответствует двум дыркам в оболочке кислорода.

Противоположный вывод был сделан в работе [3]. Кемп и Кокс [3] получили энергию переноса заряда

$\Delta = -0.5\text{ eV}$. Из этого следует, что LiCoO_2 относится к классу изоляторов с отрицательной энергией переноса заряда, как и LiNiO_2 , NaCuO_2 , SrFeO_3 [7].

В оксидах с дефицитом щелочного металла Li_xCoO_2 , Na_xCoO_2 ($x < 1$) для соблюдения электронейтральности необходимо наличие, наряду с ионами Co^{3+} , четырехвалентных ионов Co^{4+} . В работе [8] на основании измерения рентгеновских $Co\ 2p$ - и $O\ 1s$ -спектров поглощения деинтеркалированных образцов Li_xCoO_2 ($x = 1, 0.69, 0.57, 0.46$) было показано, что зарядовая компенсация осуществляется за счет дырок в $O\ 2p$ -полосе кислорода, а не за счет образования четырехвалентного кобальта. Согласно [8], структура $Co\ 2p$ -спектров поглощения в деинтеркалированных оксидах соответствует рассчитанному мультиплету Co^{3+} -иона в низкоспиновом состоянии, а в $O\ 1s$ -спектре найден "предпик" вблизи дна полосы проводимости, указывающий на образование допирующих дырок в $2p$ -полосе кислорода.

В настоящей работе представлены новые данные по исследованию магнитных свойств и электронной структуры как стехиометрического LiCoO_2 , так и нестехиометрических соединений $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ и Na_xCoO_2 . Будет показано, как обработка образцов LiCoO_2 в среде с различным парциальным давлением кислорода приводит к формированию ионов Co^{2+} .

1. Особенности эксперимента

Однофазный и гомогенный LiCoO_2 были получены спеканием смеси Co_3O_4 и Li_2CO_3 на воздухе при температуре 850°C в течение 25 часов с последующим

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки образцов системы $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ в зависимости от условий синтеза

Образец/давление кислорода	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
LiCoO_2 (синтез в кислороде)	2.8103 ± 0.0002	14.027 ± 0.004
$\text{LiCoO}_{2-\delta}$ ($\lg p_{\text{O}_2} = -1.85$)	2.8147 ± 0.0002	14.039 ± 0.005
$\lg p_{\text{O}_2} = -2.85$	2.8153 ± 0.0002	14.047 ± 0.005
$\lg p_{\text{O}_2} = -3.1$	2.8159 ± 0.0002	14.049 ± 0.005
Na_xCoO_2	2.833 ± 0.001	10.88 ± 0.01

медленным охлаждением. Синтезированный таким образом LiCoO_2 был дополнительно отожжен в различных атмосферах: в кислороде и в атмосфере гелия с фиксированными парциальными давлениями кислорода ($\lg p_{\text{O}_2} = -1.85, -2.85, -3.1$). Температура всех отжигов составляла 750°C . Рентгенофазовый анализ показал, что после указанной обработки все образцы сохраняют кристаллическую структуру LiCoO_2 . Зависимость параметров решетки от парциального давления кислорода приведена в табл. 1. Следует отметить, что при отжиге при более высоких температурах и более низких парциальных давлениях кислорода LiCoO_2 становится неустойчивым и распадается с образованием CoO или Co_3O_4 .

Оксид Na_xCoO_2 был синтезирован твердофазным методом из оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и оксида кобальта Co_3O_4 . Отжиги проводили в токе кислорода при температуре 850°C в течение 150 часов с промежуточными перетираньями смеси для гомогенизации образца. По данным рентгенофазового анализа полученное соединение изоструктурно $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$.

Магнитную восприимчивость в температурном интервале $300\text{--}1000\text{ K}$ измеряли методом Фарадея в полях до 10 kOe , а при температурах $4\text{--}300\text{ K}$ — с помощью магнетометра Quantum Design SQUID при 1000 Oe .

Рентгеновские фотоэлектронные спектры измерены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5600 ci Multitechnique System с использованием монохроматизированного $\text{Al K}\alpha$ -излучения. Образцы в виде спрессованных таблеток исследовали после разлома в высоком вакууме. Спектрометр калибровали по $\text{Au } 4f$ -линии (энергия связи 84.0 eV). Энергетическое разрешение спектрометра, оцененное по спектру валентной полосы фольги золота, составляло $0.35\text{--}0.40\text{ eV}$. Учет зарядки образца и вызванный этим сдвиг линий в сторону больших энергий связи проводили по $\text{C } 1s$ -линии, энергию которой принимали равной 285.0 eV .

Рентгеновские эмиссионные $\text{Co L}\alpha$ - и $\text{O K}\alpha$ -спектры измерены на рентгеновском спектрометре РСМ-500 при электронном возбуждении. $\text{Co L}\alpha$ -спектры получены во втором порядке отражения; аппаратное уширение составляло примерно 0.8 eV . $\text{O K}\alpha$ -спектры измерены в первом порядке отражения с величиной аппаратного уширения примерно 1 eV . Погрешность в определении энергетического положения максимумов спектров составляла $\pm 0.2\text{ eV}$. Для калибровки $\text{O K}\alpha$ -спектров ис-

пользовалась $\text{V L}\alpha$ -линия металлического ванадия (энергия 511.3 eV [9]). Калибровку $\text{Co L}\alpha$ -линий проводили по $\text{Ni L}\alpha$, η - и $\text{Ni L}\alpha$ -линиям (энергии максимумов соответственно $742.7, 762$ и 851.5 eV [9]).

