

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НИКЕЛИТОВ ЛАНТАНА

Бондаренко Т.Н.*, Урубков И.В.⁽¹⁾, Зырин А.В., Уваров В.Н.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения им.И.Н.Францевича НАН Украины,
ул.Кржижановского, 3, г.Киев, 03142, Украина,

⁽¹⁾ Институт металлофизики им Курдюмова НАН Украины,
пр. Вернадского, 36, г.Киев, 03142, Украина

* Факс: 4243573 E-mail: rs@ipms.kiev.ua

Введение

Объектами изучения в данной работе были никелиты лантана состава $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$ (при $n=1-3$), где δ отражает изменение содержания кислорода в соединении в зависимости от доли трехвалентного никеля. Для сравнения исследовались никелат лантана LaNiO_3 , а также оксиды NiO и La_2O_3 .

Никелиты были получены твердофазным синтезом из вышеназванных оксидов, а LaNiO_3 – методом совместного осаждения гидроксо-оксалатов. Вещества имеют следующие кристаллические структуры: $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ – искаженную структуру типа K_2NiF_4 ; $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ – слоистую перовскитоподобную. Все эти структуры подобны структурам класса фаз Раддлсдена-Поппера [1]. В этих никелитах n последовательных перовскитных слоев (LaNiO_3) перемежаются слоями (LaO) типа NaCl вдоль кристаллографического направления c . Поэтому формульный состав этих веществ может быть записан как $(\text{LaO})(\text{LaNiO}_3)$. LaNiO_3 имеет ромбоэдрически искаженную перовскитную структуру, у NiO – структура типа NaCl ; у La_2O_3 – структура типа La_2O_3 . Общим для структур никель-содержащих веществ является наличие в них кислородных октаэдров (правильных или слегка искаженных). В никелитах атомы лантана находятся в межоктаэдрических промежутках.

У La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ в диапазоне температур ниже (200-300) °C температурная зависимость электропроводности имеет полупроводниковый характер. При более высоких температурах она приобретает металлический характер. Эти вещества и материалы на их основе способны длительное время работать при повышенных температурах в газовой среде с высоким парциальным давлением кислорода. Они совместимы с оксидными твердыми электролитами. В частности, с таковыми на основе кубического диоксида циркония. Все эти свойства делают никелиты перспективными для применения в качестве катодов топливных элементов и других источников тока.

Как известно, электрофизические и оптические свойства веществ связаны с их электронным строением (ЭС). Поэтому выяснение характерных черт и особенностей ЭС никелитов является актуальной задачей. Изучение зонной структуры этих веществ экспериментальными методами с анализом энергетического распределения электронов различной симметрии, принадлежащих атомам разного сорта, ранее не проводилось. Для LaNiO_3 первое комплексное исследование ЭС с использованием методов рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии (а также с расчетом зонной структуры) выполнено в [2]. В настоящей работе в этом веществе La -спектры никеля получены в более широком энергетическом интервале, чем в [1], что позволило более достоверно судить о строении валентной зоны LaNiO_3 вблизи ее дна.

Целью работы было следующее: а) с использованием методов рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии определить, как влияет на строение валентной зоны никелитов изменение соотношения никеля и кислорода; б) установить, имеются ли общие закономерности в ЭС всех рассматриваемых сложных Ni-содержащих веществ; в) определить, участвуют ли в межатомном взаимодействии субвалентные $\text{La } 5p$ -электроны; г) выяснить генезис ЭС никелитов; д) дать интерпретацию полученных результатов; е) построить модель ЭС никелитов.

Результаты и обсуждение

Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры получены, соответственно, на спектрометрах САРФ-1 и Kratos.

NiLa -спектры (полосы) характеризуют энергетическое распределение $ds(3d4s)$ -электронов в валентной зоне (ВЗ). В силу низкой плотности s -состояний можно считать, что форма спектра отображает главные черты распределения валентных d -электронов никеля. OKa -спектры характеризуют распределение валентных $p(2p)$ -электронов кислорода в ВЗ. В NiLa -полосах никелитов имеется высокоэнергетический максимум и

низкоэнергетическое плечо. Переход в соединениях к меньшим значениям n (от $n=3$ у $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ к $n=2$ у $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$) вызывает увеличение интенсивности этого плеча и превращение его во второй максимум в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($n=1$). В никелитах различного состава ширина основной части полос практически не изменяется и составляет примерно 13 эВ. Форма полосы в них сложнее, чем в NiO , а ее ширина примерно в два раза больше (в NiO она составляет 6-7 эВ). Относительное расположение полос в NiO и никелитах позволяет утверждать, что в их спектрах в интервале энергий примерно (848-854) эВ отобрано распределение электронов никеля, участвующих во внутриоктаэдрических связях Ni-O .

