

03.08.10.19

Рентгеновские спектры и особенности строения литий-натриевого кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$

© В.В. Месилов¹, В.Р. Галахов¹, А.С. Семенова², Д.Г. Келлерман², Л.В. Елохина¹¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия² Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: mesilov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 июня 2010 г.)

Проведен комплекс исследований электронной структуры и особенностей строения нестехиометрического кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ ($x = 0.42$, $y = 0.36$). Достигнуто согласие экспериментальных спектров с расчетом мультиплета для низкоспинового состояния Co^{3+} -иона. С помощью рентгеновских абсорбционных спектров, измеренных в режимах полного выхода фотоэффекта и выхода флуоресценции, установлено, что $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ вблизи поверхности стехиометричен по щелочному металлу, а внутри — дефектен. Показано, что зарядовая компенсация при дефиците щелочного металла в $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ осуществляется за счет дырок в $2p$ -состояниях кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00203).

1. Введение

Материалы, которые позволяют конвертировать тепловую энергию в электрическую и отводить тепло под действием электрического тока, принято называть термоэлектриками, а устройства с их использованием — термоэлектрическими устройствами. Новый подход к созданию высокоэффективных термоэлектрических материалов предполагает использование соединений, содержащих атомы, которые слабо связаны с каркасом и поэтому могут хорошо рассеивать фононы, не оказывая особого влияния на движение электронов [1]. В этом случае появляется возможность относительно независимого управления тепловыми и электрическими параметрами. Такую же возможность предоставляют и соединения со слоистой структурой, в которых может быть реализовано чередование слоев с существенно различающимися тепловыми и электрическими параметрами. При деинтеркаляции щелочного металла происходит усложнение зарядового распределения и усиление электронных корреляций. Изменяя содержание щелочного элемента, а также раздельно легируя слои, можно целенаправленно менять функциональные свойства. Указанием на то, что слоистые кобальтиты действительно являются перспективными с точки зрения поиска новых высокоэффективных термоэлектрических материалов, служит наличие термоэлектрических свойств у кобальтита Na_xCoO_2 [2,3]. Другой пример — это LiCoO_2 , в котором, как показано в [4], распределение вакансий по литию и связанных с ними дырок является неоднородным, и это вызывает при достижении определенной критической температуры переход полупроводник–металл. Есть все основания полагать, что и у кобальтитов, содержащих два щелочных элемента одновременно, будут обнаружены аналогичные эффекты, способствующие рассеянию

фононов и тем самым благоприятствующие возникновению термоэлектрических свойств. Одной из особенностей указанного класса соединений является наличие в них химической, электронной или структурной микронеоднородности [5,6]. Этот вид разупорядоченности благоприятствует понижению теплопроводности системы и, следовательно, при условии сохранения достаточного уровня электронной проводимости и термоэдс способствует повышению добротности потенциального термоэлектрического материала.

Кобальтит лития имеет ромбоэдрическую решетку и обладает слоистой структурой, в которой ионы Li и Co упорядочены в чередующихся плоскостях. 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 [7]. Для кобальтита натрия в зависимости от содержания щелочного элемента и условий синтеза существуют фазы с ромбоэдрической, моноклинной, орторомбической и гексагональной решетками [8]. Несоответствие кристаллических решеток оксидов Na_xCoO_2 и LiCoO_2 приводит к существованию проблем технологического плана в получении стехиометрических образцов, содержащих одновременно ионы лития и натрия [9–11]. Поэтому при разработке различных технологических процессов создания таких структур возникает необходимость в знании распределения элементов по глубине материала, особенностей электронной структуры и характера дырок, возникших в результате дефектности по катионной и анионной подрешеткам. Перспективным путем к решению этой задачи является комплексное исследование материала методами рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Ранее рентгеновские фотоэлектронные исследования валентной полосы стехиометрического оксида LiCoO_2 были проведены в работах [12–14]. В [15] выполнены измерения рентгеновских $\text{O } 1s$ -спектров поглощения, а в работе [14] для стехиометрического оксида LiCoO_2 наряду с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами измерены рентгеновские эмиссионные OK_α - и CoL_α -спектры. В [16–18] исследованы рентгеновские фотоэлектронные и абсорбционные спектры дефектных кобальтитов лития Li_xCoO_2 .

