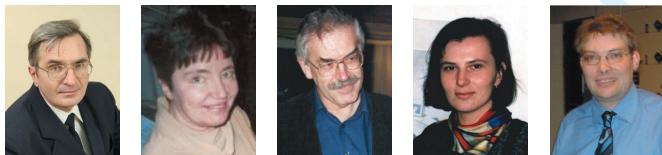


Рентгеновская спектроскопия и природа электронных дырок в допированных и дефектных кобальтатах и манганитах

Галахов В.Р., Келлерман Д.Г., Neumann M., Falub M.C., Кюерпер К.



Методами рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии установлен характер электронных дырок, возникших вследствие дефектов или допирования в кобальтатах лития, ферратах стронция, манганитах. Найдено, что зарядовая компенсация в деинтеркалированных кобальтатах $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ осуществляется за счет дырок O 2p-природы. В допированных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ дырки O 2p-природы характерны для области формальной валентности марганца от 3.0+ до 3.3+; далее формируются дырки в Mn 3d-состояниях.

На протяжении ряда последних лет на развитие физики твердого тела серьезное влияние оказывали исследования в области высокотемпературной сверхпроводимости. Чрезвычайно важным результатом является установление активной роли кислорода в формировании электронной структуры и свойств сверхпроводящих оксокупратов. Сейчас считается общепризнанным фактом, что валентность кислорода в этих соединениях отличается от привычного O^{2-} , и наличие дырки в кислородной 2p-полосе рассматривается как одно из необходимых условий существования ВТСП. Этот факт стимулировал поиск и других соединений, для которых также характерно наличие кислорода со степенью окисления, отличающейся от "2-", как, например, LiNiO_2 . Вместе с тем, в LiCoO_2 и LiFeO_2 дырки в кислородных состояниях не образуются, а меняются электронные конфигурации атомов переходных элементов по сравнению с соответствующими монооксидами.

Более сложная картина имеет место при переходе от оксидов с ионами Co^{3+} , Mn^{3+} к оксидам с четырехвалентными ионами – для оксидов типа $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, и т.п. Кобальтит лития LiCoO_2 является немагнитным полупроводником: ионы кобальта Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии $S=0$ ($t_{2g}^3 e_g^0$). В дефектных кобальтатах $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ должны сосуществовать два типа ионов кобальта: как Co^{3+} , так и Co^{4+} .

Для анализа валентного состояния ионов кобальта и кислорода и определения природы дырок в дефектных кобальтатах $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ воспользуемся рентгеновскими O 1s- и Co 2p-спектрами

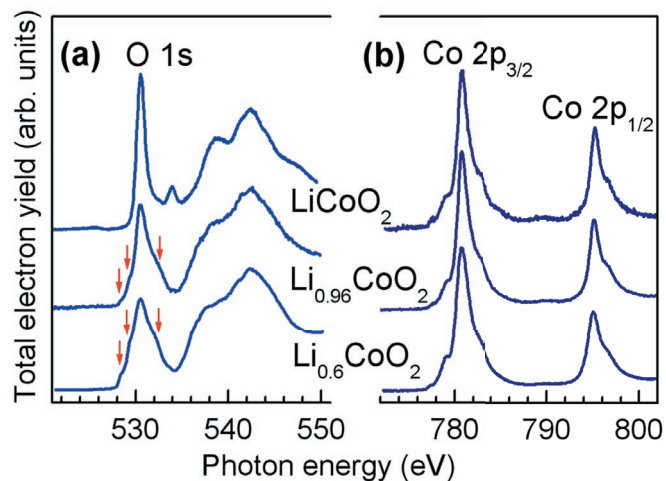


Рис. 1

Рентгеновские O 1s- и Co 2p-спектры поглощения кобальтатов LiCoO_2 , $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ и $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$

поглощения, полученными с применением синхротронного излучения.

Первый максимум рентгеновского O 1s-спектра поглощения LiCoO_2 (см. рис.1a) при 530.5эВ соответствует переходу 1s-электрона кислорода на гибридные $\text{Co}3d(e_g)\text{-O}2p$ -орбитали. В спектрах рентгеновского O 1s-поглощения деинтеркалированных кобальтитов видны дополнительные особенности ниже порога поглощения (отмечены стрелками), что указывает на увеличение плотности вакантных O 2p-состояний. С другой стороны, как видно из рис.1b, Co 2p-спектры поглощения дефектных кобальтитов практически не изменяются по сравнению со спектром исходного LiCoO_2 . Поэтому можно сделать вывод, что зарядовая компенсация в дефектных кобальтатах $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ осуществляется лишь за счет дырок в O

2p-состояниях, а электронная конфигурация ионов кобальта остается без изменений.

В манганитах типа $R_{1-x}A_xMnO_3$ замещение трехвалентных ионов редкоземельного элемента (R) двухвалентными ионами щелочноземельного элемента (A) приводит к превращению части ионов Mn^{3+} в формально четырехвалентные ионы Mn^{4+} . Наличие двух типов ионов является основой модели двойного обмена. Но прямое определение природы дырок в манганитах с помощью рентгеновских O 1s-спектров поглощения оказалось неэффективным из-за малой ширины энергетической щели.