2. Результаты

2.1. Магнитные свойства $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ и Na_xCoO_2 . Было установлено, что отжиг LiCoO_2 при пониженных парциальных давлениях кислорода приводит к возникновению кислородной нестехиометрии. Нестехиометричность объектов с очевидностью проявляется в данных по магнитной восприимчивости. Магнитная восприимчивость стехиометрического LiCoO_2 является температурно-независимой величиной в силу того, что трехвалентный кобальт Co^{3+} находится в низкоспиновом состоянии $t_{2g}^3 t_{2g}^3 e_g^0$ и, следовательно, магнитный момент на нем равен нулю. Наличие кислородных дефектов в LiCoO_2 и связанных с ними парамагнитных центров, которыми являются ионы Co^{2+} [10], должно приводить к возрастанию магнитной восприимчивости и к появлению зависимости ее от температуры. Из данных рис. 1 видно, что магнитная восприимчивость стехиометрического LiCoO_2 , измеренная в атмосфере кислорода (кривая 1), практически не зависит от температуры до $T \sim 750\text{ K}$.

В то же время, восприимчивость дефектного $\text{LiCoO}_{2-\delta}$, синтезированного при пониженных парциальных давлениях кислорода, измеренная в условиях, близких к условиям синтеза, от температуры зависит явным образом (кривая 2 на рис. 1) и в температурном интерва-

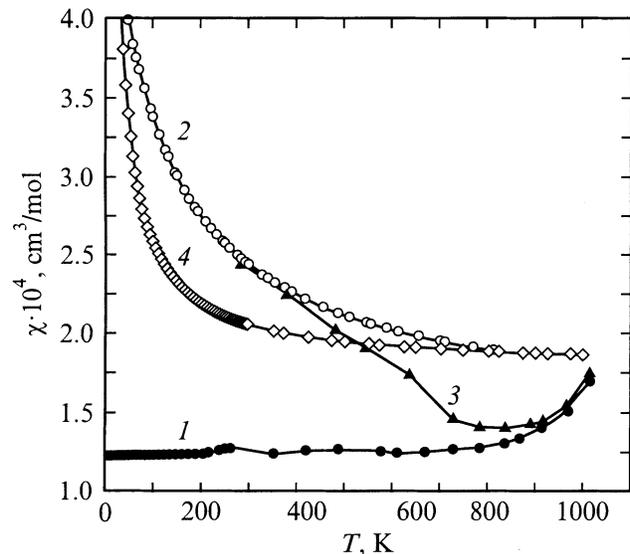


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости LiCoO_2 , полученного при различных давлениях кислорода: 1 — LiCoO_2 , отожженный в кислороде, 2 — отжиг при $\lg p_{\text{O}_2} = -3.1$ и измерения в вакууме, 3 — отжиг при $\lg p_{\text{O}_2} = -3.1$ и измерения в кислороде, 4 — температурная зависимость магнитной восприимчивости Na_xCoO_2 .

ле 4–500 К может быть описана законом Кюри–Вейсса

$$\chi = \chi_0 + C/(T + \Theta), \quad (1)$$

где χ_0 — температурно-независимая часть, включающая в себя диамагнетизм и парамагнетизм Ван Флека, C — константа Кюри, а Θ — константа Вейсса. В случае $\text{LiCoO}_{2-\delta}$, полученного отжигом при $\lg p_{\text{O}_2} = -3.1$, $\chi_0 = 0.000145 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $C = 0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$, $\Theta = -106.3 \text{ K}$, что соответствует содержанию приблизительно 2% ионов Co^{2+} , или 1% вакантных позиций кислорода. Полученный результат не противоречит данным термогравиметрии, если предположить, что ионы Co^{2+} находятся в высокоспиновом состоянии $S = 3/2$. Предположение о низкоспиновом состоянии примесных ионов Co^{2+} ($S = 1/2$) привело бы к неоправданно большим значениям концентрации двухвалентного кобальта.

Измерение восприимчивости нестехиометрического образца в атмосфере кислорода (кривая 3) показало, что в температурном интервале 300–750 К происходит уменьшение дефектности, что выражается в резком понижении восприимчивости. Обращает на себя внимание поразительно низкая температура, при которой становится возможен кислородный обмен с газовой фазой, приводящий к окислению нестехиометрического образца.

Магнитная восприимчивость Na_xCoO_2 , представленная на рис. 1, хорошо описывается законом Кюри–Вейсса с параметрами $\chi_0 = 1.78 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ и $\Theta = -0.36 \text{ K}$. Величина эффективного магнитного момента, приходящегося на ион кобальта, очень мала и составляет $0.26 \mu_B$. Возникает вопрос о природе парамагнитных центров. Можно предположить, что в Na_xCoO_2 , как и в LiCoO_2 , кристаллическое поле также стабилизирует низкоспиновое состояние Co^{3+} . В противном случае следовало бы ожидать существенно больших значений магнитного момента, приходящегося на ион кобальта.

Исходя из принципа электронейтральности, химическую формулу Na_xCoO_2 следует записать следующим образом: $\text{Na}_x^{1+}\text{Co}_{1-x}^{4+}\text{Co}_x^{3+}\text{O}_2^{2-}$. В таком случае экспериментально наблюдаемые парамагнитные центры тем или иным способом формально можно приписать наличию ионов Co^{4+} . С учетом стехиометрического коэффициента магнитный момент, приходящийся на такой центр,

$$\mu(\text{Co}^{4+}) = \frac{\mu(\text{Co})}{\sqrt{1-x}} = 0.48\mu_B. \quad (2)$$

Можно предположить и другой вариант: парамагнитными центрами являются не ионы Co^{4+} , а эквивалентное количество обменно-связанных пар $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{1-}$, а магнитный момент $0.48 \mu_B$ приходится именно на такую пару. Подобная ситуация описана для $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ в работе [11].