В настоящее время известно, что зарядовая компенсация при деинтеркаляции щелочного металла в Li_xCoO_2 и Na_xCoO_2 осуществляется за счет дырок в $2p$ -состояниях кислорода, в то время как электронная конфигурация ионов кобальта остается неизменной [16,19,20]. В [20] на основании рентгеновских фотоэлектронных $\text{Co } 2p$ - и $\text{Co } 3s$ -спектров дефектных по кислороду кобальтитов лития было показано, что дефицит кислорода обуславливает формирование двухвалентных ионов кобальта. Рентгеновские исследования сложных оксидов $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ не проводились.

В настоящей работе представлены данные по исследованию электронной структуры и особенностей строения нестехиометрического кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$, полученные с помощью методов рентгеновской абсорбционной спектроскопии и рентгеновского микроанализа.

2. Особенности эксперимента

Поликристаллический образец $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ был получен твердофазным методом из кобальтитов $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ и LiCoO_2 . Отжиг проводили в кислороде при температуре 1050°C в течение 8 ч.

Рентгенофазовый анализ показал, что оксид имеет примитивную $P6_3mc$ решетку с параметрами $a = 2.831 \text{ \AA}$, $c = 20.26 \text{ \AA}$. Эти параметры соответствуют тем, что были получены в работе [9], вследствие чего у нас есть основание полагать, что синтезированный нами образец имеет состав $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ [21].

Рентгеновские абсорбционные спектры кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ были измерены на линии $\text{I } 511.3$ накопительного кольца MAX II (Лунд) в режимах полного выхода фотоэффекта (поверхностно-чувствительном) и выхода флуоресценции (объемно-чувствительном). Спектры нормализованы на ток в кольце, измеренный на решетке с золотым покрытием при входной камере.

Рентгеновский микроанализ проводили на микроанализаторе Superprobe JXA-733. При измерениях эталоном служил образец $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, состав которого предполагался известным. Распределение элементов по поверхности образца наблюдали в CoK_α - и NaK_α -излучениях.

Расчет распределения плотности генерации рентгеновского излучения по глубине был получен с использованием компьютерной программы, основанной на методе Монте-Карло [22].

Расчет мультиплета для низкоспинового состояния Co^{3+} -иона в кислородном октаэдрическом окружении был проведен с помощью компьютерной программы для расчета спектров с мультиплетной структурой, которая определяется кулоновским и обменным взаимодействием между $\text{Co } 2p$ -дыркой и $\text{Co } 3d$ -электронами, расщеплением кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием [23]. Интегралы Слейтера были рассчитаны по методу Хартри–Фока. Значение параметра кристаллического поля ($10Dq$) было принято одинаковым для основного и конечного состояния и составляло 2.4 eV .

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Рентгеновский микроанализ. Для оценки распределения элементов по глубине образца был проведен рентгеновский микроанализ. На рис. 1, *a, b* изображены снимки края торца образца, полученные с помощью NaK_α - и CoK_α -излучений. Распределения элементов Na и Co вдоль выбранной линии в направлении перпендикулярно краю одной из сторон торца показаны на рис. 1, *c, d*. Снимки края торца и распределения элементов соответствуют друг другу. Светлые пятна на рис. 1, *a, b* отражают наличие элемента, в излучении которого сделаны снимки, темные — его отсутствие.

