

# Электронная структура, рентгеновские спектры и магнитные свойства нестехиометрических оксидов $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ и $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

© 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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Проведен анализ структуры валентной полосы  $\text{LiCoO}_2$ . На основании измерения  $OK\alpha$ -спектров эмиссии определена концентрация дырок в  $2p$ -полосе кислорода  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiCoO}_2$ . 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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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  $\text{LiCoO}_2$  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 Элла [2], оксид  $\text{LiCoO}_2$  — изолятор с величиной запрещенной щели  $2.7 \pm 0.3\text{ eV}$ .

Фотоэлектронные исследования валентной полосы стехиометрического оксида  $\text{LiCoO}_2$  были проведены в работах [2–4]. В [5] выполнены измерения рентгеновских  $O\ 1s$ -спектров поглощения, а в работе [4] для стехиометрического оксида  $\text{LiCoO}_2$  наряду с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами измерены рентгеновские эмиссионные  $OK\alpha$ - и  $Co\ La$ -спектры.

Расчет зонной структуры  $\text{LiCoO}_2$  выполнен в работе [6]. Проведенные в [2,3] исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров внутренних  $Co\ 2p$ -уровней  $\text{LiCoO}_2$  привели к различным выводам. Согласно исследованиям [2],  $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{LiCoO}_2$  относится к классу изоляторов с отрицательной энергией переноса заряда, как и  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{NaCuO}_2$ ,  $\text{SrFeO}_3$  [7].

В оксидах с дефицитом щелочного металла  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x < 1$ ) 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  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 1, 0.69, 0.57, 0.46$ ) 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  $\text{LiCoO}_2$ , так и нестехиометрических соединений  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$  и  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Будет показано, как обработка образцов  $\text{LiCoO}_2$  в среде с различным парциальным давлением кислорода приводит к формированию ионов  $Co^{2+}$ .

## 1. Особенности эксперимента

Однофазный и гомогенный  $\text{LiCoO}_2$  были получены спеканием смеси  $Co_3O_4$  и  $Li_2CO_3$  на воздухе при температуре  $850^\circ\text{C}$  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	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{LiCoO}_2$ (синтез в кислороде)	$2.8103 \pm 0.0002$	$14.027 \pm 0.004$
$\text{LiCoO}_{2-\delta}$ ( $\lg p_{\text{O}_2} = -1.85$ )	$2.8147 \pm 0.0002$	$14.039 \pm 0.005$
$\lg p_{\text{O}_2} = -2.85$	$2.8153 \pm 0.0002$	$14.047 \pm 0.005$
$\lg p_{\text{O}_2} = -3.1$	$2.8159 \pm 0.0002$	$14.049 \pm 0.005$
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$	$2.833 \pm 0.001$	$10.88 \pm 0.01$

медленным охлаждением. Синтезированный таким образом  $\text{LiCoO}_2$  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  $750^\circ\text{C}$ . Рентгенофазовый анализ показал, что после указанной обработки все образцы сохраняют кристаллическую структуру  $\text{LiCoO}_2$ . 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  $\text{LiCoO}_2$  становится неустойчивым и распадается с образованием  $\text{CoO}$  или  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Оксид  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  был синтезирован твердофазным методом из оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Отжиги проводили в токе кислорода при температуре  $850^\circ\text{C}$  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  $10\text{ kOe}$ , а при температурах  $4\text{--}300\text{ K}$  — с помощью магнетометра Quantum Design SQUID при  $1000\text{ Oe}$ .

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  $84.0\text{ eV}$ ). 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  $285.0\text{ eV}$ .

