

# 掺入 Ni 元素的 $\text{LiCoO}_2$ 晶体光谱结构及 电子顺磁共振 $g$ 因子<sup>\*</sup>

杨 柳 殷春浩<sup>†</sup> 焦 扬 张 雷 宋 宁 茹瑞鹏

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2005 年 7 月 25 日收到, 2005 年 10 月 26 日收到修改稿)

在弱场图像下, 利用 Racah 不可约张量算符方法得到了三角对称  $3d^4/3d^6$  电子组态的 210 阶可完全对角化的微扰哈密顿矩阵、最近邻点电荷模型晶体结构常量公式和电子顺磁共振  $g$  因子公式. 研究了  $\text{LiCoO}_2$  晶体和掺入 Ni 的  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体中  $\text{Co}^{3+}$  的基态能级、晶体结构和电子顺磁共振  $g$  因子. 考虑了  $\text{LiCoO}_2$  晶体和  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体中自旋单重态和三重态对  $\text{Co}^{3+}$  基态能级的影响, 讨论了  $\text{LiCoO}_2$  晶体和在  $\text{LiCoO}_2$  晶体中掺杂 Ni 后  $\text{Co}^{3+}$  局域结构常量大小的变化是引起  $\text{Co}^{3+}$  的基态能级变化的主要原因. 理论和实验都证实了这一点. 还计算了掺杂前后的电子顺磁共振  $g$  因子, 计算结果与实验值符合得较好.

关键词: 基态能级, 掺杂, 晶体结构,  $g$  因子

PACC: 7170C, 7630F

## 1. 引 言

过渡金属氧化物  $\text{LiCoO}_2$  以其优异的电化学性能已经在二次锂离子电池中作为正极材料得到了广泛应用. 二次锂离子电池是一种性能优越的新型可充放电池, 与传统的二次电池相比保持了电压高、能量密度大、重量轻, 又具有高可靠性、安全性能好、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、环境污染少等优点. 在商业电池中,  $\text{LiCoO}_2$  是电池材料中最具有活力的一种正极材料. 作为可充放电二次锂离子电池正极材料的  $\text{LiCoO}_2$ , 无论在实验上还是在理论研究中, 其相关物理、化学性能和潜在的应用前景引起了人们的广泛关注<sup>[1-6]</sup>. 但是由于它的电导率低, 在放电过程中内阻能耗大, 使得二次锂离子电池的应用受到制约. 为提高材料的综合性能, 人们在  $\text{LiCoO}_2$  中掺杂 Mg, Al, Ni 等元素<sup>[4-6]</sup>, 以求得到更令人满意的效果. 对于  $\text{LiCoO}_2$  晶体和掺入 Ni 元素后的  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体, 通常认为由  $\text{Co}^{3+}$  和 6 个  $\text{O}^{2-}$  组成的八面体构成三角对称体系, 这种结构也恰恰反映了  $\text{LiCoO}_2$  晶体和  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体的主要光谱性质. 到

目前为止, 众多研究者对 3d 电子各组态晶体物质的性质进行了大量的理论研究<sup>[7-16]</sup>, 而对  $3d^4/3d^6$  组态三角对称络合物晶体的晶体场理论研究与应用所使用的微扰哈密顿矩阵大部分是基于  $^5D$  态近似, 近年来有少量研究者考虑了  $^3L$  态 ( $L = P, D, F, G, H$ ) 的影响<sup>[13-16]</sup>, 但是都没有考虑自旋单重态  $^1L$  ( $L = S, D, F, G, H$ ) 对基态的影响. 尽管有的文献作者称自旋单重态谱项对基态的影响很小<sup>[14-16]</sup>, 但小到何种程度并没有具体数据表明. 对  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体物质以前的研究工作主要集中在实验光谱和晶体结构常量的测量及相关性质的分析. 本文从理论上研究了  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体的基态光谱行为以及掺杂对晶体光谱特性的影响, 利用不可约张量算符方法建立  $3d^4/3d^6$  组态三角对称 210 阶可完全对角化哈密顿矩阵. 由一个 72 阶的  $A$  表示的矩阵和两个完全相同的 69 阶的  $E$  表示的矩阵构成这个准对角化的 210 阶矩阵 (含自旋单重态、自旋三重态和自旋五重态), 并用这个矩阵完整精确地计算了  $\text{LiCoO}_2$  晶体和  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体中  $\text{Co}^{3+}$  的基态能级. 从而利用推导所得的最近邻点电荷模型晶体结构常

