

А. А. Лаврентьев, П. Н. Шкумат, Е. И. Копылова, Б. В. Габрельян,
А. К. Синельниченко, И. Ю. Завалий, О. Ю. Хижун

Рентгеновские фотоэлектронные спектры и особенности электронно-энергетической структуры кислородстабилизированных фаз Zr_4Fe_2O и Zr_4Ni_2O

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. М. Солониным)

Получены рентгеновские фотоэлектронные (РФ) спектры, а также рассчитана “из первых принципов” электронная структура оксидов Zr_4Fe_2O и Zr_4Ni_2O — перспективных аккумуляторов водорода. С помощью метода присоединенных плоских волн получены кривые плотностей электронных состояний указанных оксидов. Для оксида Zr_4Fe_2O выполнено сопоставление в единой энергетической шкале РФ-спектра валентных электронов с данными теоретического зонного расчета кривой полной плотности электронных состояний и получено хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов для электронной структуры исследуемого соединения. Результаты теоретических расчетов свидетельствуют о сходстве электронной структуры оксидов Zr_4Fe_2O и Zr_4Ni_2O и указывают на то, что наиболее существенный вклад в валентную зону этих соединений осуществляют $Fe(Ni)3d$ -состояния, причем их вклад наибольший у потолка валентной зоны.

Основной интерес к бинарным соединениям Zr_2M (M — атом переходного металла) обусловлен высокой перспективностью использования их в качестве материалов-накопителей водорода. Такими материалами являются соединения Zr_2M ($M = Fe, Co, Ni$), которые синтезируются в структуре типа $CuAl_2$. Указанные соединения поглощают значительное количество атомов водорода (более чем один атом водорода на атом металла). В частности, в работах [1–3] приводятся результаты успешного синтеза гидридов (дейтеридов) состава $Zr_2FeH_{\sim 4,5}$, Zr_2FeD_5 , $Zr_2CoD_{4,85}$ и $Zr_2NiD_{4,74}$.

Тем не менее, соединения Zr_2M ($M = Fe, Co, Ni$) привлекают к себе пристальное внимание исследователей также из-за способности формирования на их основе кислородстабилизированных тернарных фаз Zr_4M_2O [4–6]. Кристаллическая структура указанных Zr_4M_2O фаз ($M = Fe, Co, Ni$) относится к типу $\eta-Fe_3W_3C$. Среди кислородстабилизированных тернарных соединений Zr_4M_2O ($M = Fe, Co, Ni$) наиболее детально водородсорбционные свойства исследованы для соединения $Zr_4Fe_2O_x$ [3, 7]. Установлено, что указанные свойства $\eta-Zr_4Fe_2O_x$ существенно зависят от содержания кислорода в образце, а именно, водородоемкость уменьшается с возрастанием процентного содержания O-атомов в $Zr_4Fe_2O_x$, достигая максимального значения для составов $Zr_4Fe_2O_{0,3}H_{9,4}$ и $Zr_4Fe_2O_{0,25}H_{9,9}$ [7, 8].

В настоящей работе представлены результаты исследования электронной структуры соединений Zr_4M_2O ($M = Fe, Ni$). С этой целью использованы возможности метода присоединенных плоских волн (ППВ) (the augmented plane wave + local orbitals method) по программе WIEN2k [9], а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Полная плотность состояний (DOS) и парциальные плотности электронных состояний (PDOS) составных атомов оксида Zr_4Fe_2O рассчитаны с использованием тех же размеров “маффин

© А. А. Лаврентьев, П. Н. Шкумат, Е. И. Копылова, Б. В. Габрельян, А. К. Синельниченко, И. Ю. Завалий, О. Ю. Хижун, 2014