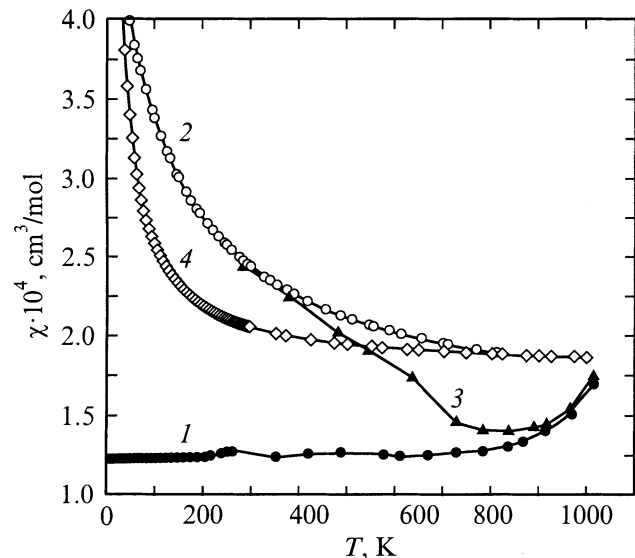
Рентгеновские эмиссионные  $\text{Co L}\alpha$ - и  $\text{O K}\alpha$ -спектры измерены на рентгеновском спектрометре РСМ-500 при электронном возбуждении.  $\text{Co L}\alpha$ -спектры получены во втором порядке отражения; аппаратное уширение составляло примерно  $0.8\text{ eV}$ .  $\text{O K}\alpha$ -спектры измерены в первом порядке отражения с величиной аппаратного уширения примерно  $1\text{ eV}$ . 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  $511.3\text{ eV}$  [9]). Калибровку  $\text{Co L}\alpha$ -линий проводили по  $\text{Ni L}\alpha$ ,  $\eta$ - и  $\text{Ni L}\alpha$ -линиям (энергии максимумов соответственно  $742.7, 762$  и  $851.5\text{ eV}$  [9]).

## 2. Результаты

2.1. Магнитные свойства  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$  и  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Было установлено, что отжиг  $\text{LiCoO}_2$  при пониженных парциальных давлениях кислорода приводит к возникновению кислородной нестехиометрии. Нестехиометричность объектов с очевидностью проявляется в данных по магнитной восприимчивости. Магнитная восприимчивость стехиометрического  $\text{LiCoO}_2$  является температурно-независимой величиной в силу того, что трехвалентный кобальт  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{LiCoO}_2$  и связанных с ними парамагнитных центров, которыми являются ионы  $\text{Co}^{2+}$  [10], должно приводить к возрастанию магнитной восприимчивости и к появлению зависимости ее от температуры. Из данных рис. 1 видно, что магнитная восприимчивость стехиометрического  $\text{LiCoO}_2$ , 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  $\text{LiCoO}_2$ , полученного при различных давлениях кислорода: 1 —  $\text{LiCoO}_2$ , 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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .

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

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

где  $\chi_0$  — температурно-независимая часть, включающая в себя диамагнетизм и парамагнетизм Ван Флека,  $C$  — константа Кюри, а  $\Theta$  — 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  $\text{Co}^{2+}$ , или 1% вакантных позиций кислорода. Полученный результат не противоречит данным термогравиметрии, если предположить, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в высокоспиновом состоянии  $S = 3/2$ . Предположение о низкоспиновом состоянии примесных ионов  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) 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.