2.2. Рентгеновские фотоэлектронные и эмиссионные спектры валентной полосы LiCoO_2 . Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы и рентгеновские эмиссионные $\text{O K}\alpha$ - и $\text{Co L}\alpha$ -спектры LiCoO_2 показаны на рис. 2. Рентгеновские эмиссионные

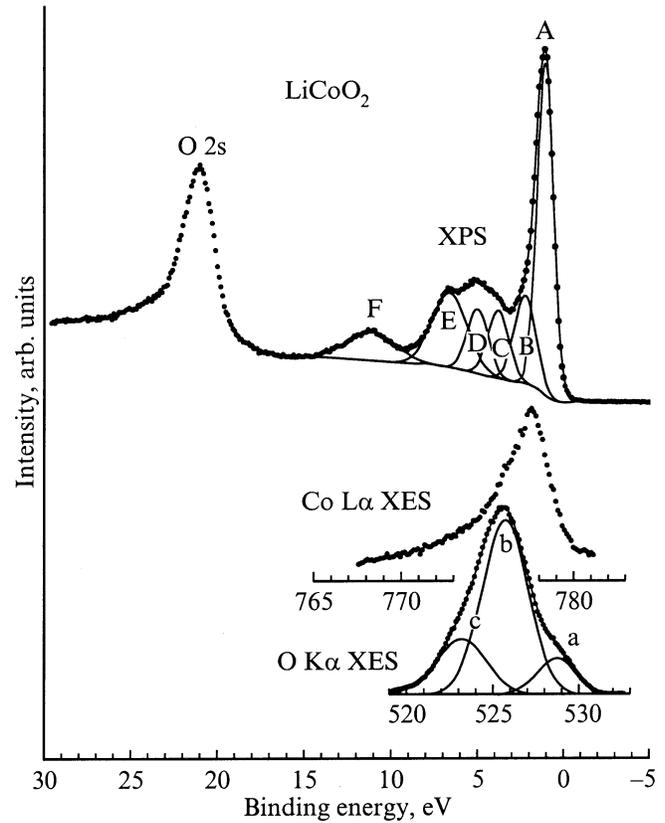


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы и рентгеновские эмиссионные $\text{O K}\alpha$ - и $\text{Co L}\alpha$ -спектры LiCoO_2 . Рентгеновские эмиссионные спектры сведены в единую энергетическую шкалу на основании энергий связи электронов внутренних уровней.

спектры приведены в единую энергетическую шкалу на основании энергий связи электронов внутренних $\text{O } 1s$ - и $\text{Co } 2p_{3/2}$ -уровней. Для удобства сравнения рентгеновский фотоэлектронный и рентгеновский $\text{O K}\alpha$ -эмиссионный спектры разложены на составляющие — гауссианы. В фотоэлектронном спектре выделен фон, обусловленный рассеянием вторичных электронов, аппроксимированный по методу Ширли.

Вблизи уровня Ферми сконцентрированы $\text{Co } 3d$ -состояния, что следует из энергетического совпадения максимума (A) и составляющей (B) рентгеновского фотоэлектронного с максимумом рентгеновского эмиссионного $\text{Co L}\alpha$ -спектра. Главный вклад в формирование фотоэлектронного спектра при энергии возбуждения 1486.7 eV вносят $\text{Co } 3d$ -состояния. Пик с энергией связи 21.6 eV характеризует $\text{O } 2s$ -состояния. В области энергий связи от 0 до 10 eV сосредоточены $\text{O } 2p$ -состояния с максимумом распределения при 5 eV , как определено из положения $\text{O K}\alpha$ -эмиссионного спектра (энергия максимума в шкале энергий фотонов — 525.2 eV). $\text{Co } 3d$ - и $\text{O } 2p$ -состояния занимают один и тот же энергетический интервал, что указывает на их сильную гибридизацию.

Чтобы провести анализ особенностей спектров, воспользуемся результатами расчета плотности состояний LiCoO_2 , выполненного в приближении функционала плотности Чижиком и др. [6]. Если сопоставить экспериментальные спектры с расчетами, будет видно, что самому интенсивному максимуму (A) и особенности (B) соответствуют t_{2g} -орбитали. В упрощенной схеме молекулярных орбиталей для октаэдрического поля, когда рассматриваются только p -орбитали лиганда и d -орбитали металла, t_{2g} -уровень остается несвязывающим. Но если принять во внимание наличие двух других состояний кислорода и состояний лития, возникает вклад от t_{2g} -орбиталей в химическую связь с существенной степенью ковалентности [6]. Особенностью фотоэлектронного спектра (C) в соответствии с расчетом [6] определяется орбиталями t_{1u} , которые сформированы главным образом из $2p$ -состояниями (см. соответствие с максимумом O $K\alpha$ -спектра (b)) с небольшой примесью Co $4p$ -состояний. Следующая по порядку полоса (D) образована гибридами состояний O $2p$ -Co $3d$ (e_g) состояниями. И наконец, полоса (E) отображает гибридизацию Co $4s$, p -состояний (орбитали a_{1g} и t_{1u}) с O $2p$ -состояниями. Как видно из рис. 2, особенности (D) и (E) находят отображение в O $K\alpha$ -спектре — плечо (c), которое не расщепляется, по-видимому, из-за недостаточного разрешения рентгеновского эмиссионного спектра.