<sup>\*</sup> 教育部留学回国人员实验室建设基金 (批准号: 200318) 和中国矿业大学优秀创新团队基金 (批准号: 2004ZCX012) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: chunhaoyin@sohu.com

量公式和电子顺磁共振的  $g$  因子公式, 计算了两种晶体材料的晶体结构常量和电子顺磁共振的  $g$  因子, 解释了掺杂对光谱行为的影响, 计算值和实验值符合得较好.

## 2. 理 论

根据中心场近似,  $\text{Co}^{3+}$  在  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体中的量子体系微扰哈密顿为

$$H = H_E(B, C) + H_{CF}(B_{20}, B_{40}, B_{43}) + H_{SO}(\xi) + \alpha L(L+1), \quad (1)$$

式中  $H_E$  为静电矩阵元哈密顿量,  $H_{CF}$  为晶体场矩阵元哈密顿量,  $H_{SO}$  为旋轨耦合矩阵元哈密顿量. 利用

不可约张量算符方法能够得到一个可以完全对角化的微扰哈密顿矩阵, 并由此来确定多重态能级在晶体场中的劈裂情况. 这里

$$H_{CF} + H_{SO} = \sum_{M_S M_L} B_k^q O_k^q(L_X, L_Y, L_Z) + \lambda L \cdot S. \quad (2)$$

由  $3d^4/3d^6$  离子的波函数  $|l^n S L M_S M_L\rangle$ ,  $|l^n S L J M_J\rangle$  可以表示为

$$|l^n S L J M_J\rangle = \sum_{M_S M_L} \alpha(S L M_S M_L, J M_J) |l^n S L M_S M_L\rangle, \quad (3)$$

式中  $\alpha(S L M_S M_L, J M_J)$  是 Clebsch-Gordan 系数. 因此, 利用不可约张量方法能够得到一个可完全对角化的哈密顿矩阵. 晶体场哈密顿矩阵元可以表示为

$$\begin{aligned} \langle l^n S L J M_J | H_{CF} | l^n \alpha' S' L' J' M_J' \rangle &= \delta_{SS'} \sum_{kq} B_{kq} (-1)^{J-M_J+S+L+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \\ &\times \langle l || C^{(k)} || l \rangle \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & k & J \\ L & S' & L' \end{Bmatrix} \times \langle l^n \alpha S L || U^{(k)} || l^n \alpha' S' L' \rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

自旋-轨道相互作用哈密顿矩阵元可以表示为

$$\begin{aligned} \langle l^n \alpha S L J M_J | H_{SO} | l^n \alpha' S' L' J' M_J' \rangle &= \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'} \xi (-1)^{L+S'} [(L+1)(2L+1)]^{1/2} \\ &\times \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \langle l^n \alpha S L || V^{(1)} || l^n \alpha' S' L' \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

在方程(4)(5)中  $\begin{pmatrix} * & * & * \\ * & * & * \end{pmatrix}$  和  $\begin{Bmatrix} * & * & * \\ * & * & * \end{Bmatrix}$  分

别是  $3-J$  和  $6-J$  符号. 矩阵  $\langle l^n \alpha S L || U^{(k)} || l^n \alpha' S' L' \rangle$  和  $\langle l^n \alpha S L || V^{(1)} || l^n \alpha' S' L' \rangle$  是约化矩阵元, 静电矩阵元可以表示为

$$E(\alpha \alpha' S L) = \sum_{k=0, 2, \dots, 2l} F_{(nl)}^{(k)} f_k(l^n \alpha \alpha' S L), \quad (6)$$