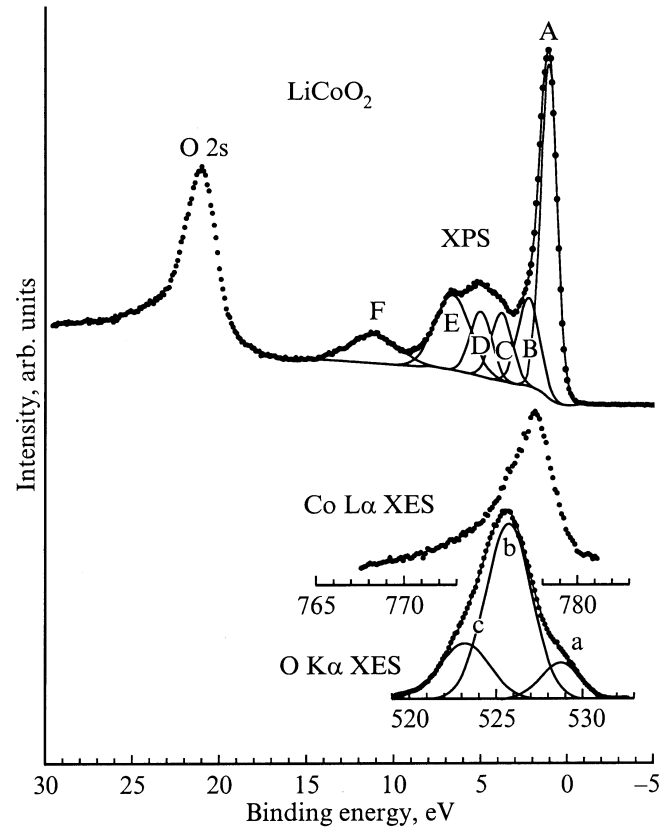
Магнитная восприимчивость  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , представленная на рис. 1, хорошо описывается законом Кюри–Вейсса с параметрами  $\chi_0 = 1.78 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$  и  $\Theta = -0.36 \text{ K}$ . Величина эффективного магнитного момента, приходящегося на ион кобальта, очень мала и составляет  $0.26 \mu_B$ . Возникает вопрос о природе парамагнитных центров. Можно предположить, что в  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , как и в  $\text{LiCoO}_2$ , кристаллическое поле также стабилизирует низкоспиновое состояние  $\text{Co}^{3+}$ . В противном случае следовало бы ожидать существенно больших значений магнитного момента, приходящегося на ион кобальта.

Исходя из принципа электронейтральности, химическую формулу  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  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  $\text{Co}^{4+}$ . 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  $\text{Co}^{4+}$ , 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  $\text{LiCoO}_2$ . Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы и рентгеновские эмиссионные  $\text{O K}\alpha$ - и  $\text{Co L}\alpha$ -спектры  $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{LiCoO}_2$ . 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  $1486.7 \text{ eV}$  вносят  $\text{Co } 3d$ -состояния. Пик с энергией связи  $21.6 \text{ eV}$  характеризует  $\text{O } 2s$ -состояния. В области энергий связи от 0 до  $10 \text{ eV}$  сосредоточены  $\text{O } 2p$ -состояния с максимумом распределения при  $5 \text{ eV}$ , как определено из положения  $\text{O K}\alpha$ -эмиссионного спектра (энергия максимума в шкале энергий фотонов —  $525.2 \text{ eV}$ ).  $\text{Co } 3d$ - и  $\text{O } 2p$ -состояния занимают один и тот же энергетический интервал, что указывает на их сильную гибридизацию.