Сателлит (F) при 11.5 eV не может быть объяснен на основе зонных расчетов, поскольку он возникает из-за присутствия плохо экранированной Co $3d$ -дырки ($3d^5$ -конечные состояния). Воспроизвести этот сателлит можно с помощью многоконфигурационных кластерных расчетов [2,3].

Таким образом, особенности фотоэлектронного спектра (A)–(E) связаны с состояниями, где дырка, возникшая в результате фотоэмиссии, экранирована за счет переноса электрона из $2p$ -полосы кислорода — $3d^6L$ -конфигурация конечного состояния, а сателлит (F) характеризуется $3d^5$ -конфигурацией.

2.3. Концентрация дырок в $2p$ -полосе кислорода LiCoO_2 . Оксиды LiCoO_2 и LiNiO_2 являются структурными аналогами. Однако если в LiCoO_2 ионы $3d$ -металла трехвалентны, то в LiNiO_2 для ионов Ni сохраняется электронная конфигурация основного состояния $3d^8$, соответствующая дыркам в $2p$ -полосе кислорода. Экспериментально это было показано в работе [11] на основании O $1s$ -спектров поглощения в системе $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. Согласно этим данным, в LiNiO_2 70% всех допирующихся дырок локализовано на атомах кислорода. Естественно ожидать, что изменение заполнения O $2p$ -полосы должно проявиться не только в спектрах поглощения, но и в эмиссионных $K\alpha$ -спектрах кислорода.

На рис. 3, a приведены O $K\alpha$ -спектры эмиссии LiCoO_2 и CoO и O $1s$ -спектр поглощения LiCoO_2 , воспроизведенный из работы [5]. Для удобства сравнения спектр CoO сдвинут в сторону больших энергий фотонов

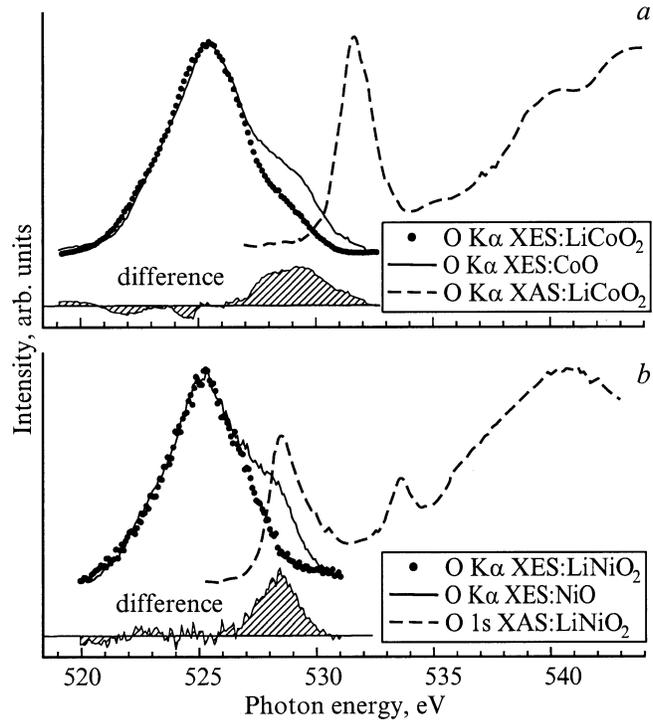


Рис. 3. *a* — рентгеновские эмиссионные O $K\alpha$ -спектры (XES) LiCoO_2 и CoO и рентгеновский O $1s$ -спектр поглощения (XAS) LiCoO_2 ; O $1s$ -спектр поглощения взят из работы [5]. Заштрихованная область — разностный спектр, полученный вычитанием из O $K\alpha$ -спектра CoO спектра LiCoO_2 . *b* — рентгеновские эмиссионные O $K\alpha$ -спектры LiNiO_2 и NiO и рентгеновский O $1s$ -спектр поглощения (XAS) LiNiO_2 . O $1s$ -спектр поглощения воспроизведен из работы [11]. Приведен разностный спектр, полученный вычитанием из O $K\alpha$ -спектра NiO спектра LiNiO_2 (заштрихованная область).

на 0.5 eV до совпадения его максимума с максимумом спектра LiCoO_2 . В пользу такого сравнения говорит тот факт, что спектры идентичны в области низких энергий фотонов и различаются только при высоких энергиях — вблизи уровня Ферми.

На рис. 3, b аналогичным образом даны O $K\alpha$ -спектры LiNiO_2 и NiO. O $1s$ -спектр поглощения LiNiO_2 взят из работы [11]. Как и в предыдущем случае, спектр NiO сдвинут в область более высоких энергий фотонов на 0.5 eV. Заштрихованные области на обоих рисунках демонстрируют результат вычитания из спектров образцов с литием спектров монооксидов.

Между двумя системами имеется существенное различие. Для системы NiO– LiNiO_2 разностный спектр по энергетическому положению точно соответствует первому пику спектра поглощения, который, согласно [11], обусловлен допирующими дырками. Интенсивность этого пика возрастает с ростом концентрации Li в системе $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ и достигает максимальной величины для LiNiO_2 .

В случае CoO– LiCoO_2 разностный спектр и максимум спектра поглощения не совпадают по энергии и, сле-

довательно, имеют разную природу. Максимум спектра поглощения LiCoO_2 отображает верхнюю зону Хаббарда — конечные состояния конфигурации $3d^7$. Можно предположить, что различие в заполнении $O\ 2p$ -состояний в CoO и LiCoO_2 определяется эффектами ковалентности — переносом заряда от кислорода к металлу.