На изображениях торца, полученных с помощью излучений NaK_α и CoK_α , заметны области, где очень мало Co и одновременно много Na (рис. 1, *a, b*). Можно предположить, что это области с большим содержанием карбонатов натрия Na_2CoO_2 и лития Li_2CoO_2 . Из картины распределения Na, Co вдоль выбранной линии в направлении перпендикулярно краю одной из сторон торца следует, что в центральной части образец достаточно однороден, а вблизи поверхности в пределах нескольких микрон состав изменчив (рис. 1, *c, d*). Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что приповерхностный слой обогащен щелочным элементом. Различие состава объема и поверхности объясняется тем, что все фазы натриевого кобальтита легко теряют Na [24,25]. Такая структурная неоднородность может свидетельствовать о повышенной добротности исследуемого нами перспективного термоэлектрического материала.

Для оценки глубины анализируемого слоя в методе рентгеновского микроанализа мы выполнили расчет распределения рентгеновского излучения по глубине с использованием метода Монте-Карло. Этот метод обеспечивает наиболее реалистичский учет процессов рассеяния электронов в твердых мишенях из всех имеющихся методов. Он позволяет найти функцию распределения с глубиной генерируемого в образце рентгеновского излучения путем вычисления произведения сечения ионизации на длину пути для каждого небольшого участка траектории и повторения расчета для нескольких тысяч траекторий [26].

На рис. 2 представлены распределения плотности генерации рентгеновского излучения при постоянном