Во всех рассматриваемых никелитах форма и ширина $\text{OK}\alpha$ -полос близки, и изменение соотношения Ni/La слабо сказывается на общем характере полосы. Сопоставление $\text{OK}\alpha$ -полос в никелитах и в исходных оксидах показывает, что форма энергетического распределения $\text{O}2p$ -состояний значительно ближе к таковой в NiO , чем в La_2O_3 . Это свидетельствует о том, что в никелитах в связях O-Ni участвует больше атомов кислорода, чем в связях O-La .

Все полученные данные об ЭС никелитов проанализированы с учетом кристаллохимических особенностей этих веществ.

Зонные схемы $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$, а также схема LaNiO_3 [2] позволяют охарактеризовать строение ВЗ этих и близких к ним веществ (включая $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$). Ширина их ВЗ составляет примерно 22-24 эВ. ВЗ состоит фактически из двух подзон: верхней и нижней. Их ширина равна примерно 10-12 эВ и 12 эВ. Во всей ВЗ находятся d -электроны никеля, распределение которых имеет максимум в верхней подзоне вблизи уровня Ферми. Энергетически ниже находится яркая особенность типа горба. В верхней зоне находятся и p -электроны кислорода, гибридные с $\text{Ni } d$ -электронами. У дна ВЗ в области локализации $\text{O}2s$ -электронов существует небольшое увеличение d -электронной плотности никеля. В нижней подзоне также имеет место гибридизация $\text{O}2s$ -и субвалентных $\text{La}5p$ -электронов. Наш опыт изучения ЭС оксидных соединений $3d$ -переходных металлов [3, 4] позволяет утверждать, что в распределении валентных $\text{Ni}p(4p)$ -

и $\text{Ni}d$ -электронов будет ряд общих черт. В верхней части зоны будет находиться яркий максимум этих электронов, гибридных с $\text{O}2p$ -электронами. В нижней части ВЗ будет располагаться более слабый максимум $\text{Ni}p$ -электронов, гибридных с $\text{O}2s$ -, так и с $\text{La}5p$ -электронами.

Изложенное позволило нам построить модель ЭС всех рассмотренных никелитов и предсказать, что ЭС других соединений La_2O_3 с оксидами ряда $3d$ -металлов (Mn, Fe, Co), будет в значительной мере подобно таковому для никелитов лантана.

Выводы

1. Показано, что изменение соотношения никеля и кислорода заметно влияет на энергетическое распределение валентных $\text{Ni}d$ -электронов и значительно слабее – на распределение валентных $\text{O}p$ -электронов.
2. В электронном строении всех рассматриваемых никелитов и NiO имеются общие черты, обусловленные наличием в них Ni -содержащих кислородных октаэдров.
3. Субвалентные $5p$ -электроны, принадлежащие замкнутой оболочке, в межатомном взаимодействии участвуют.
4. Электронное строение никелитов сохраняет ряд черт электронного строения оксидов, из которых они синтезируются.
5. Построена модель зонной структуры рассмотренных никелитов.
6. Сделан прогноз об электронном строении La -содержащих манганитов, ферритов и кобальтитов.

Литература

1. Ruddlesden S.N., Popper P., Acta Crystallogr. 1958; **11**: 541.
2. Уваров В.Н. и др. Особенности электронного строения окисла LaNiO_3 , обладающего металлическим типом проводимости. Металлофиз. новейш. технол., 2001; **23** (4): 419-429.
3. Bondarenko T.N. et al. Phase transition in oxides $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and their electronic structure. Journ. Korean. Phys. Soc. 1998; **32**: S65-S67.
4. Бондаренко Т.Н. и др. Электронное строение окислов Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 . Неорг. матер., 1975; **11**(11): 2015-2021.