

# Магнитные свойства и электронное строение перовскита $\text{LaGaO}_3$ , допированного никелем

© Н.В. Чежина, Э.В. Бодрицкая, Н.А. Жук\*, В.В. Банников\*\*, И.Р. Шеин\*\*, А.Л. Ивановский\*\*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

\* Сыктывкарский государственный университет,  
167000 Сыктывкар, Россия

\*\* Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: bannikov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2008 г.)

Синтезированы твердые растворы  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0.01 \leq x \leq 0.10$ ) и исследованы их магнитные и электрические свойства. Установлено, что основное состояние атомов Ni(III) — низкоспиновое  ${}^2E_g$ , но в исследованном интервале температур осуществляется спиновое равновесие  ${}^2E_g \rightleftharpoons {}^4T_{1g}$ . Увеличение концентрации никеля приводит к росту электронной проводимости твердых растворов. На основе расчетов FLAPW-GGA модельного состава  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  показано, что основную роль в изменении магнитных и электрических свойств немагнитного полупроводника  $\text{LaGaO}_3$  при его допировании никелем играют  $\text{Ni}3d(e_{g\uparrow, \downarrow})$ -состояния.

PACS: 71.20.-b, 75.30.Hx, 75.30.Cr

## 1. Введение

В последнее время перовскитоподобный галлат лантана  $\text{LaGaO}_3$  привлекает внимание как перспективная система, допирование которой позволяет получить широкий спектр новых материалов с интересными физическими свойствами. При этом активно применяется так называемое мультикатионное допирование, когда происходит одновременное частичное замещение позиций подрешеток La и Ga атомом Sr и атомами *s*, *p* или *d* металлов (Li, Mg, Cr, Co, Ni) соответственно [1–7]. Такое допирование позволяет регулировать электрофизические, магнитные и другие свойства образующихся многокомпонентных перовскитоподобных твердых растворов (ТР) в широком диапазоне, в частности получать фазы со смешанной электронно-ионной проводимостью, которые используются для создания твердооксидных источников тока (SOFC), кислородных сит и т.д.

Вместе с тем, при мультикатионном допировании значительное число факторов (сложный химический состав, структурные искажения, возникновение кислородной нестехиометрии) существенно затрудняет анализ природы изменения магнитных и электронных свойств исходной матрицы ( $\text{LaGaO}_3$ ), ответственных за физические свойства ТР на ее основе [1–7].

Поэтому представляется целесообразным подробно изучить роль атомов переходных металлов (как одного из основных типов допантов) в изменении физических свойств  $\text{LaGaO}_3$ . Для этого в настоящей работе предпринято исследование концентрационной и температурной зависимостей магнитной восприимчивости и электропроводности твердых растворов  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , а также приводятся результаты *ab initio* расчетов зонной структуры модельной системы  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ .

## 2. Методики исследований

Твердые растворы  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0.01 \leq x \leq 0.10$ ) получены керамическим способом путем прокаливания тонко растертых и спрессованных в таблетки смесей  $\text{La}_2\text{O}_3$  марки осч,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , полученного из металлического галлия растворением в  $\text{HNO}_3$  с последующим термическим разложением, и NiO, полученного термическим разложением  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чда без кобальта). Таблетки прокаливались на воздухе при  $1450^\circ\text{C}$  в течение 50 h. Гомогенность твердых растворов контролировалась рентгенофазовым анализом (дифрактометр УРС-50М,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и по постоянству парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости при различном времени прокаливания и при изменении состава газовой фазы (воздух, поток  $\text{O}_2$ ). Проведен химический анализ на содержание никеля рентгено-флюоресцентным методом (прибор Спектроскан с родиевой трубкой). Погрешность анализа для ТР  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  была не более  $\pm 2\%$  величины *x*.

Магнитная восприимчивость (в температурном интервале 77–400 К при 16 фиксированных значениях температуры) измерялась по методу Фарадея. Ошибка относительных измерений была не более 2%. Для определения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на моль атомов никеля, диамагнитные поправки вносились с учетом восприимчивости диамагнитной матрицы  $\text{LaGaO}_3$ , измеренной в том же температурном интервале.