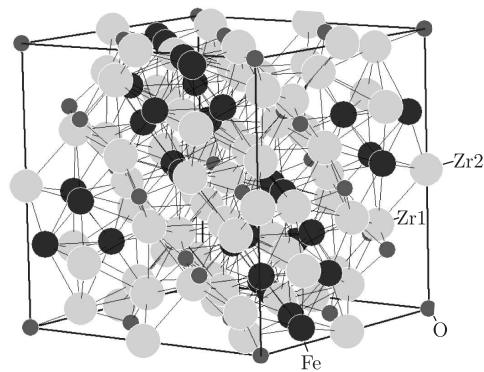


Рис. 1. Кристаллическая структура кислородстабилизированной фазы Zr_4Fe_2O

тин” сфер, что и ранее в работе [10], однако был использован параметр элементарной ячейки $a = 1,2210$ нм, установленный для соединения $Zr_4Fe_2O_x$ с максимальным содержанием кислорода в образце ($x = 0,6$). Аналогичная процедура расчета электронной структуры была реализована и в случае исследования соединения Zr_4Ni_2O . Радиусы “маффин тин” сфер в последнем случае полагались равными 0,1207, 0,1312 и 0,1069 нм для атомов Zr, Ni и O соответственно, а параметр элементарной ячейки $a = 1,2197$ нм — установленный для данного образца в настоящей работе. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в приближении локальной плотности в соответствии с работой [11], а интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось методом тетраэдров [12].

Соединения $Zr_4M_2O_x$ ($M = Fe, Ni$) были получены дуговым плавлением в атмосфере очищенного аргона порошков высокочистых металлов (Zr 99,8%, Fe (Ni) 99,9%) и химически чистого оксида ZrO_2 с применением методики [7]. Для достижения гомогенности образцов их впоследствии подвергали 300-часовому отжигу в вакууме при температуре 1000 °С. Рентгеноструктурные исследования, которые проводили на дифрактометре HZG-4a с использованием $CuK\alpha$ -излучения, подтвердили однофазность образцов (кубическая структура типа $\eta-Fe_3W_3C$, пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Определенные нами параметры решетки оказались следующими: $a = 1,2210(2)$ нм для $Zr_4Fe_2O_x$ и $a = 1,2197(4)$ нм для $Zr_4Ni_2O_x$, $x = 0,6$. На рис. 1 представлена кристаллическая структура Zr_4Fe_2O , аналогичная структуре соединения Zr_4Ni_2O . Атомы циркония в структуре соединений Zr_4M_2O ($M = Fe, Ni$) занимают две неэквивалентные позиции — $48f$ (Zr1 атомы) и $16d$ (Zr2 атомы), в то время как атомы Fe (Ni) и O расположены в позициях $32e$ и $16c$ соответственно.

РФ-спектры валентных и внутренних электронов были получены с использованием электронного спектрометра ЭС-2401. РФ-спектры возбуждали рентгеновским Mg $K\alpha$ -излучением ($E = 1253,6$ эВ). РФ-спектры калибровали, измеряя энергию связи внутренних F1s-электронов от добавок фтора, специально вводимых в незначительных количествах в камеру спектрометра для учета поверхностной зарядки образца после бомбардировки его поверхности ионами Ar^+ (значение энергии F1s-электронов принимали равным 685,0 эВ). Для примера на рис. 2 представлен обзорный РФ-спектр соединения $Zr_4Ni_2O_x$. Видно, что в синтезированном образце нами с помощью метода РФС не обнаружено наличия примесей инородных элементов. Наличие малоинтенсивной линии внутренних C1s-электронов свидетельствует о том, что после бомбардировки поверхности исследуемого образца $Zr_4Ni_2O_x$ ионами Ar^+ ($U = 2,0$ кэВ, $J = 15\mu$ А/см², $t = 5$ мин) на ней остается незначительное количество углеводородных адсорбатов.