其中积分值  $F_{(nl)}^{(k)}$  只取决于径向波函数  $f_k(l^n \alpha \alpha' S L)$  与光谱项有关. 对  $d$  电子通常令

$$F^0 = A + (7/5)C,$$

$$F^2 = 49B + C,$$

$$F^4 = (441/35)C.$$

这里  $A$  参量在计算光谱能级时会被自然消去,  $B$  和  $C$  是 Racah 参量,  $\alpha$  是 Trees 修正参量 ( $B_{20}, B_{40}, B_{43}$ ) 是晶体场参量,  $\xi$  是自旋-轨道相互作用参量. 利用(4)–(6)式能够计算出  $H_{CF}, H_{SO}, H_E$  的全部矩阵元. 同时, 由轨道量子数来计算出相应的 Trees 修正  $\alpha L(L+1)$  矩阵元. 由此就可以构造一个  $3d^4/3d^6$  离子三角对称的 210 阶可完全对角化哈密顿矩阵.

## 3. 计算结果和讨论

### 3.1. 基态能级与晶体结构

由上述理论方法获得的 210 阶哈密顿矩阵分别是 Racah 参量  $B$  和  $C$ 、自旋-轨道相互作用参量  $\xi$ 、Trees 修正参量  $\alpha$  以及晶体场参量 ( $B_{20}, B_{40}, B_{43}$ ) 的函数, 参照文献[17–19]得到 Racah 参量  $B = 856 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3352 \text{ cm}^{-1}$ , Trees 修正参量  $\alpha = 55 \text{ cm}^{-1}$ , 自旋-轨道相互作用参量  $\xi = -577 \text{ cm}^{-1}$ . 然后根据下述晶体场参量与晶体结构常量的关系式及晶体结构常量的实验值 ( $R = 0.1953 \text{ nm}$ ,  $\Theta = 56.38^\circ$ ) 和  $3d$  轨道矢径期望值  $r^2 = 2.2949 \text{ a.u.}$ ,  $r^4 = 14 \text{ a.u.}$  进行计算, 得到一组晶体场参量值, 记为 ( $B'_{20}, B'_{40}, B'_{43}$ ) 再考虑配体和中心金属离子之间的共价效应<sup>[17, 18]</sup> 利用

$$B'_{20} = N^2 B_{20},$$

$$B'_{40} = N^2 B_{40},$$

$$B'_{43} = N^2 B_{43},$$

通过调节  $N$  ( $N$  是共价效应因子) 进行了大量拟合计算后, 最终得到 LiCoO<sub>2</sub> 晶体的晶场参量的最佳值:  $B_{20} = 1163 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{40} = 17705 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{43} = -21632 \text{ cm}^{-1}$ . 将上述各参量分别代入上节所述完全哈密顿矩阵进行对角化后, 分别计算了考虑旋轨相互作用的仅包括五重态、包括五重态 + 三重态以及五重态

+ 三重态 + 单重态的 LiCoO<sub>2</sub> 晶体的基态能级, 将求得的基态能级与实验值列于表 1 中. 用同样的方法, 计算了掺杂后的 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体(相应的各参量值为  $B = 856 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3352 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 55 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\xi = -577 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{20} = 1005 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{40} = 17788 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{43} = -21624 \text{ cm}^{-1}$ ) 的仅含五重态、包括五重态 + 三重态以及五重态 + 三重态 + 单重态的基态能级, 并将求得的各基态能级与实验值也列于表 1 中.

表 1 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体物质的基态光谱(单位:  $\text{cm}^{-1}$ )

LiCoO <sub>2</sub>				LiCoO <sub>2</sub> :Ni			
计算值 <sup>1)</sup>	计算值 <sup>2)</sup>	计算值 <sup>3)</sup>	实验值 <sup>4)</sup>	计算值 <sup>1)</sup>	计算值 <sup>2)</sup>	计算值 <sup>3)</sup>	实验值 <sup>4)</sup>
13432.59	13406.67	13370.54	13750	13423.98	13365.09	13364.85	
13429.47	13353.29	13352.95		13420.19	13348.80	13400.32	
13417.92	13391.01	13390.90		13410.24	13385.11	13372.38	
13405.17	13356.74	13356.57		13398.55	13353.30	13353.07	
13398.21	13400.48	13400.50		13391.98	13393.29	13393.26	
13384.75	13378.25	13377.91		13380.51	13372.79	13384.97	
13382.50	13370.70	13406.80		13376.82	13400.22	13348.40	
898.12	859.52	858.42	860	870.96	836.36	860.22	875
896.34	848.39	848.73		869.01	824.37	824.65	
847.92	820.58	820.72	810	823.92	799.62	799.71	789
787.11	747.95	748.27	748	766.73	728.75	729.03	738
751.57	684.41	678.28	690	734.03	666.58	835.27	
500.81	494.20	494.43	496	468.97	466.33	466.51	455
440.27	416.36	416.56	418	412.69	391.84	391.97	392
185.99	185.61	185.84	187	195.70	192.03	192.21	189
26.92	30.19	30.50		25.71	29.03	29.30	
0	0	0		0	0	0	