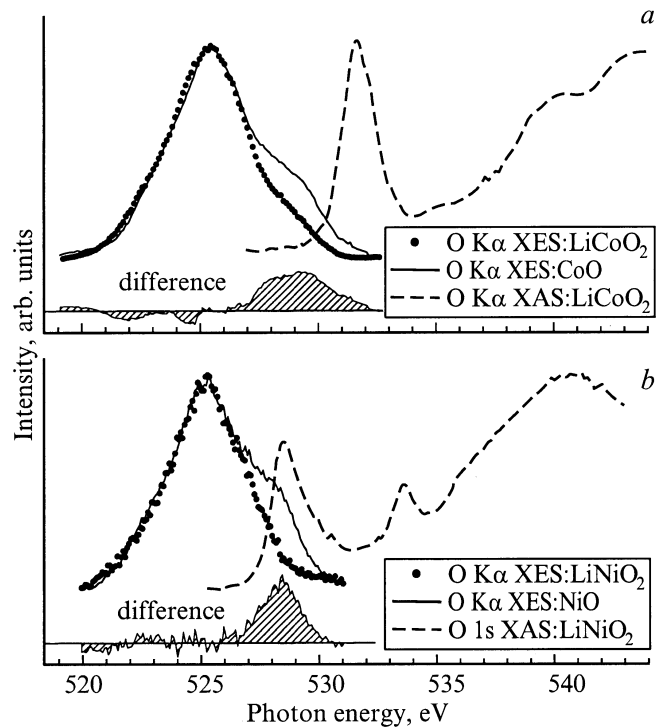
Чтобы провести анализ особенностей спектров, воспользуемся результатами расчета плотности состояний  $\text{LiCoO}_2$ , выполненного в приближении функционала плотности Чижиком и др. [6]. Если сопоставить экспериментальные спектры с расчетами, будет видно, что самому интенсивному максимуму (A) и особенности (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 О  $2p$ -состояниями (см. соответствие с максимумом О  $K\alpha$ -спектра (b)) с небольшой примесью Со  $4p$ -состояний. Следующая по порядку полоса (D) образована гибридами состояний О  $2p$ -Со  $3d$  ( $e_g$ ) состояниями. И наконец, полоса (E) отображает гибридизацию Со  $4s$ ,  $p$ -состояний (орбитали  $a_{1g}$  и  $t_{1u}$ ) с О  $2p$ -состояниями. Как видно из рис. 2, особенности (D) и (E) находят отображение в О  $K\alpha$ -спектре — плечо (c), которое не расщепляется, по-видимому, из-за недостаточности 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 Со  $3d$ -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  $\text{LiCoO}_2$ . Оксиды  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiNiO}_2$  являются структурными аналогами. Однако если в  $\text{LiCoO}_2$  ионы  $3d$ -металла трехвалентны, то в  $\text{LiNiO}_2$  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 О  $1s$ -спектров поглощения в системе  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . Согласно этим данным, в  $\text{LiNiO}_2$  70% всех допирующихся дырок локализовано на атомах кислорода. Естественно ожидать, что изменение заполнения О  $2p$ -полосы должно проявиться не только в спектрах поглощения, но и в эмиссионных  $K\alpha$ -спектрах кислорода.

На рис. 3, a приведены О  $K\alpha$ -спектры эмиссии  $\text{LiCoO}_2$  и СоО и О  $1s$ -спектр поглощения  $\text{LiCoO}_2$ , воспроизведенный из работы [5]. Для удобства сравнения спектр СоО сдвинут в сторону больших энергий фотонов



**Рис. 3.** *a* — рентгеновские эмиссионные О  $K\alpha$ -спектры (XES)  $\text{LiCoO}_2$  и СоО и рентгеновский О  $1s$ -спектр поглощения (XAS)  $\text{LiCoO}_2$ ; О  $1s$ -спектр поглощения взят из работы [5]. Заштрихованная область — разностный спектр, полученный вычитанием из О  $K\alpha$ -спектра СоО спектра  $\text{LiCoO}_2$ . *b* — рентгеновские эмиссионные О  $K\alpha$ -спектры  $\text{LiNiO}_2$  и NiO и рентгеновский О  $1s$ -спектр поглощения (XAS)  $\text{LiNiO}_2$ . О  $1s$ -спектр поглощения воспроизведен из работы [11]. Приведен разностный спектр, полученный вычитанием из О  $K\alpha$ -спектра NiO спектра  $\text{LiNiO}_2$  (заштрихованная область).

на 0.5 eV до совпадения его максимума с максимумом спектра  $\text{LiCoO}_2$ . 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 О  $K\alpha$ -спектры  $\text{LiNiO}_2$  и NiO. О  $1s$ -спектр поглощения  $\text{LiNiO}_2$  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– $\text{LiNiO}_2$  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  $\text{LiNiO}_2$ .

В случае СоО– $\text{LiCoO}_2$  разностный спектр и максимум спектра поглощения не совпадают по энергии и, сле-

довательно, имеют разную природу. Максимум спектра поглощения  $\text{LiCoO}_2$  отображает верхнюю зону Хаббарда — конечные состояния конфигурации  $3d^7$ . Можно предположить, что различие в заполнении  $O\ 2p$ -состояний в  $\text{CoO}$  и  $\text{LiCoO}_2$  определяется эффектами ковалентности — переносом заряда от кислорода к металлу.

