
**PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF THE
INTERCALATION REACTION OF ALKALI METALS IN
TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES**

Ph.D. Dissertation

Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

Freie Universität Berlin

Dino Tonti

August 2000

**PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF THE
INTERCALATION REACTION OF ALKALI METALS IN
TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES**

Ph.D. Dissertation

FB Biologie, Chemie, Pharmazie

Freie Universität Berlin

Dino Tonti

born in Latina, Italy

August 2000

The present work has been conducted between November 1996 and February 2000 at the Hahn-Meitner-Institut in Berlin, under the supervision of Prof. Dr. W. Jaegermann and Priv. Doz. Dr. C. Pettenkofer

1st referee: Prof. Dr. W. Jaegermann

2nd referee: Prof. Dr. H. Tributsch

Oral examination: October 24, 2000

Zusammenfassung

Die Einlagerung von Alkaliatome in geeignete Festkörper ist von wesentlicher praktischer Bedeutung. Diese Reaktion, auch bekannt als Interkalation, konserviert gewöhnlich die Struktur des Wirtes und ist für geeignete Wirt-Gast-kombinationen thermodynamisch stark bevorzugt. Hochentwickelten Batterien, die auf diesem Prozeß basieren, sind in der Massenskala für eine Dekade produziert worden.

Dank der bedeutenden Entwicklung der Strukturanalyse für Festkörper ist die Kristallstruktur der interkalierten Verbindungen mit großer Genauigkeit bekannt. Viel weniger untersucht ist die elektronische Struktur der Interkalationsphasen in Abhängigkeit von der Einlagerungskonzentration des Gastspezies. Eine allgemeine Übereinstimmung über die elektronische Struktur in Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast ist bisher nicht erreicht worden. Außer durch theoretische Modelle kann die elektronische Struktur von Festkörpern durch Photoelektronenspektroskopie experimentell beschrieben werden. Diese Technik ist bereits für die *in-situ* Untersuchung der Einlagerung von Alkalimetalle in schichtartige Chalkogenid-Einkristalle verwendet worden. In desartigen Modellexperimenten wird das Metall auf die im UHV gespaltene Oberfläche eines Kristalles aufgedampft.

Dieses Verfahren ist in dieser Arbeit auch für eine systematische Untersuchung verwendet worden, um die elektronische Struktur des Einlagerungsverbindung mit dem Wirt, dem Gast und seiner Konzentration aufeinander zu beziehen.

Na wurde auf Schichtgitter der Formel MX_2 mit Übergangmetallen der Gruppen IVb (Ti) und Vb (Ta) und Chalkogene von unterschiedlicher Größe (S und Se) aufgedampft. Trotz der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften des Wirtes, wurden im Allgemein ähnliche Eigenschaften zwischen TiX_2 und TaX_2 beobachtet: Die Verschiebung der elektronischen Niveaus des Chalkogen zu höheren Bindungsenergien, Verbreiterung der Übergangmetallniveaus und eine geringe Abnahme der Austrittsarbeit. Andererseits konnte die Ausbildung einer großen Bandlücke zwischen den Ti 3d und S 3p Zuständen im TiS_2 in den entsprechenden Zuständen von $TiSe_2$ nicht beobachtet werden.

Alkalimetalle unterschiedlicherer Größe sind durch sequentielles Aufdampfen auf die gleiche Probe verglichen worden. Es konnte festgestellt worden, daß kleinere Atome eine höhere Interkalationstriebkraft aufweisen. Sie können sogar die Deinterkalation der größeren Alkaliatome verursachen.

Wegen der schnellen Alkalidiffusion in das Kristallvolumen kann in den oben beschriebene Experimenten mit Einkristallen nur eine kleine Grenzgastkonzentration erreicht werden. Es war nicht möglich, interkalierten Proben mit hohen Konzentrationen herzustellen. Zu untersuchung höherer Konzentrationen ist eine UHV-Herstellung der Dünnschichten von TiS_2 entwickelt worden. Durch simultane Verdampfung von molekularen Prekursoren auf ein erhitztes Substrat konnten nm-skalierte polykristalline Schichten erstellt werden. Diese wurden dann als Substrat für die Na-Deposition verwendet. Mit diesen dünnen Schichten wurde keine Begrenzungskonzentration beobachtet. Das beweist die Möglichkeit *in-situ* völlig interkalierte Materialien zu präparieren.