注: 1) 仅含<sup>5</sup>D 态.

2) 含<sup>5</sup>D 态和<sup>3</sup>L 态.

3) 含<sup>5</sup>D 态、<sup>3</sup>L 态和<sup>1</sup>L 态.

4) 取自文献 [20—28].

在最近邻点电荷模型中, 晶体场参数 ( $B_{20}$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{43}$ ) 与晶体结构常量 ( $R$ ,  $\Theta$ ) 有下列关系:

$$\begin{aligned}
 B_{20} &= -\frac{3}{2R^3} eQ r^2 [3(\cos^2 \Theta_1 + \cos^2 \Theta_2) - 2], \\
 B_{40} &= -\frac{3}{8R^5} eQ r^4 [35(\cos^4 \Theta_1 + \cos^4 \Theta_2) \\
 &\quad - 30(\cos^2 \Theta_1 + \cos^2 \Theta_2) + 6], \\
 B_{43} &= \frac{3\sqrt{35}}{4R^5} eQ r^4 (\sin^3 \Theta_1 \cos \Theta_1 \\
 &\quad - \sin^3 \Theta_2 \cos \Theta_2).
 \end{aligned} \quad (7)$$

参考文献 [15—19], 有  $r^2 = 2.2949 \text{ a.u.}$ ,  $r^4 = 14 \text{ a.u.}$   $Q$ ,  $R$ ,  $\Theta$  分别为有效电荷、键长、键角 ( $\Theta_1 =$

$-\Theta_2 = \Theta$ ) 利用 (7) 式计算了 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体结构常量 ( $R$ ,  $\Theta$ ), 两种晶体物质的晶体结构常量的理论计算结果与实验值分别列于表 2 中.

表 2 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体物质的晶体结构常量和电子顺磁共振  $g$  因子

		$R/\text{nm}$	$\Theta(^{\circ})$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
LiCoO <sub>2</sub>	实验值	0.1953	56.38		
	计算值	0.1979	55.68	2.015	2.161
LiCoO <sub>2</sub> :Ni	实验值	0.201	54.29	2.047	2.196
	计算值	0.203	55.11	2.015	2.171

注: 实验值取自文献 [29—32].

利用下列公式可将晶体三角场退化成立方场:

$$B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7} B_{40}^{\text{cubic}}, \quad (8)$$

并且  $B_{20} = 0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{40}^{\text{cubic}} = 17705 \text{ cm}^{-1}$ .

$$B_{43}^{\text{cubic}} = -\sqrt{10/7} B_{40}^{\text{cubic}}, \quad (9)$$

并且  $B_{20} = 0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{40}^{\text{cubic}} = 17788 \text{ cm}^{-1}$ .

在两种晶体物质的基态能级计算过程中,利用 210 阶矩阵公式和上述立方场的退化公式(8)和(9)得到了不考虑旋轨作用的立方对称下的基态能级,即得到由  $\text{Co}^{3+}$  基态 $^5D$  在立方对称晶体场作用下将分裂成一个轨道二重态 $^5E$  和一个轨道三重态 $^5T_2$ . 然后利用 210 阶三角对称的矩阵公式对角化得到了不考虑旋轨的三角对称基态能级,即在三角畸变晶体场作用下, $^5T_2$  将分裂成一个轨道单态 $^5A$  和一个轨道二重态 $^5E$  构成了基态能级为 3 条 $^5E$   $^5A$   $^5E$ . 然后考虑旋轨耦合作用,计算得到考虑旋轨作用的三角对称中, $^5E$  和 $^5A$  态再次分裂为 17 条基态能级.  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体的基态光谱值列于表 1 中,基态能级劈裂如图 1 所示. 由理论计算得到的两种材料的基态分裂规律与群论指出的光谱分裂规律完全相同.