Согласно работе [2], волновая функция основного состояния CoO может быть представлена в виде

$$|g\rangle = \alpha_0|d^7\rangle + \alpha_1|d^8\bar{L}\rangle + \alpha_2|d^9\bar{L}^2\rangle. \quad (3)$$

Здесь \bar{L} и \bar{L}^2 отображают наличие одной и двух дырок в $2p$ -полосе кислорода, а коэффициенты при разложении волновой функции равны: $\alpha_0^2 = 0.79$, $\alpha_1^2 = 0.20$, $\alpha_2^2 = 0.01$. Это означает, что число электронов в $2p$ -полосе кислорода CoO определяется соотношением [4]

$$N_{O2p}(\text{CoO}) = 6 - (\alpha_1^2 + 2\alpha_2^2) = 5.78. \quad (4)$$

Предположим, что в чисто ионном пределе число электронов в $2p$ -полосе кислорода равно 6, а перенос заряда от лиганда к металлу приводит к уменьшению заполнения полосы кислорода.

Отношение интегральных интенсивностей $O\ K\alpha$ -спектров LiCoO_2 и CoO , нормированных, как показано выше, составляет 0.958. Это означает, что на один ион кислорода в LiCoO_2 приходится $0.958 \times 5.78 = 5.54$ электронов, или 0.46 дырок.

В уже упомянутой работе [2] выполнены расчеты конфигурационного взаимодействия для LiCoO_2 , согласно которым волновая функция основного состояния LiCoO_2 имеет вид

$$|g\rangle = \alpha_0|d^6\rangle + \alpha_1|d^7\bar{L}\rangle + \alpha_2|d^8\bar{L}^2\rangle, \quad (4)$$

с коэффициентами $\alpha_0^2 = 0.47$, $\alpha_1^2 = 0.44$, $\alpha_2^2 = 0.09$. Это означает, что каждый из ионов металла получил от ионов кислорода $\Delta N = \alpha_1^2 + 2\alpha_2^2 = 0.62$ электрона. Предположим, что $\text{Li}-\text{O}$ связь полностью ионная. Тогда в $2p$ -полосе иона кислорода будет 0.31 дырки. Это число находится в хорошем согласии с нашей величиной, определенной из интенсивности $O\ K\alpha$ -спектров.

В случае NiO волновую функцию основного состояния можно записать в виде

$$|g\rangle = \alpha_0|d^8\rangle + \alpha_1|d^9\bar{L}\rangle + \alpha_2|d^{10}\bar{L}^2\rangle. \quad (6)$$

Коэффициент α_1^2 , согласно работам [12–14], находится в пределах 0.176–0.21, а коэффициента α_2^2 — 0.005–0.006. Экспериментально найденное отношение интенсивностей $O\ K\alpha$ -спектров для LiNiO_2 и NiO равно 0.88. Используя коэффициенты α_1^2 и α_2^2 , получаем число дырок в $2p$ -полосе кислорода 0.88–0.89 на один ион.

Следует указать на различие между дырками, определенными для LiNiO_2 и LiCoO_2 . В оксиде LiNiO_2 дырки в кислородной полосе являются допирующими и делокализованными, в то время как дырки в кислородной полосе LiCoO_2 являются ковалентными, локализованы на

определенных атомах и определяют ковалентный вклад в химическую связь $\text{Co}-\text{O}$. Различие между допирующими и ковалентными дырками подробно рассмотрено на примере NiO в работе [15].

2.4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних уровней $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ и Na_xCoO_2 .
2.4.1. $\text{Co}\ 2p$ -спектры. Известно, что форма рентгеновских фотоэлектронных спектров внутренних уровней металла в оксидах чувствительна к электронной структуре соединений, в том числе к валентному состоянию ионов переходного металла и степени ковалентности связи металл–кислород [16]. Рассмотрим $\text{Co}\ 2p$ -спектры, которые, как будет видно в дальнейшем, существенно меняются в зависимости от стехиометрии оксида $\text{LiCoO}_{2-\delta}$.

На рис. 4 показаны рентгеновские фотоэлектронные $\text{Co}\ 2p$ -спектры образцов $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ с разной степенью стехиометрии, Co_3O_4 , Na_xCoO_2 , монокристаллического CoO и металла Co . Приведен также спектр образца LiCoO_2 , подвергнутого бомбардировке ионами аргона