Согласно работе [2], волновая функция основного состояния  $\text{CoO}$  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  $\text{CoO}$  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  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{CoO}$ , нормированных, как показано выше, составляет 0.958. Это означает, что на один ион кислорода в  $\text{LiCoO}_2$  приходится  $0.958 \times 5.78 = 5.54$  электронов, или 0.46 дырок.

В уже упомянутой работе [2] выполнены расчеты конфигурационного взаимодействия для  $\text{LiCoO}_2$ , согласно которым волновая функция основного состояния  $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{Li-O}$  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  $\text{NiO}$  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  $\alpha_1^2$ , согласно работам [12–14], находится в пределах 0.176–0.21, а коэффициента  $\alpha_2^2$  — 0.005–0.006. Экспериментально найденное отношение интенсивностей  $O\ K\alpha$ -спектров для  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{NiO}$  равно 0.88. Используя коэффициенты  $\alpha_1^2$  и  $\alpha_2^2$ , получаем число дырок в  $2p$ -полосе кислорода 0.88–0.89 на один ион.

Следует указать на различие между дырками, определенными для  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiCoO}_2$ . В оксиде  $\text{LiNiO}_2$  дырки в кислородной полосе являются допирующими и делокализованными, в то время как дырки в кислородной полосе  $\text{LiCoO}_2$  являются ковалентными, локализованы на

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

2.4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних уровней  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$  и  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .  
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,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , монокристаллического  $\text{CoO}$  и металла  $\text{Co}$ . Приведен также спектр образца  $\text{LiCoO}_2$ , подвергнутого бомбардировке ионами аргона

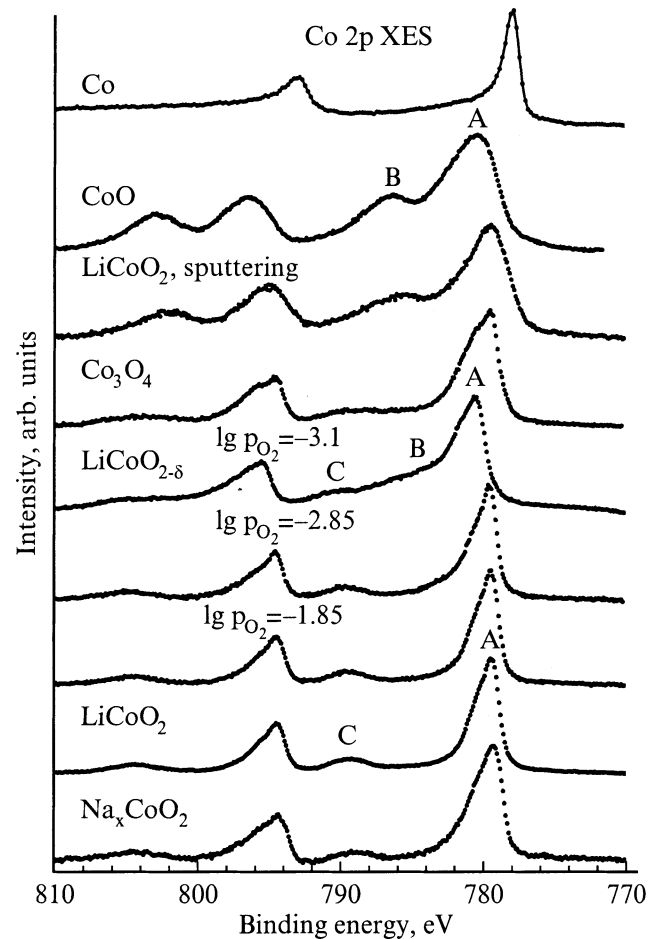


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные  $\text{Co}\ 2p$ -спектры  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , стехиометрического  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ , отожженного при парциальных давлениях кислорода  $\lg p_{\text{O}_2} = -1.85$ ,  $-2.85$  и  $\lg p_{\text{O}_2} = -3.1$ , и  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Приведены спектры  $\text{LiCoO}_2$ , подвергнутого чистке ионами аргона, и металлического  $\text{Co}$ .