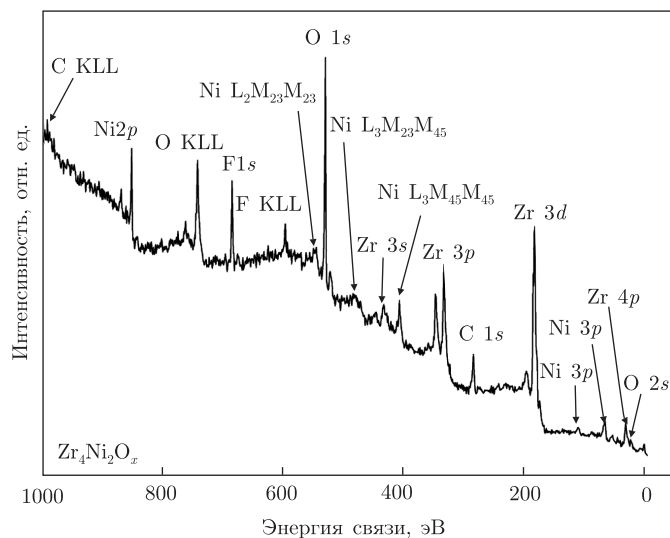


Рис. 2. Обзорный РФ-спектр соединения $Zr_4Fe_2O_x$ после чистки его поверхности ионами Ar^+

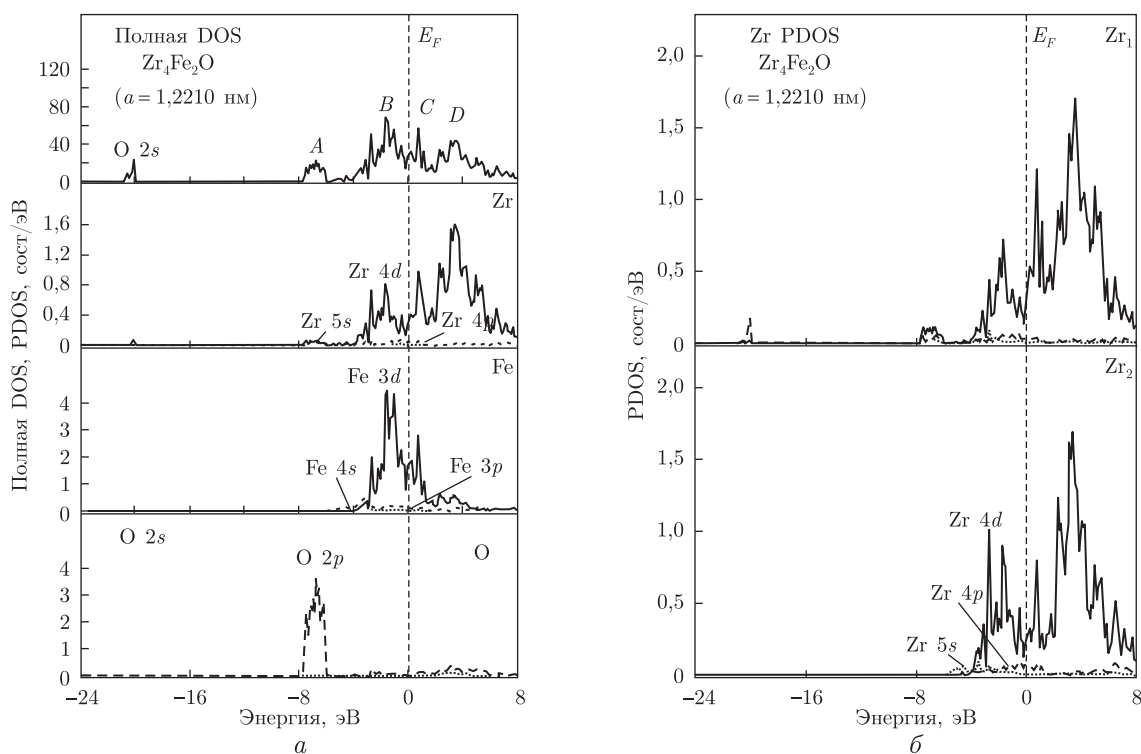


Рис. 3. Полная и парциальные плотности электронных состояний (DOS) Zr_4Fe_2O (а), а также парциальные DOS для атомов Zr1 и Zr2 в этом соединении (б)