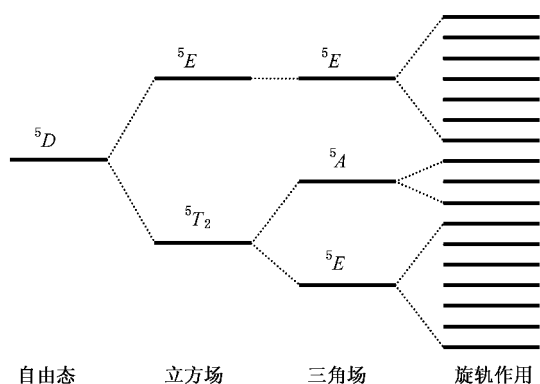


图 1  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体的基态能级劈裂图

考虑旋轨耦合和三角晶场对 $^5D$  态作用后, $^5D$  态的能级分裂数目为 17 条,基态 $^5E$  和激发态 $^5E$  各分裂为 7 条, $^5A$  态分裂为 3 条,理论计算进一步证实了群论的正确性.

由表 1 数据可以看出,对  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体中  $\text{Co}^{3+}$  的基态能级而言,三重态对基态能级的影响非常明显,考虑了自旋三重态的光谱值与实验值更接近, $\text{LiCoO}_2$  晶体中三重态对基态的相对最大贡献达到 10.4%, $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体中三重态对基态的相对最大贡献达到 11.4%,因而它们都是不可以忽略的.而且掺杂前后三重态对基态的贡献是不同的,

这是由于掺杂前后改变了晶体结构常量大小造成的.考虑自旋单重态对基态能级的贡献后谱线未发生新的分裂,而且谱线的裂矩变化一般也不是很显著,其相对最大贡献为 1%,这是许多研究者在研究 $^5D$  态光谱时忽略自旋单重态贡献的原因之一.但从表 1 数据看到,虽然  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体的大部分考虑自旋单重态的全谱项的谱值与仅考虑三重态和五重态的谱值相近,但个别谱值有较大跳跃,即掺杂后  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体的单重态对基态的最大贡献可以达到 20.2%,这说明掺杂后单重态对基态产生较大的影响.因此,由于掺杂的影响该谱线单重态谱对基态的贡献是不能忽略的.从表 1 还可以看出,将 Ni 元素掺杂到  $\text{LiCoO}_2$  晶体中形成的  $\text{LiCoO}_2:\text{Ni}$  晶体的谱值普遍比掺杂前要小,掺杂并没有改变  $\text{Co}^{3+}$  的基态能级劈裂的情况,只是对能级高低产生了影响,这是因为掺杂仅改变了晶体结构常量大小而没有改变该晶体结构的对称度.掺杂后光谱值的变化为研究掺杂对物质性质等方面的影响而奠定了理论和实验的基础.

由表 2 晶体结构常量的理论值和实验值可以看出, Ni 元素掺杂到  $\text{LiCoO}_2$  晶体中使  $\text{LiCoO}_2$  的晶体结构常量发生了改变,键长  $R$  呈增大的趋势,键角  $\Theta$  呈减小的趋势, $\text{Co}^{3+}$  的局域结构趋于狭长,晶体结构常量的理论计算值和实验值相对误差在 1.52% 以内.理论计算与实验值的比较,证实该理论计算是正确的.且掺杂前后理论计算值和实验值有同样的变化趋势,进而由理论和实验以及它们的相符都证实了基态谱值的变化是由掺杂引起的晶体结构常量大小的变化而引起的.一般而言,少量的掺杂不会改变晶体场的对称度.