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

В дополнение в двум спин-орбитальным компонентам, Со 2*p*<sub>3/2</sub> и Со 2*p*<sub>1/2</sub>, в спектрах наблюдаются сателлиты, определяемые эффектами зарядового переноса. В то время как главная линия (А) характеризуется в основном 2*p*<sup>5</sup>3*d*<sup>7</sup>L-конфигурацией конечного состояния фотоэмиссии, сателлит С должен соответствовать сумме конфигураций 2*p*<sup>5</sup>3*d*<sup>6</sup> и 2*p*<sup>5</sup>3*d*<sup>8</sup>L<sup>2</sup>.

В спектрах стехиометрического LiCoO<sub>2</sub> сателлит (С) отстоит на 9.5 eV от Со 2*p*<sub>3/2</sub>-максимума; аналогичный Со 2*p*<sub>1/2</sub>-сателлит находится на 10 eV от Со 2*p*<sub>1/2</sub>-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 Со<sup>2+</sup>. После бомбардировки LiCoO<sub>2</sub> 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 Со<sup>2+</sup>. Необходимо отметить, что спектры восстановленных образцов не могут быть представлены простой суммой спектров СоО и стехиометрического LiCoO<sub>2</sub>. Однако 2% ионов Со<sup>2+</sup>, найденные из измерения магнитной восприимчивости образца LiCoO<sub>2-δ</sub>, приготовленного при парциальном давлении кислорода lg *p*<sub>O<sub>2</sub></sub> = -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<sub>2-δ</sub> 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 <sub>3</sub> О <sub>4</sub>	779.9	61.3	102.7	530.1	—
LiCoO <sub>2</sub>	779.4	60.8	102.3	529.1	54.1
LiCoO <sub>2-δ</sub> , lg <i>p</i> <sub>O<sub>2</sub></sub> = -1.85	779.5	60.7	102.3	529.1	54.0
lg <i>p</i> <sub>O<sub>2</sub></sub> = -2.85	779.6	60.7	102.3	529.1	54.1
lg <i>p</i> <sub>O<sub>2</sub></sub> = -3.1	780.5	61.9	103.4	530.2	55.0
Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	779.2	59.9	102.1	528.7	—

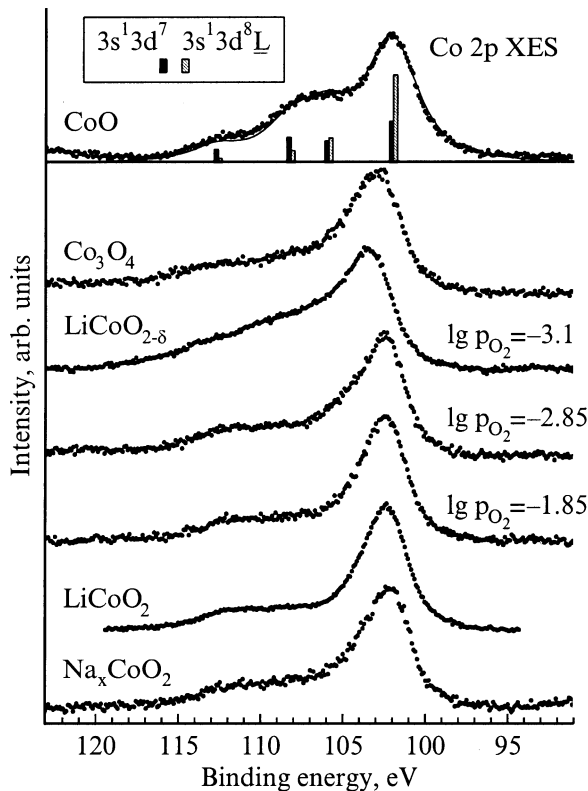
Рентгеновский фотоэлектронный Со 2*p*-спектр Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> практически не отличается от спектра стехиометрического LiCoO<sub>2</sub>. Это означает, что электронная конфигурация основного состояния в Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> такая же, как и в LiCoO<sub>2</sub> — *d*<sup>6</sup>. Дефицит 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 LiCoO<sub>2</sub> может служить LaCoO<sub>3</sub>, где ионы кобальта трехвалентны. Замещение трехвалентных ионов лантана двухвалентными ионами стронция в оксиде La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> должно привести к появлению четырехвалентных ионов кобальта. В пределе при *x* = 1 (соединение SrCoO<sub>3</sub>) согласно простой ионной модели кобальт должен быть четырехвалентным.

