

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}_{1+N}\text{Ni}_N\text{O}_{3N+1}$ ($N=1, 2, 3.. \infty$): РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ЗОННЫЕ РАСЧЕТЫ В ЛППВ-ПРИБЛИЖЕНИИ

Уваров В.Н., Сенкевич А.И., Урубков И.В. *

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. акад. Вернадского, 36, Киев-142, 03680 ГСП, Украина

* Факс: 38 (044) 424 2561, E-mail: urubkov@imp.kiev.ua

Введение

Лантаноидсодержащие оксиды никеля обладают целым рядом физических свойств, интересных как с научной, так и с практической точек зрения. При определенном составе, температуре, давлении никелиты редкоземельных элементов (НРЗЭ) испытывают переходы металл - изолятор, меняют тип магнитного упорядочения. Химическое и пространственное строение позволяют использовать эти вещества и в качестве мембран для выделения чистого кислорода из различных газовых смесей. Члены гомологического ряда оксидных соединений с составом $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3.. \infty$) интересны тем, что в комбинации с твердым оксидным электролитом они способны длительно работать в качестве катодов при повышенных температурах в газовых средах с высоким парциальным давлением кислорода.

Очевидно, что перечисленные выше свойства в основном определяются и управляются электронной структурой данных оксидов. Целью настоящей работы являлось исследование электронного строения соединений в проводящем состоянии: установление картины химических связей, обнаружение корреляции между кристаллической и электронной структурами.

Для решения этих задач применен комплексный подход, основанный на использовании рентгеноэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров, а также результатов зонных расчетов в ЛППВ-приближении [1] с градиентной аппроксимацией электронной плотности в форме [2].

Результаты и обсуждение

На рис. 1-4 приведены рентгеноэлектронные, рентгеновские спектры и результаты квантовомеханических расчетов, совмещенные в единой энергетической шкале. Положения уровня Ферми (E_F) для рентгеновских спектров никеля и кислорода определены по рентгеноэлектронным спектрам $\text{Ni}2p_{3/2}$ - и $\text{O}1s$ - уровней.

Видно, что результаты расчета и эксперимента хорошо согласуются друг с другом. Из рисунков видно, что валентная полоса каждого

из соединений состоит из двух энергетически разделенных частей. Анализ расчетных данных показывает, что зона глубоких состояний расположена в интервале энергий от -21 до -15 эВ и представлена в основном гибридами $\text{La}5p$ - и $\text{O}2s$ -состояниями.

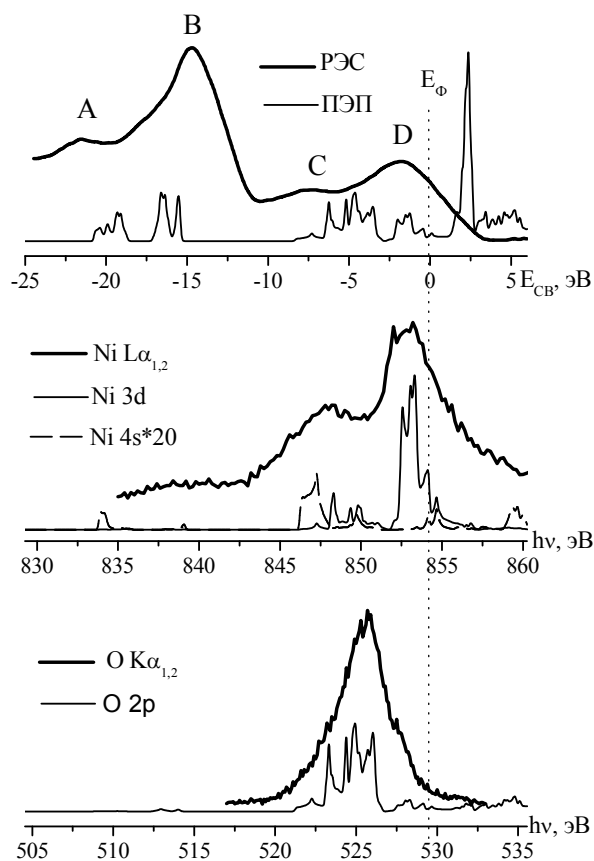


Рис.1. Рентгеноэлектронные (РЭС- здесь и далее в рисунках), рентгеновские $\text{Ni}L\alpha_{1,2}$ - $\text{O}K\alpha_{1,2}$ - спектры и результаты расчета электронной структуры окисла La_2NiO_4 : ПЭП- полная электронная плотность; вертикальные линии (E_F) здесь и далее в рисунках соответствуют положению уровня Ферми; горизонтальные оси отображают энергии связи ($E_{св.}$) электронов и энергии ($h\nu$) рентгеновских фотонов.