Электрические характеристики ТР  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  измерены двухэлектродным методом на переменном токе. При этом на торцы таблеток наносилась серебряная паста, после чего образцы обжигались при  $400^\circ\text{C}$  в течение 1 h. Измерения проводились на частотах 1, 10,

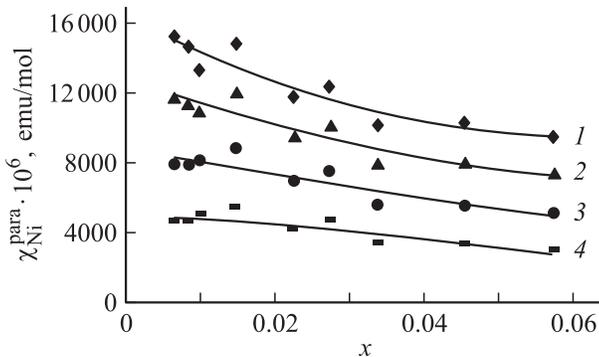
100 и 200 kHz в температурном интервале 300–1010 К с шагом в 10 К в режиме нагревания и охлаждения.

Расчеты зонной структуры проведены для двух систем. На первом этапе рассмотрен идеальный кубический перовскит  $\text{LaGaO}_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ , позиции атомов в ячейке:  $\text{La}(0,0,0)$ ,  $\text{Ga}(1/2,1/2,1/2)$ ,  $\text{O}(1/2,1/2,0)$ ). TP  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  моделировался ГЦК-ячейкой двойного перовскита  $\text{La}_2\text{GaNiO}_6$  (что соответствует формальной стехиометрии TP  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ ). Атомы-компоненты располагались в позициях:  $\text{Ga}(0,0,0)$ ,  $\text{Ni}(1/2,0,0)$ ,  $\text{La}(1/4,1/4,1/4)$  и  $\text{O}(1/4,0,0)$ .

Расчеты выполнены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k) [8] с обобщенной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [9]. Радиусы атомных muffin-tin (MT) сфер составляли 2.50 (La), 1.95 (Ga), 1.70 (O) и 1.80 а.е. (Ni). Набор плоских волн  $K_{\text{max}}$  определяется как  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7.0$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна проведено методом тетраэдров с использованием сетки  $10 \times 10 \times 10$  для 35 и 47  $k$ -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна  $\text{LaGaO}_3$  и  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  соответственно. Критерий сходимости (для полной энергии) составлял 0.0001 Ry. Равновесные значения параметров ячеек определялись из условия минимизации полной энергии системы. В расчетах принят ферромагнитный тип спинового упорядочения.

### 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Магнитная восприимчивость и электрические свойства TP  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости  $\chi_{\text{Ni}}(x)$  TP  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  приведены на рис. 1. Экстраполяция значений  $\chi_{\text{Ni}}$  на бесконечное разбавление твердого раствора ( $x \rightarrow 0$ ) позволяет на основании температурной зависимости оценить величины эффективного магнитного момента никеля  $\mu_{\text{Ni}}$  (см. таблицу). Характер зависимости  $\mu_{\text{Ni}}(T)$  свидетельствует о том, что в TP никель находится в основном в трехвалент-



**Рис. 1.** Зависимость парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на моль атомов никеля ( $\chi_{\text{Ni}}$ ), от концентрации никеля в твердых растворах  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ .  $T, \text{К}$ : 1 — 90, 2 — 120, 3 — 180, 4 — 320.

Эмпирические оценки величины эффективного магнитного момента никеля  $\mu_{\text{Ni}}$  в твердом растворе  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  с использованием парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости  $\chi_{\text{Ni}}(x)$