На рис. 3 представлены результаты расчета полной и парциальных плотностей состояний соединения Zr_4Fe_2O . Данные настоящего ППВ-расчета свидетельствуют о том, что квазиостовные O2s-состояния формируют в соединении Zr_4Fe_2O достаточно широкую полосу, ширина которой $\sim 0,8$ эВ. Валентная полоса в указанном соединении состоит из двух подполос, обозначенных A и B на рис. 3. Из рис. 3, а видно, что нижняя подполоса A обра-

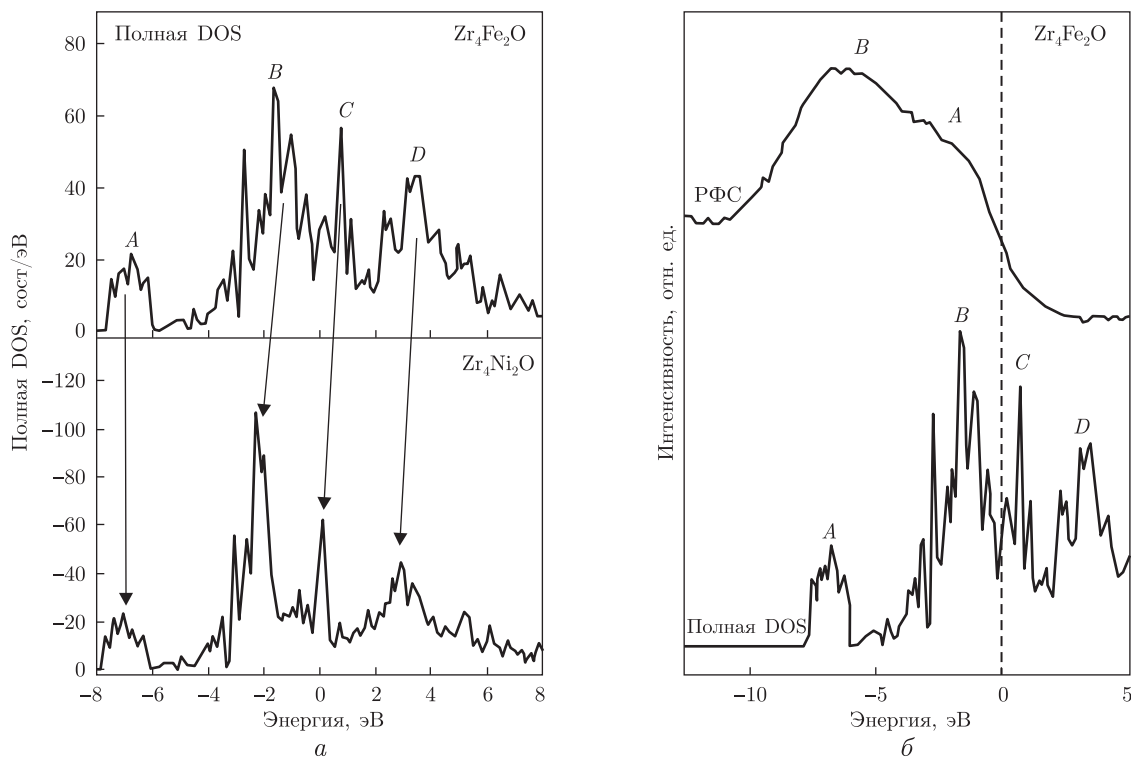


Рис. 4. Сравнение кривых полных плотностей электронных состояний (DOS) оксидов Zr_4Fe_2O и Zr_4Ni_2O (а), а также совмещение в единой энергетической шкале кривой полной DOS соединения Zr_4Fe_2O и РФ-спектра валентных электронов указанного оксида, исследованного в работе [10] (б)

зается преимущественно вкладами $O2p$ -состояний с меньшим вкладом $4d$ -состояний атомов Zr1 (см. рис. 3, б). Данный факт свидетельствует о том, что только Zr1 атомы образуют химическую связь с атомами кислорода. Верхняя подполоса *A* валентной зоны соединения Zr_4Fe_2O формируется преимущественно вкладами электронных $Fe3d$ -состояний с существенным вкладом также и $Zr4d$ -состояний.