从表 1 还可以看到,掺杂前后晶体的基态能级发生了改变,体现在计算过程中主要是由于晶体场参量( $B_{20}$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{43}$ )发生改变而引起的,参量  $B$ ,  $C$ ,  $\xi$ ,  $\alpha$  并没有改变.根据(7)式,晶体场参量( $B_{20}$ ,  $B_{40}$ ,  $B_{43}$ )是晶体结构常量( $R$ ,  $\Theta$ )的函数,也就是掺杂引起的晶体结构常量的变化导致了晶体场参量的改变,当把包括晶体场参量在内的所有参量代入矩阵公式进行计算时,便引起了基态能级的改变.因此, $\text{LiCoO}_2$  晶体和在  $\text{LiCoO}_2$  晶体中掺杂 Ni 后, $\text{Co}^{3+}$  局域结构常量的变化是引起  $\text{Co}^{3+}$  的基态能级变化的主要原因.

### 3.2. 电子顺磁共振 $g$ 因子

根据电子顺磁共振理论<sup>[17-19]</sup>,电子顺磁共振  $g$

因子表示如下:

$$\begin{aligned} g_{//} &= 2.0023 - \xi\Lambda_{//} / 2, \\ g_{\perp} &= 2.0023 - \xi\Lambda_{\perp} / 2, \end{aligned} \quad (10)$$

式中,

$$\begin{aligned} \Lambda_{//} &= \sum_{n \neq 0} \frac{0 | L_z | n \quad n | L_z | 0}{E_n - E_0} \\ &= \frac{0.7573^2}{E(^5D_{30}) - E(^5D_{40})}, \\ \Lambda_{\perp} &= \sum_{n \neq 0} \frac{0 | L_x | n \quad n | L_x | 0}{E_n - E_0} \\ &= \frac{0.4782^2}{E(^5D_{44}) - E(^5D_{40})}. \end{aligned}$$

$g_{//}$  和  $g_{\perp}$  是  $g$  因子的平行和垂直分量. 对于 LiCoO<sub>2</sub> 晶体, 有  $E(^5D_{30}) = 13370.54 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(^5D_{44}) = 416.56 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(^5D_{40}) = 0 \text{ cm}^{-1}$ . 对于 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体, 有  $E(^5D_{30}) = 13364.85 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(^5D_{44}) = 391.97 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(^5D_{40}) = 0 \text{ cm}^{-1}$ .

分别将  $E(^5D_{30}) = 13370.54 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(^5D_{44}) = 416.56 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(^5D_{40}) = 0 \text{ cm}^{-1}$  和  $E(^5D_{30}) = 13364.85 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(^5D_{44}) = 391.97 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(^5D_{40}) = 0 \text{ cm}^{-1}$  代入 (10) 式, 计算得到 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体的包含单重态、低自旋三重态和高自旋五重态的  $g_{//}$  和  $g_{\perp}$  值. 理论计算结果和实验值均列于表 2. 从表 2 可以看出, 掺杂后的理论计算  $g_{\perp}$  值比掺杂前的理论计算  $g_{\perp}$  值相对增大 0.5%, 掺杂前后的理论计算  $g_{//}$  值基本保持不变. 掺杂后的理论计算  $g_{\perp}$  值和  $g_{//}$  值与实验值符合得非常好, 掺杂前的  $g_{\perp}$  值和  $g_{//}$  值目前还没有可靠的实验数据可供验证, 有待今后的进一步研究.

## 4. 结 论

1) 本文推导了  $3d^4/3d^6$  离子在静电场、三角晶场和自旋-轨道耦合作用下的 210 阶全谱项哈密顿矩阵及最近邻点电荷模型晶体结构常量公式、电子顺磁共振  $g$  因子公式. 研究了 LiCoO<sub>2</sub> 晶体和掺入 Ni 元素后的 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体中  $\text{Co}^{3+}$  的基态能级、晶体结构常量及电子顺磁共振  $g$  因子, 与实验对比的结果令人满意, 掺杂对  $g_{\perp}$  和  $g_{//}$  的影响较小.

2) 晶体物质的掺杂将影响 LiCoO<sub>2</sub> 晶体的晶体结构常量大小, 进而改变其基态光谱能级的大小, 即在 LiCoO<sub>2</sub> 晶体中掺入 Ni 后  $\text{Co}^{3+}$  局域结构常量大小的变化是引起  $\text{Co}^{3+}$  的基态能级变化的主要原因, 但不会产生新的分裂.