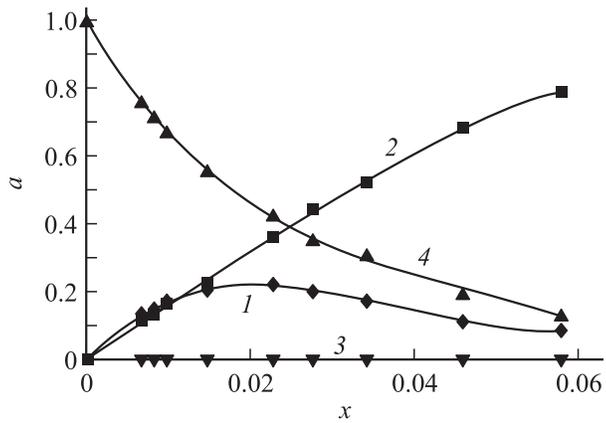
$T, \text{К}$	$\mu_{\text{Ni}}, \mu_B$
90	3.70
100	3.69
120	3.86
140	4.03
160	4.02
180	3.98
200	4.06
220	4.02
320	4.08

ном состоянии. Это подтверждается данными спектров ЭПР, где при комнатной температуре наблюдается одна линия с  $g = 2.157$  [10]. Кроме того, никель, очевидно, находится в состоянии спинового равновесия  ${}^4T_{1g} \leftrightarrow {}^2E_g$ . Расчет зависимости  $\mu_{\text{Ni}}(T)$  в предположении спинового равновесия [11] приводит с учетом одноэлектронной константы спин-орбитального взаимодействия  $\xi = 390 \text{ cm}^{-1}$  к величине энергетической щели между низкоспиновым ( ${}^2E_g$ ) и высокоспиновым ( ${}^4T_{1g}$ ) состояниями  $\Delta E \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ , причем основным состоянием для одиночных атомов Ni(III) в  $\text{LaGaO}_3$  является низкоспиновое  ${}^2E_g$ , а с ростом температуры увеличивается доля атомов в высокоспиновом состоянии  ${}^4T_{1g}$ .

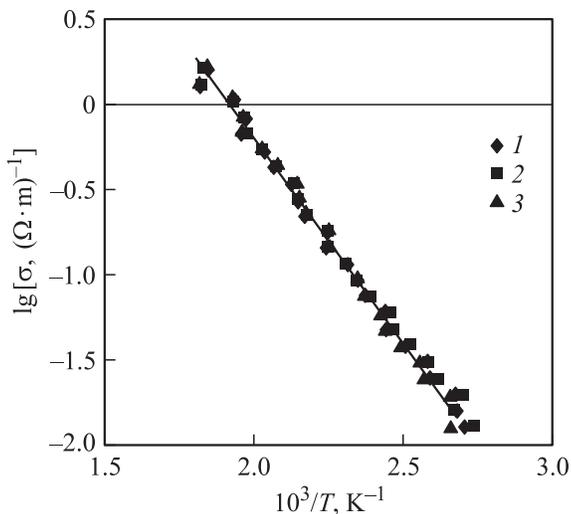
Для оценки характера и величины обменных взаимодействий в рамках приближения разбавленного раствора [12] проведен расчет парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости в интервале  $x$  от 0.01 до 0.05 для всех измеренных температур в модели Гейзенберга–Дирака–ван-Флека [13] с учетом температурной зависимости  $g$ -фактора для триплетного основного состояния Ni(III) [12,14]. Магнитная восприимчивость определялась как сумма восприимчивостей мономеров и всех возможных димеров (обменно-связанных пар никеля со спинами  $1/2-1/2$ ,  $1/2-3/2$  и  $3/2-3/2$ ). Число экспериментальных точек достаточно для того, чтобы достичь согласования экспериментальных и расчетных данных не хуже чем 5%.

Согласно результатам, представленным на рис. 2, основной вклад в обменные взаимодействия между атомами Ni(III) в TP  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  вносят группировки  $\text{Ni}_{1/2}-\text{O}-\text{Ni}_{1/2}$  с обменным параметром  $J = -20 \text{ cm}^{-1}$ ; кроме того, сравнительно небольшую роль при малых концентрациях Ni играют смешанные группировки  $\text{Ni}_{1/2}-\text{O}-\text{Ni}_{3/2}$  с параметром обмена  $J = +10 \text{ cm}^{-1}$ .

