

影响稀土复合氧化物电性的因素

任玉芳

(中国科学院长春应用化学研究所 稀土化学与物理开放实验室 长春 130022)

摘要 合成了多种类型的稀土复合氧化物, 研究它们的结构、电学性质. 通过大量实验数据, 总结了电子构型、自旋状态、电子输运通道与原子簇对稀土化合物电性影响的规律. 中心离子的最外层电子轨道中若有未成对电子, 并未呈半充满状态时, 导电性好; 化合物结构中必须具有原子间距小于 0.31nm 的 $M-X-M-X$ 或 $M-M-M$ 连续输运通道, 且中心离子的电子构型符合上述导电性好的条件, 化合物导电性好. 孤立的原子簇不能成为导电通道, 因此它的存在将减少导电性能.

关键词 稀土化合物电性, 电性规律, 电子构型, 自旋状态, 电子输运通道

稀土电学性质的研究起步较迟, 从 70 年代开始, 才对稀土化合物的电性、热敏、热电、气敏、光电、快离子导电、超导电等方面开展了工作. 近几年来化合物半导体材料、快离子导电材料、传感材料、高 T_c 超导电材料等电性材料的发掘及其广阔的应用前景, 潜在的巨大的经济意义引起了科学家的重视, 加速了研究进程. 在寻找性能更好的新型稀土导电性材料过程中, 急需了解影响稀土化合物导电性的因素和规律, 但在这方面工作更少. 国内外在探讨影响电性的内在规律方面有: Verwey^[1]提出的价态调节原理; Goodenough^[2]用估计的重叠积分和临界离子间距的研究来判断电性; Rao^[3]认为 ABO_3 型的稀土化合物中过渡金属离子为低自旋时, 则为金属性导电, 当过渡金属离子为高自旋时, 则为半导体导电; 但他们的观点都有局限性, 在很多情况下不适用.

我们从 1975 年以来, 已合成了 300 多种稀土化合物, 研究了它们的电学性质, 并对这大量数据进行分析和处理, 提出了“以金属离子的外层电子构型和场强判断导电性能”^[4], 对 ABO_3 , ABO_4 , A_2BO_4 , A_2BO_5 , $A_2B_2O_7$, $A_3B_2O_7$ 型稀土化合物都是合适的. 本文进一步研究自旋状态、电子输运通道与原子簇对稀土化合物电性影响的规律.

1 实验

低价复合氧化物是按化合物所需化学计量比称样, 混合, 在氢气下长时间高温灼烧制成. 其他复合氧化物在空气中灼烧制成. 用 X-射线分析结构, 计算晶胞参数, 确认为单一化合物后, 测其电阻率及磁化率, 计算未成对电子数.

用 Rigaku denki 2028 D/max-II B 型 X-射线粉末衍射仪分析结构, 电阻率用广州半导体材料研究所制的四探针, 或上海第六电表厂制的 ZC36 型超高电阻测试仪测试. 磁化率用日本太平洋物产株式会社制的 MB-2 型磁天平测量.

某些化合物原子间距和原子簇数据来自文献[5,6].

2 结果与讨论

2.1 中心离子的最外层电子构型与电性

电子输运通道中的金属离子为中心离子. 表 1 列出了组成、结构相似, 而中心离子的最外层电子构型不同的各种 $A_2B_2O_7$ 化合物的电性, 虽然中心离子的价态相同, 但电子构型不同, 电阻率完全不同. 表 2 列出了组成、结构相似, 而中心离子的最外层电子构型不同的 ABO_3 化合物的电性. 从表 1 和表 2 可见电子构型为 np^6 , nd^{10} , 无未成对电子时, 电阻率大; 电子构型为 nd^x ($x=1\sim 9$), 且有未成对电子 ($N<5$) 时电阻率小. 这说明中心离子的价态不是影响电性的实质, 而中心离子的未全充满的最外层电子构型和未成对电子的存在才是导电性好的必要因素.

表 1 中心离子的最外层电子构型与电性

| 化合物 | 晶系 | 晶胞参数 a (nm) | 中心离子 | 最外层 电子构型 | 中心离子未 成对电子 N | 室温电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) |
|---------------------|----|------------------|-----------|-------------|-------------------|--|
| $Y_2Ti_2O_7$ | 立方 | 1.0080 | Ti^{4+} | $3p^6$ | 0 | 3.1×10^{12} |
| $Nd_2Zr_2O_7$ | 立方 | 1.0668 | Zr^{4+} | $4p^6$ | 0 | 4.6×10^9 |
| $Yb_2V_2O_7$ | 立方 | 0.9934 | V^{4+} | $3d^1$ | 1 | 1.2×10^3 |
| $Y_2Mo_2O_7$ | 立方 | 1.0232 | Mo^{4+} | $4d^2$ | 2 | 2×10^{-2} |
| $Nd_2Ru_2O_7^{[7]}$ | 立方 | 1.0330 | Ru^{4+} | $4d^4$ | — | 4.2×10^{-3} |
| $La_2Ir_2O_7$ | 立方 | 1.0095 | Ir^{4+} | $5d^5$ | 1 | 4.9×10^{-2} |
| $Sm_2Pd_2O_7^{[7]}$ | 立方 | 1.0307 | Pd^{4+} | $4d^6$ | — | 6.6×10^1 |