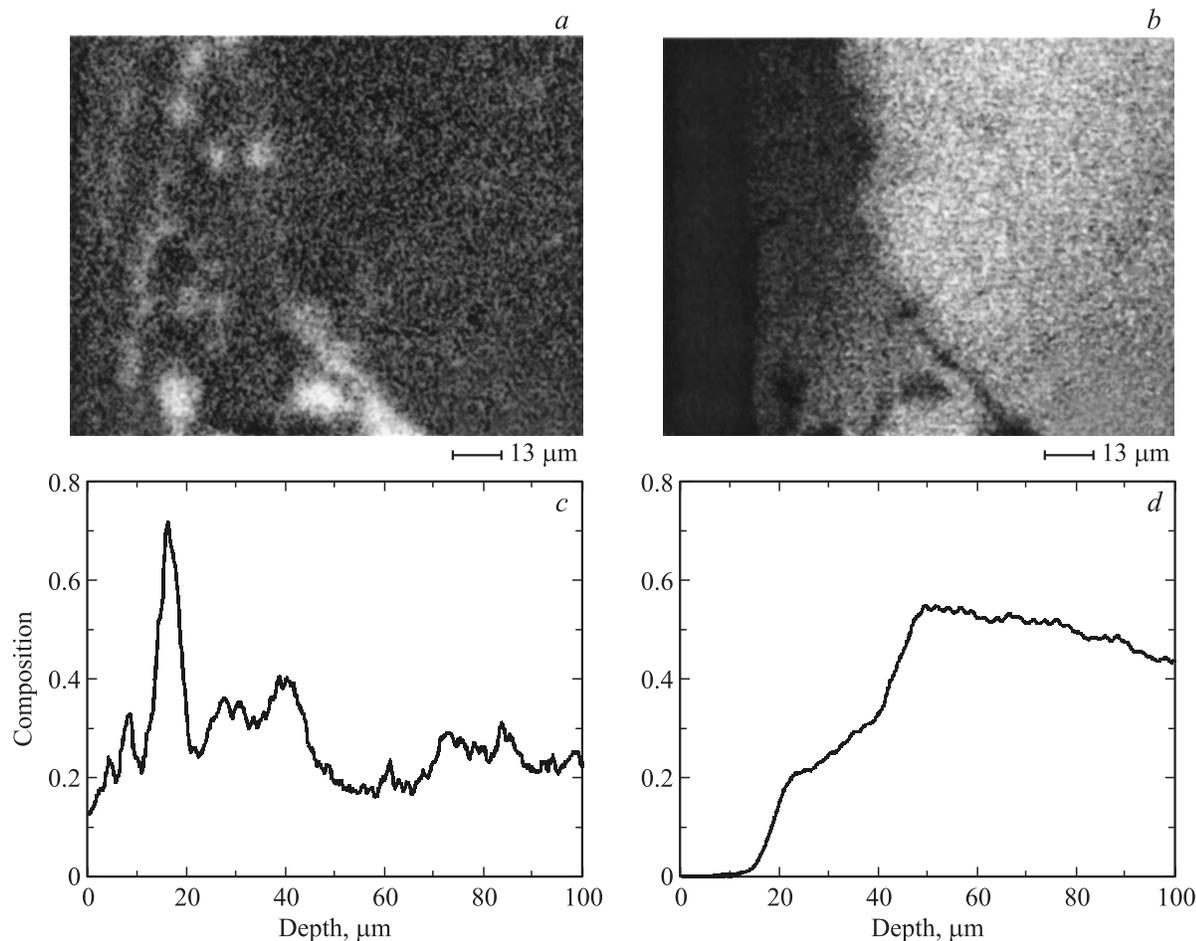


Рис. 1. Изображения края торца, полученные с помощью излучений $\text{NaK}\alpha$ (a) и $\text{CoK}\alpha$ (b). Внизу приведены распределения содержания Na (c) и Co (d) вдоль выбранной линии в направлении, перпендикулярном краю одной из сторон торца.

содержании исследуемого элемента, полученные из расчетов с помощью метода Монте-Карло по программе, представленной в [22]. Данные распределения описы-

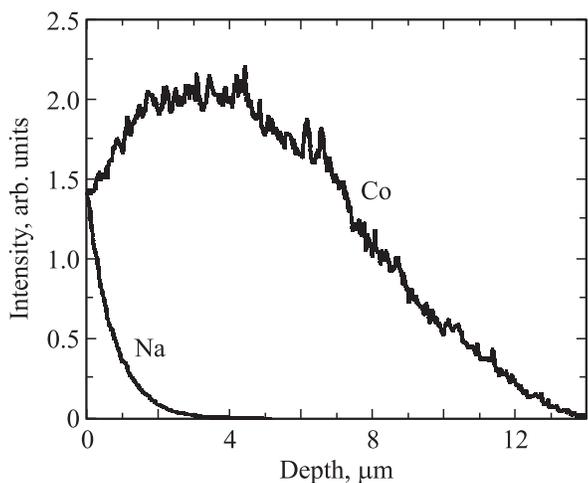


Рис. 2. Распределение плотности генерации $\text{NaK}\alpha$ - и $\text{CoK}\alpha$ -линий рентгеновского излучения по глубине для $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ с учетом поглощения.

вают эмиссию рентгеновского излучения с глубины z с учетом поглощения в образце [27]. Излучение $\text{NaK}\alpha$ выходит из образца с меньшей глубины, чем $\text{CoK}\alpha$ -излучение. Это объясняется большим поглощением $\text{NaK}\alpha$ -излучения образцом по сравнению с $\text{CoK}\alpha$ -излучением. Сопоставляя полученные распределения с экспериментальными данными, представленными выше, можно заключить, что в исследуемом образце избыточное содержание натрия по сравнению с найденным рентгенодифракционным анализом составом кобальтита находится в слое толщиной несколько микрон вблизи поверхности керамического образца.