На основании исследования рентгеновских спектров поглощения Потце и др. [18] показали, что основное состояние SrCoO<sub>3</sub> — промежуточное спиновое состояние (*t*<sub>2g</sub><sup>4</sup>*e*<sub>g</sub><sup>1</sup>, *S* = 3/2). Однако доминантной конфигурацией является не *d*<sup>5</sup>, а *d*<sup>6</sup>L, 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*<sup>1</sup>3*d*<sup>7</sup>- и 3*s*<sup>1</sup>3*d*<sup>8</sup>L-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*<sub>*s**d*</sub> = 6.0 eV,



**Рис. 5.** Рентгеновские фотоэлектронные Co 3s-спектры CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, стехиометрического LiCoO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2-δ</sub>, отожженного при парциальных давлениях кислорода lg p<sub>O<sub>2</sub></sub> = -1.85, -2.85 и lg p<sub>O<sub>2</sub></sub> = -3.1, и Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Для CoO приведены линейчатые спектры, показывающие вклады 3s<sup>1</sup>3d<sup>7</sup> и 3s<sup>1</sup>3d<sup>8</sup>L 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 3s<sup>1</sup>3d<sup>8</sup>L показаны штриховой линией, а конфигурации 3s<sup>1</sup>3d<sup>7</sup> — сплошной линией. Огибающая — результат размытия линейчатых спектров на смесь лоренциана-гауссиана. Каждая конфигурация расщепляется на высокоспиновую и низкоспиновую компоненты.

Для стехиометрического LiCoO<sub>2</sub> низкоспиновая конфигурация 3d<sup>6</sup> ( $S = 0$ ) 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 3d<sup>6</sup>, 3d<sup>7</sup>L, 3d<sup>8</sup>L<sup>2</sup>.

Рентгеновские фотоэлектронные Co 3s-спектры Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> практически не отличаются от спектров стехиометрического LiCoO<sub>2</sub> (рис. 5). Следовательно, основное состояние Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> должно быть представлено в виде суммы основных состояний для трехвалентного иона Co<sup>3+</sup> и для формально четырехвалентного иона Co<sup>4+</sup>

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

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 <sup>7</sup>S и <sup>5</sup>S примерно 6.2–6.5 eV, что не наблюдается для Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.

В настоящей работе проведен комплекс исследований электронной структуры, магнитных свойств нестехиометрических оксидов LiCoO<sub>2-δ</sub> и Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, 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 LiCoO<sub>2</sub>, согласно измерениям Co 2p-рентгеновских фотоэлектронных спектров, равно 3+.

2) Рентгеновский фотоэлектронный Co 3s-спектр LiCoO<sub>2</sub> 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 LiCoO<sub>2</sub> 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 LiCoO<sub>2</sub> по сравнению с CoO.

6) В восстановленных оксидах LiCoO<sub>2-δ</sub> дефицит кислорода обуславливает формирование двухвалентных ионов кобальта.

7) Дефицит щелочного металла в Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> приводит к образованию дырок в кислородной 2p-полосе — к конфигурации основного состояния 3d<sup>6</sup>L.

## 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).