

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

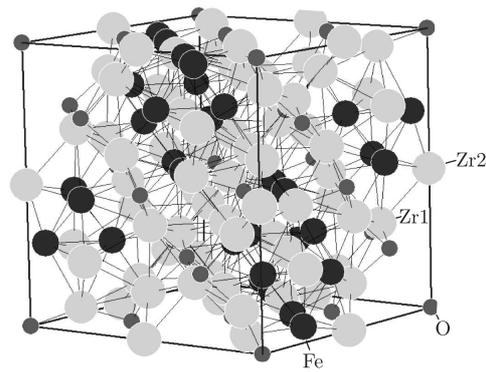


Рис. 1. Кристаллическая структура кислородстабилизированной фазы  $Zr_4Fe_2O$

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/см<sup>2</sup>,  $t = 5$  мин) на ней остается незначительное количество углеводородных адсорбатов.

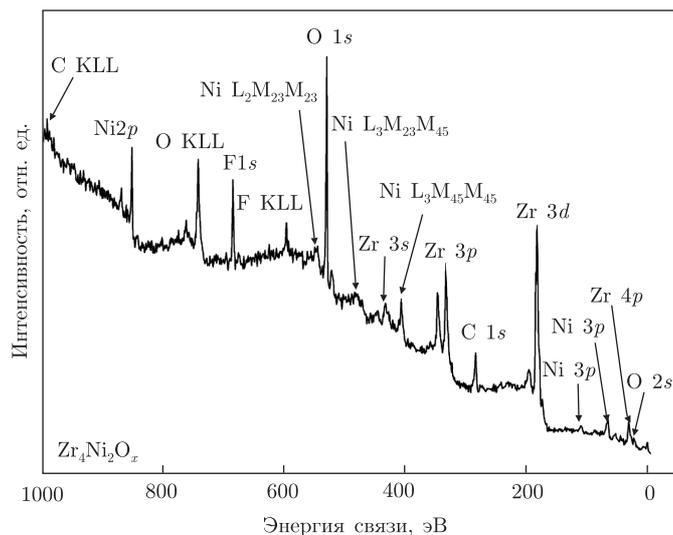


Рис. 2. Обзорный РФ-спектр соединения  $Zr_4Fe_2O_x$  после чистки его поверхности ионами  $Ar^+$