3) 给出了 LiCoO<sub>2</sub> 晶体和掺入 Ni 后的 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体的基态能级, 包括考虑单重态、三重态、五重态谱项的基态能级, 证实了三角劈裂各能态理论研究的正确性, 计算结果与实验值符合得很好.

4) 计算结果表明: 在 LiCoO<sub>2</sub> 晶体和 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体的光谱中三重态对基态的影响是非常明显的, 不能忽略; LiCoO<sub>2</sub> 晶体基态能级的自旋单重态对基态影响较小, 而掺杂后 LiCoO<sub>2</sub>:Ni 晶体基态能级的自旋单重态个别谱值对基态影响较大. 这表明自旋单重态对未来更精细的光谱研究或掺杂对基态光谱的影响具有重要意义, 自旋单重态可能对掺杂后晶体的基态能级有较大的影响. 这些还有待进一步的实验和理论研究加以证实.

[1] Hu L Y, Yang Q, Ji Y H et al 2004 *J. Jiangxi Normal Univ. (Natural Science)* **28** 518 (in Chinese) [胡利云、杨 琪、嵇英华等 2004 江西师范大学学报(自然科学版) **28** 518]

[2] Julien C, Camacho-Lopez M A, Escobar-Alarcon L et al 2001 *Mater. Chem. Phys.* **68** 210

[3] Bok J S, Lee J H, Kim D P et al 2004 *Solid State Ionics* **169** 139

[4] Amdouni N, Zarrouk H, Soulette F et al 2003 *Mater. Chem. Phys.* **80** 205

[5] Julien C, Letranchant C, Rangan S et al 2000 *Mater. Sci. Eng. B* **76** 145

[6] Xu X G, Wei Y J, Meng X et al 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 210 (in Chinese) [徐晓光、魏英进、孟 醒等 2004 物理学报 **53** 210]

[7] Yang Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1981 (in Chinese) [杨子元 2004 物理学报 **53** 1981]

[8] Xu X G, Wang C Z, Liu W et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 313 (in Chinese) [徐晓光、王春忠、刘 伟等 2005 物理学报 **54** 313]

[9] Li F Z, Zhou Y Y 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 472 (in Chinese) [李福珍、周一阳 1998 物理学报 **47** 472]

[10] Wang J Z, Zhang Y Z, Zhang S Y et al 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1815 (in Chinese) [王俊忠、张永照、张淑艳等 1995 物理学报 **44** 1815]

[11] Jiang D Q, Li M H, Yu W L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1625 (in Chinese) [蒋德琼、李敏惠、余万伦 1997 物理学报 **46** 1625]

[12] Zhang X M, Zeng B Q, Yu W L 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 637 (in Chinese) [张新明、曾葆青、余万伦 1994 物理学报 **43** 637]