3.2. Рентгеновские абсорбционные O 1s- и Co 2p- спектры. Рентгеновский абсорбционный O 1s- спектр определяется электрическим дипольным переходом $1s \rightarrow 2p$ и дает прямую информацию о зарядовом состоянии кислорода и взаимодействии Co-O, поскольку 2p-орбитали кислорода вовлечены в химическую связь с ионами кобальта. В O 1s-спектрах рентгеновского поглощения дефектных по литию кобальтитах, изображенных на рис. 2, наблюдается так называемая предпиковая структура, которая связана с формированием дырок в O 2p-состояниях. Это означает, что зарядовая компен-

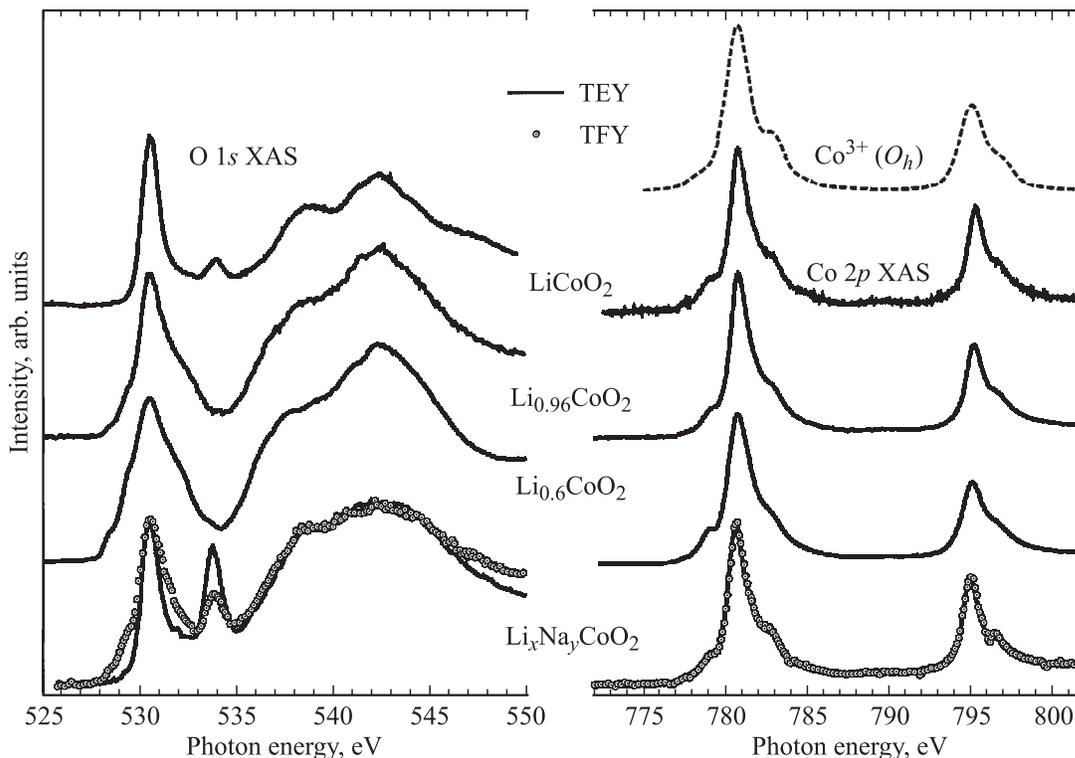


Рис. 3. Рентгеновские абсорбционные O 1s- и Co 2p-спектры, измеренные в режимах полного фотоэлектронного выхода (TEY) для LiCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ и выхода флуоресценции (TFY) для нестехиометрического кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$. Приведен мультиплет, рассчитанный для низкоспинового состояния Co^{3+} -иона в кислородном октаэдрическом окружении.

сация при Li-деинтеркаляции ведет не к изменению электронной конфигурации Co от $3d^6$ к $3d^5$, а к изменению зарядового состояния кислорода [16,19,20,28].

Рентгеновский абсорбционный O 1s-спектр кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$, измеренный в режиме выхода флуоресценции, показывает наличие предпиковой структуры в отличие от спектра, измеренного в режиме полного электронного выхода, на котором отсутствует предпиковая структура, и форма спектра в целом совпадает со спектром LiCoO_2 (рис. 3).