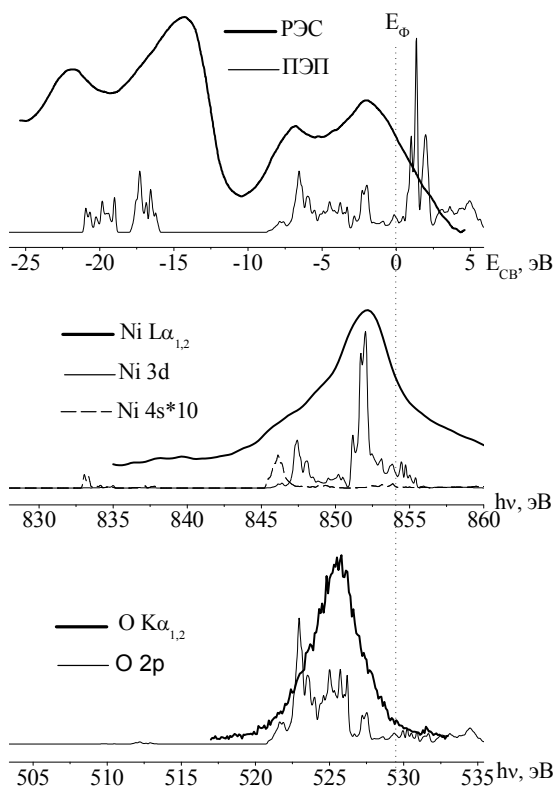


Рис.2. Результаты исследований электронной структуры оксида $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$.

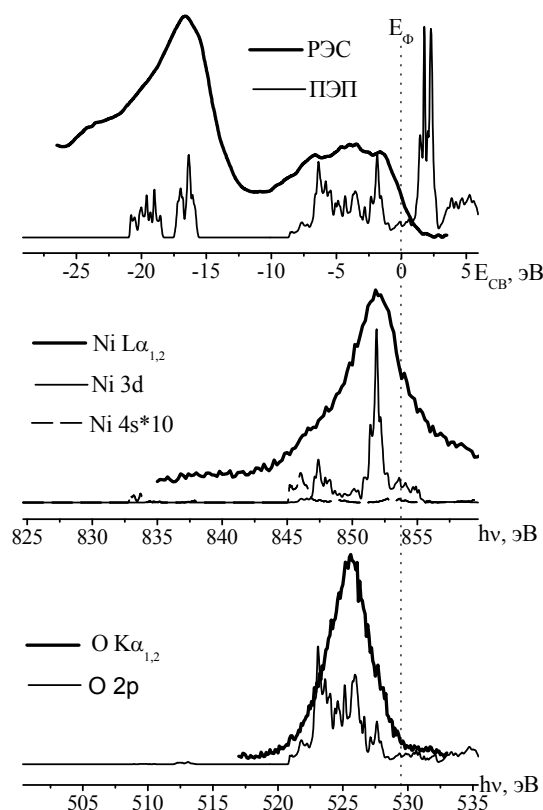


Рис.3. Результаты исследований электронного строения соединения $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

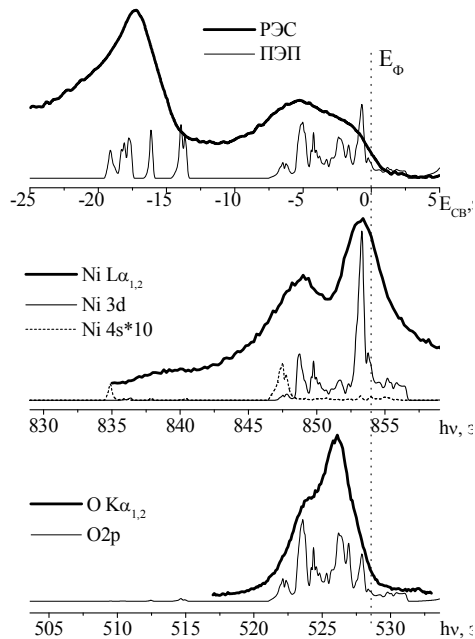


Рис.4. Результаты исследований электронной структуры оксида LaNiO_3 .

Прифермиевская полоса, сформированная преимущественно $\text{O}2p$ - и $\text{Ni}3d$ -орбиталями, простирается на глубину порядка 8эВ от уровня Ферми. На уровне Ферми доминируют $3d_{z^2}$ -электроны никеля. Зона проводимости представлена в основном свободными $\text{La}4f$ - и $\text{La}5d$ -состояниями.

При дальнейшем анализе расчетных данных становится очевидно, что с ростом n происходит перенос электронной плотности с $\text{Ni}3d_{z^2}$ - на $\text{Ni}3d_{x^2-y^2}$ -орбитали. Это приводит к ослаблению ковалентных σ -связей между La-O и Ni-O слоями, а также вызывает значительное падение заселенности уровня Ферми. Проводимость соединений ряда $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1,2,3$) должна падать с ростом n .

Выводы

1. На уровне Ферми соединений $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$) превалируют $\text{Ni}3d_{z^2}$ -состояния.
2. С ростом n происходит перенос электронной плотности с $\text{Ni}3d_{z^2}$ - на $\text{Ni}3d_{x^2-y^2}$ -орбитали с сопутствующим понижением электронной плотности на уровне Ферми, чем может быть обусловлено снижение проводимости при переходе от La_2NiO_4 к $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

Литература

1. Singh D. Plane waves, pseudopotentials and LAPW method. Kluwer Academic, 1994.
2. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M., Phys.Rev.Let. 1996;77: 3865.