Измерения электропроводности ( $\sigma$ ) TP  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  показали, что  $\sigma$  увеличивается с ростом температуры и концентрации никеля (рис. 3). При этом не наблюдается зависимости  $\sigma$  от частоты поля, что указывает на электронный тип проводимости. Экспериментально определенное значение энергии активации электропро-



**Рис. 2.** Зависимость доли димеров и мономеров от концентрации никеля в твердых растворах  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . 1 — димеры со спинами  $1/2-3/2$ , 2 —  $1/2-1/2$ , 3 —  $3/2-3/2$ , 4 —  $a_{\text{mon}}$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельной электропроводности твердого раствора  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1$ ) при различных частотах поля.  $\omega$ , kHz: 1 — 1, 2 — 10, 3 — 100.

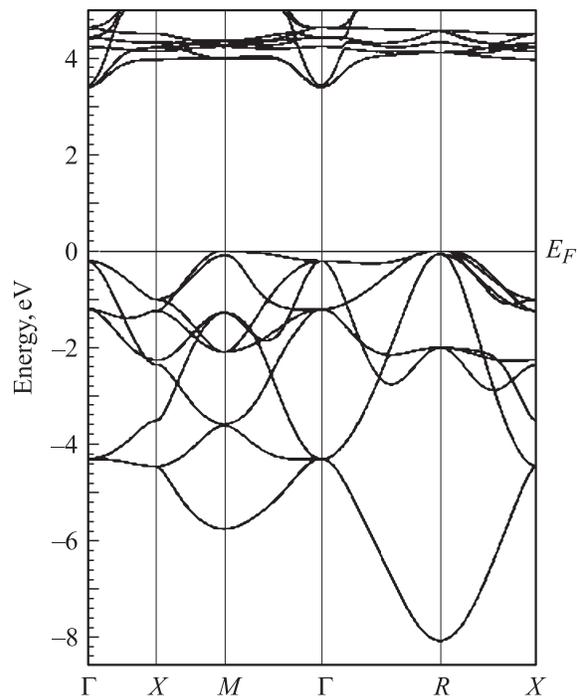
водности при концентрациях  $x \sim 0.08-0.10$  составляет  $E_a = 0.050 \pm 0.006$  eV.

На основании полученных данных можно предложить следующую картину поведения магнитных и электрических свойств ТР  $\text{LaGa}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . Исходная фаза  $\text{LaGaO}_3$  является широкозонным полупроводником. Внедряемые в позиции Ga атомы Ni находятся преимущественно в низкоспиновом трехвалентном состоянии, имея по одному  $3d(e_g)$ -электрону. Если  $\text{Ni}3d(e_g)$ -уровни располагаются непосредственно выше потолка валентной зоны  $\text{LaGaO}_3$ , то это приводит к появлению электронной проводимости у ТР, а их спиновое расщепление определяет формирование на примесных атомах Ni локальных магнитных моментов (ЛММ).

Для проверки данной гипотезы проведены расчеты зонной структуры  $\text{LaGaO}_3$  и модельного ТР  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ .

3.2. Электронный спектр и магнитные свойства  $\text{LaGaO}_3$  и  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ : зонные расчеты. Энергетические зоны  $E(\mathbf{k})$   $\text{LaGaO}_3$  с оптимизированной постоянной решетки ( $a_0 = 3.92$  Å) приведены на рис. 4. Видно, что  $\text{LaGaO}_3$  является широкозонным полупроводником. Запрещенная щель (ЗЩ), отвечающая непрямым ( $M-\Gamma$  и  $R-\Gamma$ ) переходам, составляет 3.4 eV, прямому переходу  $\Gamma-\Gamma$  — 3.6 eV. Как известно, методы, использующие приближение функционала электронной плотности (в их числе — применяемый нами метод FP-LAPW-GGA), систематически занижают величину ЗЩ. Стандартным способом коррекции является введение эмпирического коэффициента  $K_e$ , который для перовскитоподобных оксидных фаз составляет около 1.4–1.6 [15]. Тогда, основываясь на результатах наших расчетов, для  $\text{LaGaO}_3$  можно оценить „экспериментальную“ ширину ЗЩ  $\sim 4.8-5.4$  eV.