Из измерений, проведенных в области энергий падающих фотонов, оказалось, что информационная глубина выхода сильно зависит от кинетической энергии электронов. Для величин кинетических энергий, превышающих значение энергии уровня Ферми на несколько десятых электронвольта, величина эффективной глубины выхода может быть порядка 100 \AA . Она быстро уменьшается с ростом кинетической энергии E_{kin} до значений примерно $20\text{--}30 \text{ \AA}$ [29]. Несмотря на то что электроны испускаются слоем вещества намного большей толщины, чем значение длины свободного пробега электронов, вследствие неупругих столкновений эффективная глубина выхода электронов сравнительно небольшая по сравнению с глубиной выхода флуоресценции. Поэтому электронный выход характеризует состояние атомов, находящихся в приповерхностном слое образца, а флуоресцентный — атомов, находящихся в объеме образца.

Можно сделать вывод, что для кобальтита лития, содержащего два щелочных металла, на поверхности зарядовое состояние ионов кислорода такое же, как и для комплектного LiCoO_2 , а в глубине образца присутствуют дырки в O 2p-состояниях.

Небольшой пик в абсорбционном O 1s-спектре при 534 eV показывает наличие загрязнений в виде Na_2CO_3 и Li_2CO_3 .

Для полного понимания механизма зарядовой компенсации проанализируем рентгеновские абсорбционные Co 2p-спектры исследуемых кобальтитов (рис. 3). Рентгеновские абсорбционные Co 2p-спектры характеризуются мультиплетной структурой благодаря кулоновскому и обменному взаимодействию между Co 2p-дыркой и Co 3d-электронами, расщеплению кристаллическим полем и спин-орбитальному взаимодействию. Спектр LiCoO_2 совпадает с расчетом мультиплета, выполненным для низкоспинового состояния Co^{3+} -иона, с помощью компьютерной программы расчета спектров с мультиплетной структурой [23]. Согласие расчета и эксперимента подтверждает тот факт, что ионы кобальта остаются в низкоспиновой конфигурации $S = 0$.

Как можно видеть из рис. 3, рентгеновские абсорбционные Co 2p_{3/2,1/2}-спектры $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$, измеренные в режимах полного электронного выхода и выхода флуоресценции, одинаковы и совпадают со спектрами LiCoO_2 . Это означает, что ионы кобальта остаются в электронной конфигурации $3d^6$ и дырки в ко-

бальтите $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ имеют в основном кислородный $2p$ -характер.

4. Заключение

В настоящей работе проведен комплекс исследований электронной структуры и особенностей строения нестехиометрического кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$, в том числе рентгеноспектральный микроанализ и измерения абсорбционных $\text{O } 1s$ - и $\text{Co } 2p$ -спектров. На основании выполненных исследований была установлена однородность состава в центральной части образца и наличие областей с повышенным содержанием щелочного элемента в приповерхностном слое толщиной до нескольких микрон. С помощью рентгеновских абсорбционных $\text{O } 1s$ -спектров найдено, что образец $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ вблизи поверхности ($50\text{--}100 \text{ \AA}$) стехиометричен по щелочному металлу, а внутри — дефектен. Выполнен расчет мультиплета для низкоспинового состояния Co^{3+} -иона. Показано, что зарядовая компенсация в $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ осуществляется за счет дырок в $2p$ -состояниях кислорода, в то время как электронная конфигурация ионов кобальта остается неизменной ($3d^6$).