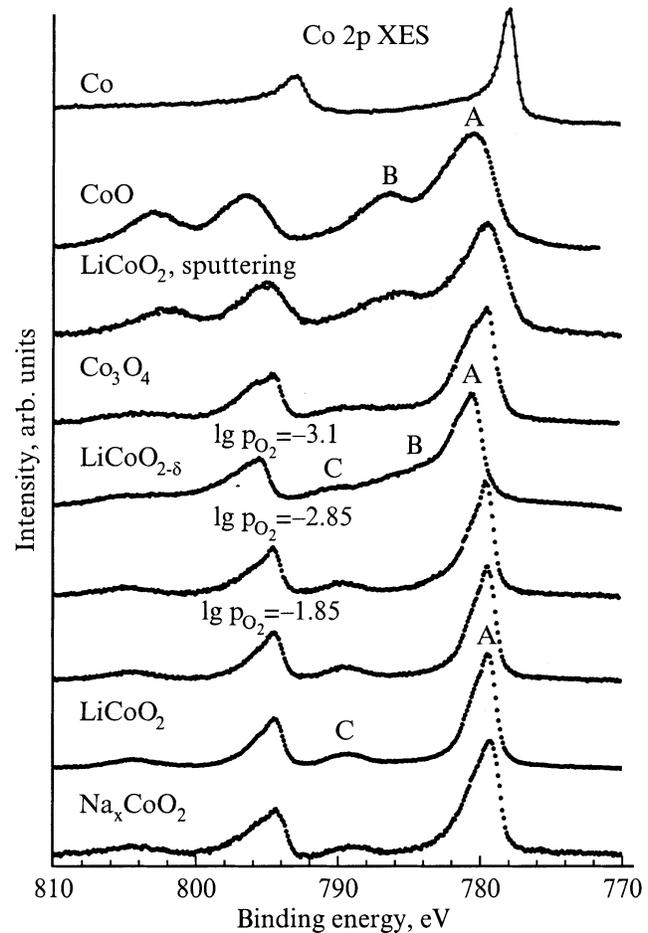


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Co}\ 2p$ -спектры CoO , Co_3O_4 , стехиометрического LiCoO_2 , $\text{LiCoO}_{2-\delta}$, отожженного при парциальных давлениях кислорода $\lg p_{\text{O}_2} = -1.85$, -2.85 и $\lg p_{\text{O}_2} = -3.1$, и Na_xCoO_2 . Приведены спектры LiCoO_2 , подвергнутого чистке ионами аргона, и металлического Co .

энергии 4.5 eV. Со 2*p*-спектр CoO воспроизведен из работы [17].

В дополнение в двум спин-орбитальным компонентам, Со 2*p*_{3/2} и Со 2*p*_{1/2}, в спектрах наблюдаются сателлиты, определяемые эффектами зарядового переноса. В то время как главная линия (А) характеризуется в основном 2*p*⁵3*d*⁷L-конфигурацией конечного состояния фотоэмиссии, сателлит С должен соответствовать сумме конфигураций 2*p*⁵3*d*⁶ и 2*p*⁵3*d*⁸L².

В спектрах стехиометрического LiCoO₂ сателлит (С) отстоит на 9.5 eV от Со 2*p*_{3/2}-максимума; аналогичный Со 2*p*_{1/2}-сателлит находится на 10 eV от Со 2*p*_{1/2}-максимума. Дефицит кислорода приводит к сдвигу максимумов спектров в область более высоких энергий связи и к появлению дополнительного сателлита (В), отстоящего от главной линии примерно на 4.5 eV. Интенсивность этого сателлита возрастает с уменьшением содержания кислорода.

Можно предположить, что появление дополнительного сателлита (В) связано с формированием ионов Со²⁺. После бомбардировки LiCoO₂ ионами аргона спектр существенно меняется и становится почти таким же, как и у монокристаллического СоО, где ионы кобальта двухвалентны. Это означает, что образцы, приготовленные в условиях дефицита кислорода, содержат ионы Со²⁺. Необходимо отметить, что спектры восстановленных образцов не могут быть представлены простой суммой спектров СоО и стехиометрического LiCoO₂. Однако 2% ионов Со²⁺, найденные из измерения магнитной восприимчивости образца LiCoO_{2-δ}, приготовленного при парциальном давлении кислорода lg *p*_{O₂} = -3.1, вряд ли в состоянии дать такое сильное изменение рентгеновского фотоэлектронного Со 2*p*-спектра. На наш взгляд, причина такого различия состоит в следующем.

Измерения магнитной восприимчивости относятся к объему образца. Толщина анализируемого слоя в методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии составляет всего десятки нанометров. Спектры были получены от образца, изломанного в вакууме. Однако излом происходит по границам зерен, где содержание двухвалентного кобальта, по-видимому, выше, чем внутри зерен. Поэтому эффект изменения спектров при дефиците кислорода значительно больше, чем следует из данных по магнитной восприимчивости.

Нестехиометрия в кислородной подрешетке приводит к сдвигу в сторону более высоких энергий связи не только Со 2*p*-уровней, но и энергий связи всех остальных линий (табл. 2). Этот эффект нельзя объяснить химическим сдвигом, и его следует приписать сдвигу уровня Ферми внутри запрещенной полосы. Этот сдвиг может возникнуть из-за формирования внутри запрещенной полосы примесных уровней. Следует отметить, что примесные уровни в нестехиометрическом LiCoO_{2-δ} вполне вероятны, поскольку уход кислорода из ячейки сопровождается появлением дополнительных рентгеновских линий, свидетельствующих о появлении неструктурного кислорода.

Таблица 2. Энергии связи электронов внутренних уровней, eV

Образец/давление кислорода	Со 2 <i>p</i>	Со 3 <i>p</i>	Со 3 <i>s</i>	O 1 <i>s</i>	Li 1 <i>s</i>
СоО	780.4	59.9	101.9	529.5	—
Со ₃ О ₄	779.9	61.3	102.7	530.1	—
LiCoO ₂	779.4	60.8	102.3	529.1	54.1
LiCoO _{2-δ} , lg <i>p</i> _{O₂} = -1.85	779.5	60.7	102.3	529.1	54.0
lg <i>p</i> _{O₂} = -2.85	779.6	60.7	102.3	529.1	54.1
lg <i>p</i> _{O₂} = -3.1	780.5	61.9	103.4	530.2	55.0
Na _x CoO ₂	779.2	59.9	102.1	528.7	—

Рентгеновский фотоэлектронный Со 2*p*-спектр Na_xCoO₂ практически не отличается от спектра стехиометрического LiCoO₂. Это означает, что электронная конфигурация основного состояния в Na_xCoO₂ такая же, как и в LiCoO₂ — *d*⁶. Дефицит ионов щелочного металла компенсируется изменением заселенности 2*p*-кислородной полосы. По-видимому, взаимодействие спинов дырок в кислородной 2*p*-полосе со спинами 3*d*-электронов приводит к появлению локальных магнитных моментов и, следовательно, к изменению хода магнитной восприимчивости.