Согласно данным настоящего ППВ-расчета, две подполосы (*C* и *D*, рис. 3, а) формируются вблизи дна зоны проводимости на кривой полной плотности состояний соединения Zr_4Fe_2O . Из рис. 3 видно, что дно зоны проводимости (подполоса *C*) формируется преимущественно за счет вкладов незанятых $Fe3d$ -состояний также с существенным вкладом незанятых $Zr4d$ -состояний. Как видно из рис. 3, наибольший вклад в формирование подполосы *D* зоны проводимости соединения Zr_4Fe_2O вносят незанятые $Zr4d$ -состояния. Согласно данным настоящего ППВ-расчета, в подполосу *D* зоны проводимости Zr_4Fe_2O значительный вклад вносят также незанятые $Fe3d$ -состояния (рис. 3, а).

На рис. 4, а представлено сравнение кривых полных плотностей соединений Zr_4Fe_2O и Zr_4Ni_2O . Видно подобие электронного строения двух изучаемых кислородстабилизированных фаз на основе циркония. Согласно данным настоящих ППВ-расчетов, при переходе от Zr_4Fe_2O к Zr_4Ni_2O подполосы *C* и *D* зоны проводимости сдвигаются в сторону уровня Ферми, в то время как подполоса *B* валентной зоны сдвигается в область меньших значений энергии. Интересно, что в указанной последовательности соединений энергетическое положение подполосы *A* валентной зоны остается неизменным в пределах точности проводимых ППВ-расчетов. Далее, результаты совмещения в единой энергетической шкале кривой пол-

ной плотности электронных состояний Zr_4Fe_2O и РФ-спектра валентных электронов, измеренного для данного соединения в работе [10], свидетельствуют о хорошем соответствии данных экспериментального и теоретического исследования электронного строения оксида Zr_4Fe_2O (рис. 4, б).

Данные настоящих ППВ-расчетов свидетельствуют о принципиальном отличии электронной структуры соединений Zr_4M_2O ($M = Fe, Ni$) от электронной структуры бинарных оксидов циркония и железа (никеля) [13, 14], для которых наибольший вклад электронных $O2p$ -состояний наблюдается у потолка валентной зоны. Тем не менее, электронная структура соединений Zr_4M_2O ($M = Fe, Ni$) подобна электронной структуре кислородстабилизированной η -фазы Ti_4Fe_2O . Как было установлено в работе [15], $O2p$ -состояния тоже образуют (совместно с $3d$ -состояниями атомов Ti) обособленную подполосу у дна валентной зоны соединения Ti_4Fe_2O .

1. Chikdene A., Baudry A., Boyer P. et al. Neutron diffraction studies of $Zr_2NiH(D)_x$ hydrides // Z. Phys. Chem., N. F. – 1989. – **163**. – P. 219–224.
2. Bonhomme F., Yvon K., Zolliker M. Tetragonal Zr_2CoD_5 with filled Al_2Cu -type structure and ordered deuterium distribution // J. Alloys Compd. – 1993. – **199**. – P. 129–132.
3. Yartys V. A., Fjellvåg H., Hauback B. C., Riabov A. B. Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. I. Crystal structure of Zr_2FeD_5 // Ibid. – 1998. – **274**. – P. 217–221.
4. Nevitt M. V., Downey J. W., Morris R. A. A further study of Ti_2Ni -type phases containing titanium, zirconium or hafnium // Trans. Metallurg. Soc. AIME. – 1960. – **218**. – P. 1019–1023.
5. Holleck H., Thümmeler F. Ternäre Komplex-carbide, -nitride und -oxide mit teilweise aufgefüllter Ti_2Ni -Struktur // Monatsch. Chem. – 1967. – **98**. – P. 133–134.
6. Mackay R., Miller G. J., Franzen H. F. New oxides of the filled- Ti_2Ni type structure // J. Alloys Compd. – 1994. – **204**. – P. 109–118.
7. Zavalij I. Y. Effect of oxygen content on hydrogen storage capacity of Zr-based η -phases // Ibid. – 1999. – **291**. – P. 102–109.
8. Zavalij I. Y., Иерны R., Koval'chuk I. V., Saldan I. V. Hydrogenation of oxygen-stabilized Zr_3NiO_x compounds // Ibid. – 2003. – **360**. – P. 173–182.
9. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H. et al. WIEN 2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. – Wien: Technical Univ. Wien, 2001.
10. Lavrentyev A. A., Gabrelian B. V., Shkumat P. N. et al. Electronic structure of Zr_4Fe_2O : *Ab initio* APW + LO calculations and X-ray spectroscopy studies // J. Phys. Chem. Solids. – 2013. – **74**. – P. 590–594.
11. Perdew J. P., Burke S., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865–3868.
12. Blöchl P. E., Jepsen O., Andersen O. K. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**. – P. 16223–16233.
13. Meisel A., Leonhardt G., Szargan R. X-ray spectra and chemical binding. – Berlin: Springer, 1989. – 458 p.
14. Henrich V. E., Cox P. A. The surface science of metal oxides. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997. – 480 p.
15. Lavrentyev A. A., Gabrelian B. V., Shkumat P. N. et al. Electronic structure of $Ti_4Fe_2O_x$ as determined from first-principles APW + LO calculations and X-ray spectroscopy data // J. Alloys Compd. – 2010. – **492**. – P. 39–43.