- [ 13 ] Yin C H , Zhang G Y , Yin Z 2003 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **20** 243 ( in Chinese ) [ 殷春浩、张国营、尹 钊 2003 原子与分子物理学报 **20** 243 ]
- [ 14 ] Zhou Y Y 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 122 ( in Chinese ) [ 周一阳 1995 物理学报 **44** 122 ]
- [ 15 ] Yin C H , Han K , Ye S W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2280 ( in Chinese ) [ 殷春浩、韩 奎、叶世旺 2003 物理学报 **52** 2280 ]
- [ 16 ] Yin C H , Wu Y X , Jiao Y 2003 *Acta Photon. Sin.* **32** 382 ( in Chinese ) [ 殷春浩、吴玉喜、焦 扬 2003 光子学报 **32** 382 ]
- [ 17 ] Griffith J S 1965 *Theory of Transition Metal Ions* ( Shanghai : Shanghai Science and Technology Publishers ) ( in Chinese ) [ 格里菲斯 J S 1965 过渡金属离子理论 ( 中文版 ) ( 上海 : 上海科学技术出版社 ) ]
- [ 18 ] Zhao M G 1991 *Crystal Field and Electron Paramagnetic Resonance Theory* ( Beijing : Science Press ) ( in Chinese ) [ 赵敏光 1991 晶体场和电子顺磁共振理论 ( 北京 : 科学出版社 ) ]
- [ 19 ] Zhao M G 1988 *Crystal Field Theory* ( Chengdu : Sichuan Education Publishing House ) ( in Chinese ) [ 赵敏光 1988 晶体场理论 ( 成都 : 四川教育出版社 ) ]
- [ 20 ] Julien C 2000 *Solid State Ionics* **136**—**137** 887
- [ 21 ] Babu B R , Periasamy P , Thirunakaran R *et al* 2001 *Int. J. Inorg. Mater.* **3** 401
- [ 22 ] Fragnaud P , Nagarajan R , Schleich D M *et al* 1995 *J. Power Sources* **54** 362
- [ 23 ] Kosova N V , Anufrienko V F , Larina T V *et al* 2002 *J. Solid State Chem.* **165** 56
- [ 24 ] Julien C 2003 *Solid State Ionics* **157** 57
- [ 25 ] Julien C , Camacho-Lopez M A , Mohan T *et al* 2000 *Solid State Ionics* **135** 241
- [ 26 ] Castro-García S , Castro-Couceiro A , Señaris-Rodríguez M A *et al* 2003 *Solid State Ionics* **156** 15
- [ 27 ] Chem G , Hao W , Shi Y *et al* 2000 *J. Mater. Res.* **15** 583
- [ 28 ] Park H Y , Lee S R , Lee Y J *et al* 2005 *Mater. Chem. Phys.* **93** 70
- [ 29 ] Zhang F P 1995 *J. Instrumental Analysis* **11** 26 ( in Chinese ) [ 张福平 1995 分析测试学报 **11** 26 ]
- [ 30 ] Zhang W M , Yang Y H , Sun S X *et al* 2000 *Chin. J. Inorg. Chem.* **16** 873 ( in Chinese ) [ 张卫民、杨永会、孙思修等 2000 无机化学学报 **16** 873 ]
- [ 31 ] Yang H Q , Sun B Y , Wang G Q *et al* 1996 *Acta Phys. Chem. Sin.* **12** 716 ( in Chinese ) [ 杨华铨、孙宝云、王纲群等 1996 物理化学学报 **12** 716 ]
- [ 32 ] Angelov S , Friebel C , Zhecheva E *et al* 1992 *J. Phys. Chem. Solids* **53** 443

## Spectrum structure and $g$ factor of electron paramagnetic resonance of $\text{LiCoO}_2$ crystal doped with $\text{Ni}^{*}$

Yang Liu Yin Chun-Hao<sup>†</sup> Jiao Yang Zhang Lei Song Ning Ru Rui-Peng

( College of Science , China University of Mining and Technology , Xuzhou 221008 , China )

( Received 25 July 2005 ; revised manuscript received 26 October 2005 )

### Abstract

In the weak field scheme , the complete diagonalizing Hamiltonian matrices and the constants of crystal structure and  $g$  factor of electron paramagnetic resonance are derived for  $3d^4/3d^6$  ions configuration in the trigonal symmetry in terms of Racah's irreducible tensor operator method. The ground-state energy levels and the constants of crystal structure and  $g$  factor of electron paramagnetic resonance of the  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Ni}$  crystals are studied. The spin singlets and triplet of the ground-state energy levels of the  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Ni}$  crystals are taken into consideration in the calculation and application of the crystal-field energy of  $3d^4/3d^6$ . The changes of the constants of local structure , which are the causes of the changes of the ground-state energy levels of the  $\text{Co}^{3+}$  , and the values of  $g$  factor of electron paramagnetic resonance of  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2 \cdot \text{Ni}$  crystals are also studied. The theoretical results are in good agreement with the experimental observations.

**Keywords :** ground-state energy levels , doping , crystal structure ,  $g$  factor

**PACC :** 7170C , 7630F

\* Project supported by the Laboratory Set-up Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars from the Ministry of Education of China ( Grant No. 200318 ) and the Foundation for Excellent Innovative Team of China University of Mining and Technology ( Grant No. 2004ZCX012 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : chunhaoyin@sohu.com