Полная плотность электронных состояний соединения  $\text{LaGaO}_3$  содержит пять основных полос (рис. 5). Полоса A, лежащая в интервале  $-14--15$  eV ниже уровня Ферми ( $E_F$ ), составлена в основном  $p$ -состояниями лантана с малой примесью  $2s$ -состояний кислорода. Полоса B с максимумом ПС около  $-12.5$  eV образована преимущественно вкладами  $3d$ -состояний галлия, небольшой вклад в нее также вносят  $s$ -состояния кислорода. Обратим внимание на состав широкой валентной полосы C, где преобладающую роль играют  $2p$ -состояния кислорода. Кроме того, из рис. 5, отчетливо видно примешивание в этот энергетический интервал валентных состояний Ga и La. Иными словами, химическая связь в перовските  $\text{LaGaO}_3$  имеет комбинированный ионно-ковалентный тип, при котором наряду с наличием ион-



**Рис. 4.** Энергетические зоны  $E(\mathbf{k})$  перовскита  $\text{LaGaO}_3$ .

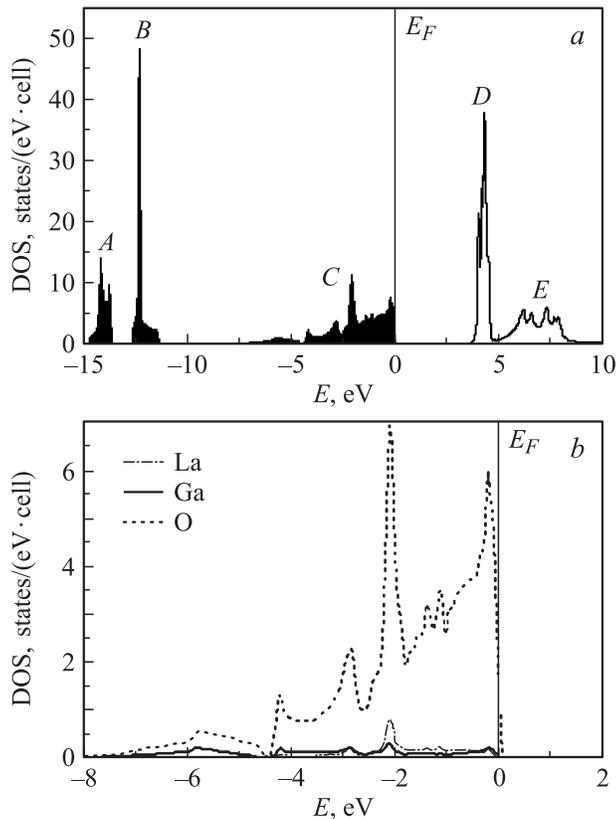


Рис. 5. Полная (a) и парциальные (b) плотности электронных состояний  $\text{LaGaO}_3$ .

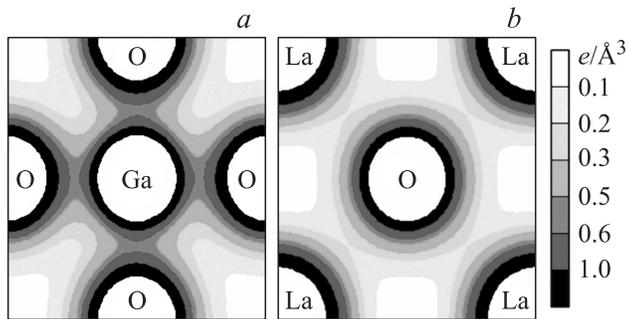


Рис. 6. Распределения электронной плотности  $\rho$  в (002) Ga–O плоскости (a) и в (001) La–O плоскости (b) кубического перовскита  $\text{LaGaO}_3$ .

ной составляющей, обусловленной зарядовым переносом  $(\text{La}, \text{Ga}) \rightarrow \text{O}$ , имеет место гибридизация валентных состояний атомов металлических подрешеток и атомов кислорода. Это наглядно видно на картах зарядовой плотности  $\rho$  (рис. 6). Отметим, что локализация  $\rho$  вдоль линий связи Ga–O оказывается заметно большей, чем вдоль линий связи La–O. Нижняя часть зоны проводимости (пик D, на 4.5 eV выше  $E_F$ ) образована главным образом свободными 4f-состояниями лантана. Следующую по энергии полосу E формируют антисвязывающие d-состояния La и 2p-состояния кислорода.