Донской государственной технической
университет, Ростов-на-Дону, Россия
Институт проблем материаловедения
им. И. М. Францевича НАН Украины, Киев
Физико-механический институт
им. Г. В. Карпенко НАН Украины, Львов

Поступило в редакцию 10.10.2013

А. О. Лаврентьев, П. М. Шкумат, К. И. Копилова, Б. В. Габрельян,
О. К. Синельниченко, И. Ю. Завалій, О. Ю. Хижун

Рентгеновские фотоэлектронные спектры и особенности электронно-энергетической структуры кислород-стабилизированных фаз Zr_4Fe_2O та Zr_4Ni_2O

Отримано рентгеновські фотоелектронні (РФ) спектри, а також розраховано “із перших принципів” електронну структуру оксидів Zr_4Fe_2O і Zr_4Ni_2O — перспективних акумуляторів водню. За допомогою методу приєднаних плоских хвиль одержано криві щільності електронних станів вказаних оксидів. Для оксиду Zr_4Fe_2O виконано суміщення в єдиній енергетичній шкалі РФ-спектра валентних електронів з результатом теоретичного зонного розрахунку кривої повної щільності електронних станів і отримано добре узгодження теоретичних і експериментальних результатів для електронної структури досліджуваної сполуки. Результати теоретичних розрахунків свідчать про схожість електронної структури оксидів Zr_4Fe_2O і Zr_4Ni_2O та вказують на те, що найбільш істотний внесок у валентну зону цих сполук здійснюють Fe(Ni)3d-стани, причому їх внесок найбільший у верхній частині валентної зони.

A. A. Lavrent'yev, P. N. Shkumat, E. I. Kopylova, B. V. Gabrel'yan,
A. K. Sinel'nichenko, I. Yu. Zavalii, O. Yu. Khizhun

X-ray photoelectron spectra and features of the electronic-energy structure of oxygen-stabilized phases of Zr_4Fe_2O and Zr_4Ni_2O

X-ray photoelectron (XP) spectra have been derived, and the *ab initio* calculations of the electronic structure have been made for Zr_4Fe_2O and Zr_4Ni_2O oxides, prospective hydrogen absorbing materials. The XP valence-band spectrum of $Zr_4Fe_2O_x$ has been compared on a single energy scale with the curve of the total density of states of the oxide. A good agreement of the theoretical and experimental results regarding the electronic structure of Zr_4Fe_2O has been achieved. The theoretical data reveal the similarity of the electronic structure of Zr_4Fe_2O and Zr_4Ni_2O oxides and indicate that their valence bands are dominated by contributions of Fe(Ni)3d states. These states contribute predominantly in the upper part of the valence band.