Аналогом LiCoO₂ может служить LaCoO₃, где ионы кобальта трехвалентны. Замещение трехвалентных ионов лантана двухвалентными ионами стронция в оксиде La_{1-x}Sr_xCoO₃ должно привести к появлению четырехвалентных ионов кобальта. В пределе при *x* = 1 (соединение SrCoO₃) согласно простой ионной модели кобальт должен быть четырехвалентным.

На основании исследования рентгеновских спектров поглощения Потце и др. [18] показали, что основное состояние SrCoO₃ — промежуточное спиновое состояние (*t*_{2g}⁴*e*_g¹, *S* = 3/2). Однако доминантной конфигурацией является не *d*⁵, а *d*⁶L, поскольку энергия зарядового переноса Δ < 0. Это утверждение согласуется не только с результатами фотоэлектронных и абсорбционных исследований [19], но и с данными по магнитной восприимчивости [20].

2.4.2. Со 3*s*-спектры. Изменение структуры сателлитов в процессе восстановления можно видеть и в 3*s*-спектрах. Известно, что 3*s*-уровни в соединениях переходных металлов проявляют обменное расщепление. Величина этого расщепления пропорциональна (2*S* + 1), где *S* — локальный спин 3*d*-электронов в основном состоянии. В дополнении к процессам обменного взаимодействия важную роль играют эффекты зарядового переноса.

На рис. 5 для монооксида СоО проведен учет сателлитов на основе простой двухуровневой модели (см. [21,22]), предполагающей смесь 3*s*¹3*d*⁷- и 3*s*¹3*d*⁸L-конфигураций в конечном состоянии. Расчет выполнен для следующих параметров: энергии переноса заряда Δ = 2.9 eV, энергии кулоновского взаимодействия между дыркой на 3*s*-уровне и 3*d*-электронами *U*_{*s**d*} = 6.0 eV,

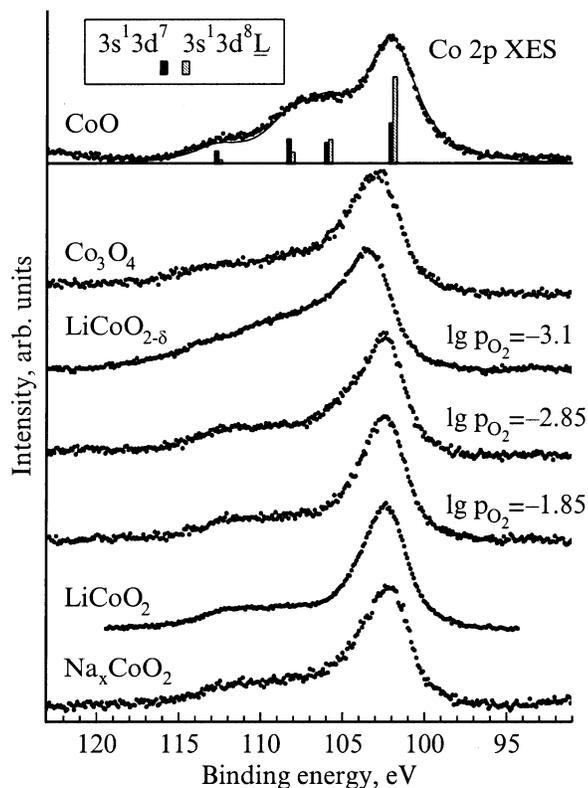


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные Co 3s-спектры CoO, Co₃O₄, стехиометрического LiCoO₂, LiCoO_{2-δ}, отожженного при парциальных давлениях кислорода lg p_{O₂} = -1.85, -2.85 и lg p_{O₂} = -3.1, и Na_xCoO₂. Для CoO приведены линейчатые спектры, показывающие вклады 3s¹3d⁷ и 3s¹3d⁸L конечных состояний в формирование главных линий и спутников. Сплошная линия получена размытием линейчатых спектров.

интеграла переноса $T = 2.9$ eV. Co 3s-спектр монокристалла CoO получен в работе [18]. Рассчитанные линейчатые спектры конфигурации 3s¹3d⁸L показаны штриховой линией, а конфигурации 3s¹3d⁷ — сплошной линией. Огибающая — результат размытия линейчатых спектров на смесь лоренциана-гауссиана. Каждая конфигурация расщепляется на высокоспиновую и низкоспиновую компоненты.

Для стехиометрического LiCoO₂ низкоспиновая конфигурация 3d⁶ ($S = 0$) не расщепляется. Однако Co 3s-спектр проявляет спутничную структуру в области от 105 до 115 eV. Эта структура может быть объяснена на основе концепции зарядового переноса, если принять во внимание конфигурации 3d⁶, 3d⁷L, 3d⁸L².