Список литературы

- [1] B.C. Sales, D. Mandrus, B.C. Chakoumakos, V. Keppens, J. Thompson. *Phys. Rev. B* **56**, 15 081 (1997).
- [2] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. *Phys. Rev. B* **56**, 12 685 (1997).
- [3] K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. *Oxide thermoelectrics. Research Signpost, Trivandrum, India* (2002). P. 255.
- [4] Д.Г. Келлерман, В.Р. Галахов, А.С. Семенова, Я.Н. Блиновсков, О.Н. Леонидова. *ФТТ* **48**, 510 (2006).
- [5] V. Berbenni, V. Massarotti, D. Capsoni, R. Riccardi, A. Marini, E. Antolini. *Solid State Ionics* **48**, 101 (1991).
- [6] Д.Г. Келлерман, Е.В. Шалаева, А.И. Гусев. *ФТТ* **46**, 1633 (2004).
- [7] J.-M. Tarascon, M. Armand. *J. Power Sources* **414**, 359 (2001).
- [8] C. Fouassier, G. Matejka, R.J.-M, P. Hagenmullera. *J. Solid State Chem.* **6**, 532 (1973).
- [9] R.J. Balsys, R.L. Davis, J.M. Rosolen. *Solid State Ionics* **69**, 69 (1994).
- [10] Z. Ren, J. Shen, S. Jiang, X. Chen. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 379 (2006).
- [11] R. Berthelot, M. Pollet, D. Carlier, R. Decourt, J.-P. Doumerc, C. Delmas, M. Plissonnier. *Chemical design of layered cobaltites for thermoelectric applications. 6th Eur. Conf. on Thermoelectrics. Paris, France* (2008). P. O-23-1.
- [12] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. de Groot, T.S. Turner. *Phys. Rev. B* **44**, 6090 (1991).
- [13] J.P. Kemp, P.A. Cox. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 9653 (1990).
- [14] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, S. Uhlenbrock, M. Neumann, D.G. Kellerman, V.S. Gorshkov. *Solid State Commun.* **99**, 221 (1996).
- [15] F.M.F. de Groot, M. Abbate, J. van Elp, G.A. Sawatzky, Y.J. Ma, C.T. Chen, F. Sette. *J. Phys.: Cond Matter* **5**, 2277 (1993).
- [16] L.A. Montoro, M. Abbate, J.M. Rosolen. *Electrochem. Solid State Lett.* **3**, 410 (2000).
- [17] W.-S. Yoon, K.-B. Kim, M.-G. Kim, M.-K. Lee, H.-J. Shin. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2526 (2002).
- [18] Д.Г. Келлерман, В.Р. Галахов, А.С. Семенова, Я.Н. Блиновсков, О.Н. Леонидова. *ФТТ* **48**, 510 (2006).
- [19] V.R. Galakhov, N.A. Ovechkina, A.S. Shkvarin, E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin, K. Kuepper, A. Takacs, M. Raekers, S. Robin, M. Neumann, G.-N. Gavrila, A.S. Semenova, D.G. Kellermann, T. Kaambre, J. Nordgren. *Phys. Rev. B* **74**, 045 120 (6) (2006).
- [20] В.Р. Галахов, В.В. Карелина, Д.Г. Келлерман, В.С. Горшков, Н.А. Овечкина, М. Нойманн. *ФТТ* **44**, 257 (2002).
- [21] A.S. Semenova, D.G. Kellerman, A.A. Markov. *ECS Trans.* **25**, 33, 155 (2010).
- [22] CASINO V2.42. Universite de Sherbrooke, Sherbrooke, Quebec, Canada (2002).
- [23] CTM4XAS 3.1 Utrecht University (2010).
- [24] H.X. Yang, C.J. Nie, Y.G. Shi, H.C. Yu, S. Ding, Y.L. Liu, D. Wu, N.L. Wang, J.Q. Li. *Solid State Commun.* **134**, 403 (2005).
- [25] J. Wooldridge, D.M. Paul, G. Balakrishnan, M.R. Lees. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 707 (2005).
- [26] С. Рид. *Электронно-зондовый микроанализ. Мир, М.* (1979). P. 261.
- [27] D. Drouin, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin. *Scanning* **29**, 92 (2007).
- [28] V.R. Galakhov, M. Neumann, D.G. Kellermann. *J. Appl. Phys.* **94**, 497 (2009).
- [29] D.A. Shirley. *Electron spectroscopy. North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London.* (1972).