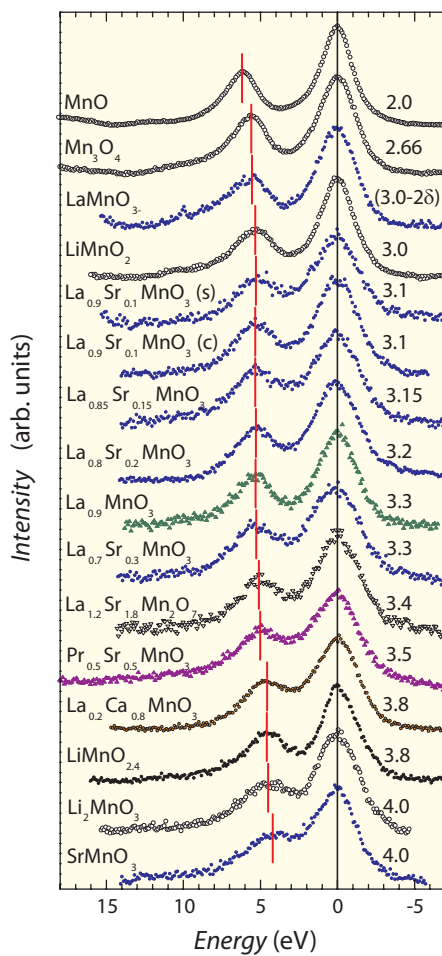


Рис. 2

Рентгеновские фотоэлектронные Mn 3s-спектры допированных и дефектных оксидов марганца. Справа приведены величины формальной валентности ионов марганца, оцененные из химических формул.

Для проверки валентного состояния ионов кобальта воспользуемся рентгеновскими фотоэлектронными 3s-спектрами, которые характеризуются обменным расщеплением. Величина этого расщепления пропорциональна $(2S+1)$, где S – локальный спин 3d-электронов в основном состоянии (см. рис. 2). Поэтому повышение валентности ионов марганца должно приводить к уменьшению Mn 3s-расщепления. На рис. 3 приведена зависимость величины Mn 3s-расщепления от формальной валентности ионов марганца. Эта величина, как и предполагалось, уменьшается с увеличением формальной валентности марганца от 2+ до 4+, однако в области формальной валентности от 3.0+ до 3.3+ имеется “ступенька”. Это означает, что в данной области формальной валентности электронная конфигурация ионов марганца сохраняется ($Mn 3d^4$), а дырки, вызванные допированием, имеют O 2p-природу.

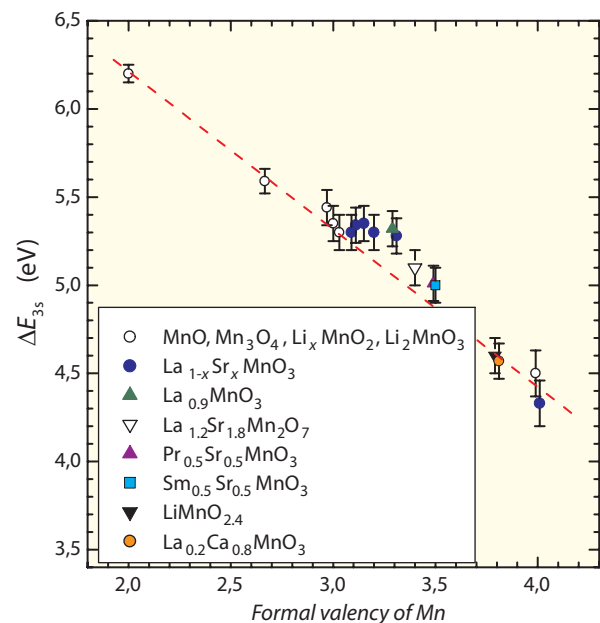


Рис. 3

Величина Mn 3s-расщепления как функция формальной валентности марганца в манганитах

Более подробно с представленными результатами и выводами можно ознакомиться в публикациях [1–5].

¹ V.R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, N.I. Lobachevskaya, Ya.M. Mukovskii, J. Mitchell, D.L. Ederer. *Phys. Rev. B* 65, 113102 (4) (2002).

² M.C. Falub, M. Shia, J. Krempasky, K. Hricovini, Ya.M. Mukovskii, M. Neumann, V.R. Galakhov and L. Patthey. *Surface Science* 575, N 1–2, 29–34 (2005).

³ K. Kuepper, M.C. Falub, K.C. Prince, V.R. Galakhov, I. O. Troyanchuk, S.G. Chiuzbaian, M. Matteucci, D. Wett, R. Szargan, N. A. Ovechkina, Ya. M. Mukovskii, and M. Neumann. *J. Phys. Chem. B* 109 (19), 9354–9361 (2005).

⁴ D.G. Kellerman, V. R. Galakhov, A. S. Semenova, Ya.N. Blinovskov, and O.N. Leonidova. *Physics of Solid State*, 48 (3) 548–556 (2006).

⁵ V.R. Galakhov, N.A. Ovechkina, A.S. Shkvarin, S.N. Shamin, E.Z. Kurmaev, K. Kuepper, A.F. Takacs, M. Raekers, S. Robin, M. Neumann, G.-N. Gavrilu, A. S. Semenova, D. G. Kellerman, T. Kaambre, and J. Nordgren. *Phys. Rev. B* 74, 045120(6) (2006).