Bei der gleichen Herstellung konnten TiS_2 Schichten auf $\text{Na-}\beta\text{'-Al}_2\text{O}_3$, ein bekannter Na^+ Festkörper-Ionenleiter, abgeschieden werden. Folglich war die Untersuchung einer *in-situ* hergestellten elektrochemischen Festkörperzelle möglich, die im UHV in einer gekoppelten elektrochemischen und PES-Messung verwendet werden könnte. Die Gastkonzentration wurde damit auf bisher unerreichter Stufe kontrolliert, und die elektronische Struktur wurde gleichzeitig beobachtet. Da die Elektrodenspannung vom chemischen Potential des Gastes in der Wirtsmatrix abhängt, ist damit ein Zusammenhang zwischen thermodynamischen Daten und elektronischer Struktur herzustellen. Das chemische Potential des Gastatoms wurde in einen elektronischen und ionischen Beitrag aufgeteilt, was den getrennten Wechselwirkungen zwischen eingelagerte Elektronen und Ionen mit dem Wirt entspricht. Beide Beiträge ändern sich mit der Interkalation und ergeben den entsprechenden Spannungsabfall. Der Ionenanteil beträgt ungefähr ein Drittel des gesamten Spannungsabfalls. Die beobachtete Änderung der ionischen und elektronischen Beiträge zur Batteriespannung kann in der Näherung des „rigid band models“ als Kriterium für die qualitative Auswahl von Interkalationsbatterien genutzt werden. Jedoch zeigen detaillierte Analysen der Verschiebungen von Bindungsenergien einen Ladungstransfer von Alkaliatom auf das Übergangsmetall, aber auch auf das Chalcogen. Diese Ergebnisse zeigen die Grenzen des „rigid band models“, da durch die Einlagerung die Hybridisierung der elektronischen Zustände verändert wird und sich somit die Bandstruktur verändert. Beweis einer möglichen kovalenten Na-S Wechselwirkung wurde in Na_xTiS_2 auch gefunden .

Das ausführliche Verständnis der elektronischen Struktur der Interkalationsverbindung, wie es von der hier verwendeten Methode bereitgestellt wird, ergibt einen experimentelles Ansatz zur Deutung der Spannungs-Konzentrationsprofile der Elektrodenmaterialien und kann ein wichtiges Hilfsmittel in der Auswahl und im Design neuer Systeme sein.

Abstract

The insertion of alkali atoms into appropriate solid materials is of great practical interest. This reaction, also known as intercalation, typically preserves the hosts' structure and is for certain host-guest combinations thermodynamically strongly favored. Advanced batteries based on this process have been produced in mass scale for a decade.

Thanks to the significant improvements of structural analysis for the investigation of solid materials the crystal structure of intercalated compounds is known with great accuracy. Much less detailed is the knowledge of their electronic structure. No general agreement has been reached on the nature and the extent of the interactions between host and guest. Besides using theoretical models the electronic structure of solid materials can be experimentally described by photoelectron spectroscopy. This technique has previously been used for the *in-situ* investigation of the intercalation of alkali metals into layered chalcogenide single crystals. In these model experiments the metal is deposited onto the UHV-cleaved surface of a crystal.

This approach has also been used in the present work for a systematic study to correlate the electronic structure of the intercalation compound with the host, the guest and its concentration.

Na has been deposited onto layered dichalcogenides of formula MX_2 , using transition metals of the groups IVb (Ti) and Vb (Ta) and chalcogens of different size (S and Se). In spite of the different electronic properties of the host, only similar general features could be observed between TiX_2 and TaX_2 : shift of the chalcogen levels to higher binding energies, broadening of the transition metal levels, and a small decrease of the work function. Instead, whereas the opening of a large gap was induced between the valence states Ti 3d and S 3p states of TiS_2 no comparable effect was observed in the corresponding states of TiSe_2 .

Alkali metals of different size have been compared by co-deposition onto the same host sample. It has been found that in general smaller atoms have a higher intercalation driving force, even being able to induce the deintercalation of larger species if previously deposited.

Due to fast alkali diffusion into the bulk of the crystals only a limiting guest concentration could be obtained, and it was not possible to study highly intercalated samples. For this purpose an UHV preparation of TiS_2 thin films has been developed. By simultaneous evaporation of molecular precursors onto a heated substrate nm-sized polycrystalline films have been obtained. These have been used as substrate for Na deposition. With these thin films no limiting concentration was observed, demonstrating the possibility to *in-situ* prepare fully intercalated materials.

With the same preparation TiS_2 thin films could be deposited onto $\text{Na-}\beta\text{'-Al}_2\text{O}_3$, a well-known solid Na^+ ion conductor. Therefore it was possible to *in-situ* prepare a solid-state electrochemical cell, which could be operated in UHV in a coupled electrochemical and PES measurement. Thus, not only the guest concentration can be controlled at unparalleled level by keeping the electronic structure under control. Since the electrode potential depends on the chemical potential of the guest in the host matrix, a correlation between thermodynamic data and electronic structure is possible. The chemical potential of the guest atom is considered to split in an electronic and an ionic contribution corresponding to the separated interactions of inserted electrons and ions with the host. Both contributions vary along intercalation following the potential drop. The ionic component contributes for about one third to the battery voltage. The observed parallel variation of both ionic and electronic contributions can be used within the rigid band approximation as criterion for the qualitative choice of materials for intercalation batteries. However, detailed analysis of the shifts of binding energies suggests a partial charge transfer from the intercalated alkali metal to the transition metal, but also to the chalcogen. These results indicate the limits of the rigid band model due to a rehybridization of electronic states with intercalation which will change the electronic band structure. Evidence of a possible covalent Na-S interaction in Na_xTiS_2 was also found.

The detailed understanding of the electronic structure of the intercalation compound provided by this method gives an experimental approach to the interpretation of the voltage-composition profiles of electrode materials, and may thus become an important tool in the selection and design of new systems.