Расчеты показали, что частичное замещение в составе  $\text{LaGaO}_3$  галлия никелем приводит к некоторому сжатию кристаллической решетки ( $\sim 1\%$  объема), что легко объясняется соотношением величин атомных радиусов:  $r_{\text{at}}(\text{Ga}) = 1.39 \text{ \AA} > r_{\text{at}}(\text{Ni}) = 1.24 \text{ \AA}$ .

Наиболее интересным эффектом допирования  $\text{LaGaO}_3$  является принципиальная перестройка электронного спектра матрицы, в результате которой  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$  переходит в состояние магнитного металла (рис. 7). Видно, что в области ЗЦ исходной фазы возникает зона спин-поляризованных Ni( $d_{\uparrow}-d_{\downarrow}$ )-состояний со значительной примесью 2p-состояний кислорода. Эти состояния вносят определяющий вклад в плотность состояний на уровне Ферми:  $N_{\uparrow}(E_F) = 1.75 \text{ states}/(\text{eV} \cdot \text{cell})$  и  $N_{\downarrow}(E_F) = 0.28 \text{ states}/(\text{eV} \cdot \text{cell})$ .

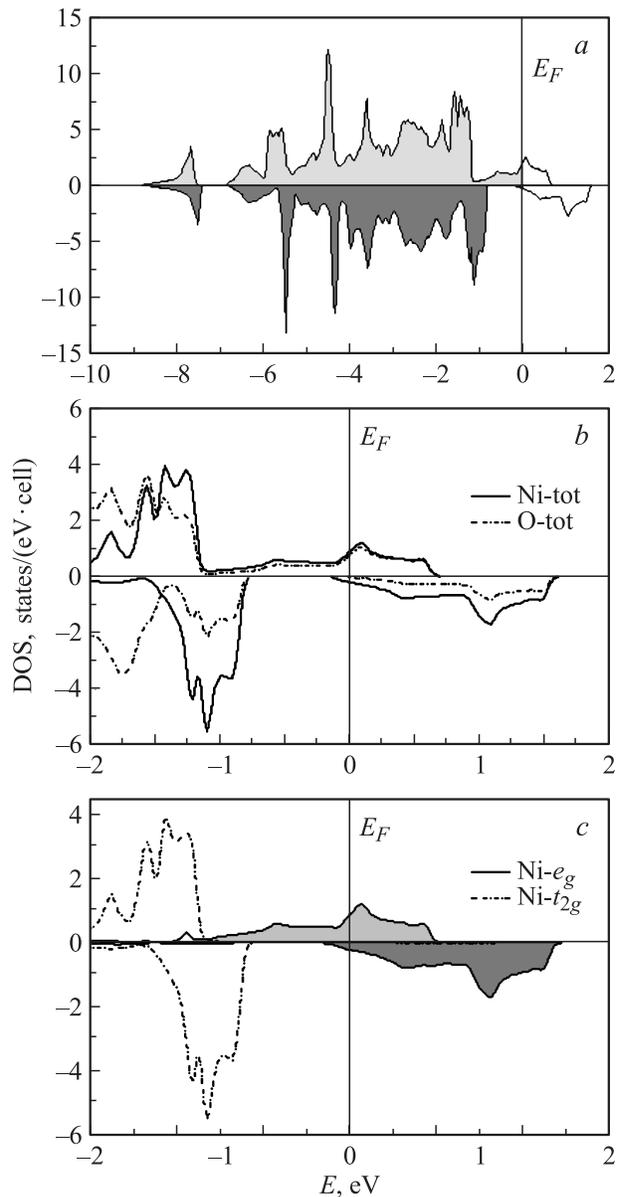


Рис. 7. Полная (a) и парциальные (b, c) плотности спиновых состояний  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ .

Поляризация спиновой плотности на уровне Ферми  $P = |N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)| / \{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)\} = 0.724$ . В свою очередь имеет место заметное расщепление  $Ni3d_{\uparrow,\downarrow}$ -состояний на  $3d(t_{2g\uparrow,\downarrow})$ - и  $3d(e_{g\uparrow,\downarrow})$ -компоненты. Полоса  $Ni3d(t_{2g\uparrow})$ -состояний расположена в интервале от  $-2.0$  до  $-1.0$  eV ниже  $E_F$ , а  $Ni3d(t_{2g\downarrow})$  — в интервале от  $-1.5$  до  $-0.75$  eV, т.е.  $Ni3d(t_{2g\downarrow})$ -состояния полностью заняты и существенного вклада в область вблизи  $E_F$  не вносят. Частично занятые  $Ni3d(e_{g\uparrow,\downarrow})$ -состояния, претерпевая значительно большую спиновую поляризацию, обеспечивают основной вклад в прифермиевскую область (рис. 7), а также формируют магнитные моменты атомов никеля в ТР.

Полный расчетный магнитный момент для  $LaGa_{0.5}Ni_{0.5}O_3$  (на одну ГЦК-ячейку) составляет  $0.971 \mu_B$ , основной вклад в намагниченность допированного перовскита вносят атомы никеля:  $LMM(Ni) = 0.796 \mu_B$ . На атомах кислорода и галлия локализованы лишь незначительные магнитные моменты:  $LMM(Ga) = 0.033 \mu_B$ ,  $LMM(O) = 0.018 \mu_B$ . Эти ЛММ индуцированы перекрыванием валентных оболочек  $Ni-(Ga,O)$ .

#### 4. Заключение

На основании исследований магнитных и электрических свойств твердых растворов  $LaGa_{1-x}Ni_xO_3$  показано, что замещающие позиции Ga в составе исходного немагнитного широкозонного полупроводника  $LaGaO_3$  атомы Ni находятся преимущественно в низкоспиновом трехвалентном состоянии. С ростом температуры и концентрации никеля электропроводность ТР  $LaGa_{1-x}Ni_xO_3$  увеличивается. При этом не наблюдается зависимости  $\sigma$  от частоты поля, что указывает на электронный тип проводимости. Экспериментально определенное значение энергии активации электропроводности при концентрациях  $x \sim 0.08-0.10$  составляет  $E_a = 0.050 \pm 0.006$  eV.

На основе расчетов FLAPW-GGA показано, что основную роль в изменении магнитных и электрических свойств  $LaGaO_3$  при его допировании никелем играют  $Ni3d(e_{g\uparrow,\downarrow})$ -состояния, которые ответственны за формирование локальных магнитных моментов атомов никеля и металлоподобного типа спектра электронных состояний ТР.

#### Список литературы

- [1] K. Traina, M.C. Steil, J.P. Pirard, C. Henrist, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen. *J. Eur. Cer. Soc.* **27**, 3469 (2007).
- [2] M. Enoki, J.Yan, H. Matsumoto, T. Ishihara. *Solid State Ionics* **177**, 2053 (2006).
- [3] Н.В. Чежина, И.В. Пийр, Н.В. Золотухина. *ЖОХ* **76**, 1585 (2006).
- [4] A.M. Azad, M. Ramachandran, N. Schweitzer. *Solid State Ionics* **178**, 1476 (2007).

- [5] R.T. Baker, B. Gharbage, F.J. Marques. *J. Eur. Cer. Soc.* **18**, 105 (1998).
- [6] S. Litty, A.K. Shukla, J. Gopalakrishnan. *Bull. Mater. Sci.* **23**, 169 (2000).
- [7] Н.В. Чежина, Н.В. Золотухина, М.В. Бодрицкая. *ЖОХ* **75**, 1233 (2005).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. In: WIEN2K. An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties / Ed. K. Schwarz. Techn. Universität Wien, Austria (2001).
- [9] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, М. (1972). С. 436.
- [11] R.L. Martin, A.N. White. In: *Trans. Metal Chem.* Dekker, N.Y. (1968). V. 4. P. 113.
- [12] Н.В. Чежина. *ЖОХ* **66**, 911 (1996).
- [13] В.Т. Калинин, Ю.В. Ракин. *Введение в магнетохимию. Метод статистической магнитной восприимчивости в химии*. Наука, М. (1980). 380 с.
- [14] M.E. Lihnas. *J. Chem. Phys.* **55**, 2977 (1971).
- [15] J. Robertson, R. Xiong, S.J. Clark. *Thin Solid Films* **496**, 1 (2006).