Рентгеновские фотоэлектронные Co 3s-спектры Na_xCoO₂ практически не отличаются от спектров стехиометрического LiCoO₂ (рис. 5). Следовательно, основное состояние Na_xCoO₂ должно быть представлено в виде суммы основных состояний для трехвалентного иона Co³⁺ и для формально четырехвалентного иона Co⁴⁺

$$|g\rangle = (1 - x) \cdot |d^6\rangle + x \cdot |d^6L\rangle. \quad (7)$$

Здесь d^6L обозначает конфигурацию основного состояния для формально четырехвалентного кобальта. Для истинно четырехвалентного кобальта конфигурацию основного состояния следовало бы записать в виде d^5 . Однако наличие d^5 -конфигурации в предположении высокоспинового основного состояния в рентгеновских фотоэлектронных 3s-спектрах должно привести к обменному расщеплению между компонентами спектра ⁷S и ⁵S примерно 6.2–6.5 eV, что не наблюдается для Na_xCoO₂.

В настоящей работе проведен комплекс исследований электронной структуры, магнитных свойств нестехиометрических оксидов LiCoO_{2-δ} и Na_xCoO₂, в том числе измерения мягких рентгеновских эмиссионных O Kα- и Co Lα-спектров, рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной полосы и внутренних Co 2p- и Co 3s-уровней. На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы.

1) Валентное состояние ионов кобальта в LiCoO₂, согласно измерениям Co 2p-рентгеновских фотоэлектронных спектров, равно 3+.

2) Рентгеновский фотоэлектронный Co 3s-спектр LiCoO₂ не проявляет обменногo расщепления, что подтверждает низкоспиновую конфигурацию $S = 0$ основного состояния.

3) Дырки, вызванные замещением кобальта литием, локализованы в Co 3d-полосе.

4) Согласно нашим оценкам, число дырок в 2p-полосе кислорода, обусловленных ковалентностью связи "кобальт-кислород", составляет 0.46 на один атом кислорода.

5) В LiCoO₂ O 2p-состояния, отображаемые рентгеновскими эмиссионными O Kα-спектрами, располагаются ближе к уровню Ферми, чем в CoO, что указывает на бoльшую гибридизацию (Co 3d–O 2p)-состояний в LiCoO₂ по сравнению с CoO.

6) В восстановленных оксидах LiCoO_{2-δ} дефицит кислорода обуславливает формирование двухвалентных ионов кобальта.

7) Дефицит щелочного металла в Na_xCoO₂ приводит к образованию дырок в кислородной 2p-полосе — к конфигурации основного состояния 3d⁶L.

Список литературы

- [1] P.F. Bongers, Ph.D. Thesis. University of Leiden, The Netherlands (1957).
- [2] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. de Groot, T.S. Turner. Phys. Rev. **B44**, 12, 6090 (1991).
- [3] J.P. Kemp, P.A. Cox. J. Phys.: Condens. Matter. **2**, 48, 9652 (1990).
- [4] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, S. Uhlenbrock, M. Neumann, D.G. Kellerman, V.S. Gorshkov. Solid State Commun. **99**, 4, 221 (1996).
- [5] F.M.F. de Groot, M. Abbate, J. van Elp, G.A. Sawatzky, Y.J. Ma, C.T. Chen, F. Sette. J. Phys.: Condens. Matter. **5**, 2277 (1993).

- [6] M.T. Czyżyk, R. Potze, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **B46**, 7, 3729 (1992).
- [7] T. Mozokawa, A. Fujimori, H. Namatame, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda, N. Kosugi. Phys. Rev. Lett. **67**, 12, 1638 (1991).
- [8] L.A. Montoro, M. Abbate, J.M. Rosolen. Electrochemical and Solid State Letters **3**, 9, 410 (2000).
- [9] J.A. Bearden. Rev. Mod. Phys. **39**, 1 (1967).
- [10] В.С. Горшков, Д.Г. Келлерман, В.В. Карелина. ЖФХ **73**, 6, 1041 (1999).
- [11] P. Kuiper, K. Kruizinga, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, H. Verweij. Phys. Rev. Lett. **62**, 2, 221 (1989).
- [12] G. van der Laan, J. Zaanen, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **B33**, 6, 4253 (1986).
- [13] J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **B45**, 4, 1612 (1992).
- [14] A. Tanako, J. Takeo. J. Phys. Soc. Japan **63**, 7, 2788 (1994).
- [15] S. Hüfner, P. Steiner, I. Sander, M. Neumann, S. Witzel. Z. Phys. **B83**, 2, 185 (1991).
- [16] G. van der Laan, G. Westa, C. Haas, G. Sawatzky. Phys. Rev. **B23**, 9, 4369 (1981).
- [17] S. Uhlenbrock. Doktordissertation. Universität Osnabrück, Germany (1994).
- [18] R.H. Potze, G.A. Sawatzky, M. Abbate. Phys. Rev. **B51**, 11, 11 501 (1995).
- [19] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, M. Takano. Phys. Rev. **B56**, 3, 1290 (1997).
- [20] H. Taguchi, M. Shimada, M. Koizumi. J. Solid State Chem. **29**, 2, 221 (1979); **33**, 169–172, 169 (1980).
- [21] V.R. Galakhov, S. Uhlenbrock, S. Bartkowski, A.V. Postnikov, M. Neumann, L.D. Finkelstein, E.Z. Kurmaev, A.A. Samokhvalov, L.I. Leonyuk. [http:// xxx.lanl.gov/abs/cond-mat-9903354](http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat-9903354).
- [22] V.R. Galakhov, L.D. Finkelstein, D.A. Zatsepin, E.Z. Kurmaev, A.A. Samokhvalov, S.V. Naumov, G.K. Tatarinova, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, A. Moewes. Phys. Rev. **B62**, 8, 4922 (2000).