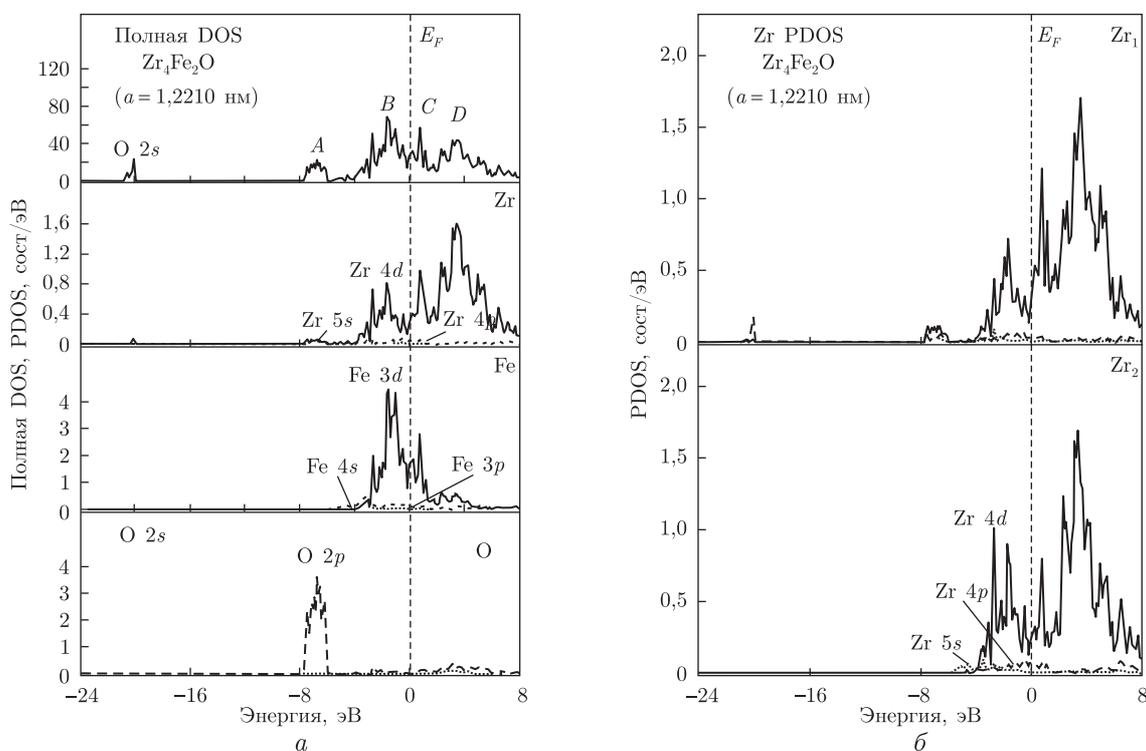


Рис. 3. Полная и парциальные плотности электронных состояний (DOS)  $Zr_4Fe_2O$  (а), а также парциальные DOS для атомов Zr1 и Zr2 в этом соединении (б)

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-

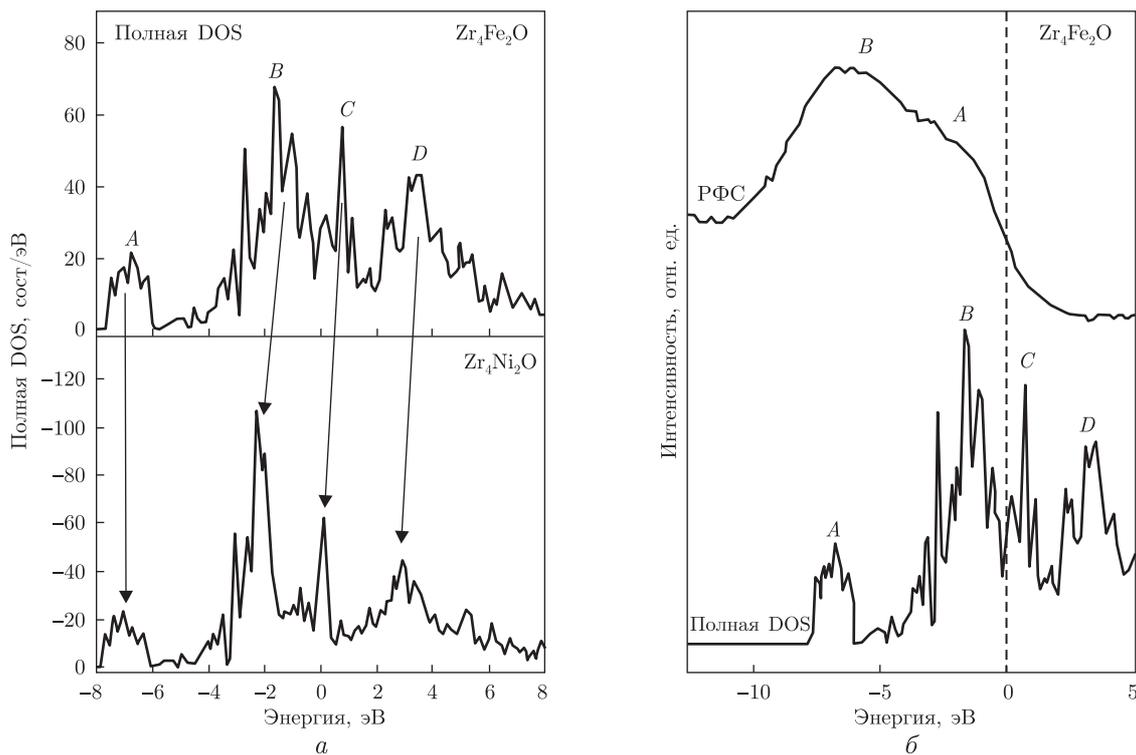


Рис. 4. Сравнение кривых полных плотностей электронных состояний (DOS) оксидов  $Zr_4Fe_2O$  и  $Zr_4Ni_2O$  (а), а также совмещение в единой энергетической шкале кривой полной DOS соединения  $Zr_4Fe_2O$  и РФ-спектра валентных электронов указанного оксида, исследованного в работе [10] (б)

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  $\eta$ -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., Thümmel 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  $\eta$ -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 кислородстабилизированных 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.*