2.2 中心离子的自旋状态与电性

从表 2 可见: 当中心离子的最外层电子构型为未充满的 np 、 nd 轨道时, 电性还与它的自旋状态有关. 如 $LaFeO_3$ 中 Fe^{3+} 的 $3d^5$ 中 5 个电子自旋方向相同, 分布于 5 个 d 轨道, 因此 5 个电子均未成对, 呈半充满状态, 处于高自旋状态, 电阻率较大. 其它三个电子构型为 d^5 的化合物, 处于低自旋状态只有一个未成对电子, 不是半充满状态, 电阻率较小. 但 $LaMO_3$ ($M=V, Cr, Mn$), La_2NiO_4 和 $Y_2Mo_2O_7$ 的中心离子都处于高自旋状态, 电阻率仍较小. 又从表 1 和表 2 可见: 当 np 、 nd 轨道全充满时, 自旋状态最低, 未成对电子为零, 电阻率很大. 所以中心离子的最外层电子自旋状态与电性的关系, 不能笼统讨论中心离子的自旋状态高或低对导电性的影响, 而是只有在中心离子的最外层电子的自旋状态使最外层轨道具有未成对电子, 又不是半充满状态时, 则化合物的导电性才好.

2.3 输运通道与电性

导电材料中电子传递必需具有连续的输运通道, 从表 3 可见: 这种输运通道可以是连续的一 $M-X-M-X$ —(M 为金属离子, X 为阴离子) 通道, 或连续的一 $M-M-M$ —输运通道, 也可以两者同时存在, 如 MoO_2 . 从表 3 还可见: 原子间距较小的连续的一 $M-X-M-X$ —或一 $M-M-M$ —成为电子输运通道, 如 $LaCoO_3$ 中 $Co-O$ 的原子间距为 0.193 nm, 比其它原子间距都小, 因而连续的一 $Co-O-Co-O$ —就成为电子输运通道; 在 MoO_2 中, 除了 $Mo-O$ 的原子间距较小, 还有部分 $Mo-Mo$ 的原子间距也较小, 因此两种连续的电子输运通道同时存在. 而且只有连续的输运通道中的金属离子的电子构型和自旋状态符合上述导电原则者, 化合物的电阻率才能较小. 如 YVO_4 和 $Er_2Ti_2O_7$ 的连续的电

子输运通道中的中心离子 V^{5+} , Ti^{4+} 的最外层电子轨道为全充满的 $3p^6$, 未成对电子数为零, 因此电阻率很大; 表 3 中其它化合物连续的电子输运通道中的中心离子 Co^{3+} , V^{3+} , Mo^{4+} 的最外层电子轨道中均有未成对电子, 所以电阻率低。

表 2 中心离子的自旋状态与电性

| 化合物 | 中心离子 | 最外层的电子构型 | 中心离子磁矩 μ_{eff} (波尔磁子) | 中心离子中未成对电子 N | 室温电阻率 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ |
|------------------------------------|------------------|-----------|----------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| LaTiO_3 | Ti^{3+} | $3d^1$ | 1.38 | 1 | 8×10^{-4} |
| LaVO_3 | V^{3+} | $3d^2$ | 2.13 | 2 | 4.4×10^{-1} |
| LaCrO_3 | Cr^{3+} | $3d^3$ | 3.97 | 3 | 6.7×10^{-1} |
| LaMnO_3 | Mn^{3+} | $3d^4$ | 5.25 | 4 | 2×10^{-1} |
| LaFeO_3 | Fe^{3+} | $3d^5$ | 5.8 | 5 | 5.4×10^4 |
| LaRuO_3 | Ru^{3+} | $4d^5$ | 2.04 | 1 | 1.7×10^{-3} |
| $\text{La}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ | Ir^{4+} | $5d^5$ | 1.43 | 1 | 4.9×10^{-2} |
| $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ | Ir^{4+} | $5d^5$ | 1.42 | 1 | 5.0×10^{-3} |
| LaCoO_3 | Co^{3+} | $3d^6$ | 2.86 | 2 | 1.0 |
| LaNiO_3 | Ni^{3+} | $3d^7$ | 1.29 | 1 | 3×10^{-2} |
| La_2NiO_4 | Ni^{2+} | $3d^8$ | 2.91 | 2 | 2×10^{-1} |
| La_2CuO_4 | Cu^{2+} | $3d^9$ | 0.66 | 1 | 1.4×10^{-1} |
| LaInO_3 | In^{3+} | $4d^{10}$ | 0 | 0 | 2.8×10^{11} |

表 3 输运通道与电性

| 化合物 | 晶胞参数 (nm) | 最外层的原子间距 (nm) | 输运通道 | 中心离子中未成对电子 N | 室温电阻率 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ |
|------------------------------------|---|---|---|----------------|--------------------------------------|
| LaCoO_3 | 单斜 $a=0.382$ $\alpha=90.7$ | La—O: 0.276 Co—O: 0.193 La—Co: 0.33 Co—Co: 0.540 La—La: 0.382 | —Co—O—Co—O— $\text{Co}^{3+}: 3d^6$ | 2 | 1.02 |
| YVO_4 | 四方 $a=0.712$ $c=0.629$ | Y—O: 0.23~0.24 V—O: 0.17 | —V—O—V—O— $\text{V}^{5+}: 3p^6$ | 0 | 5.3×10^9 |
| YVO_3 | 正交 $a=0.53$ $b=0.56$ $c=0.76$ | Y—O: 0.23~0.25 V—O: 0.17 | —V—O—V—O— $\text{V}^{3+}: 3d^2$ | 2 | 5.1×10^{-2} |
| $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 立方 $a=1.007$ | Er—O: 0.218, 0.247 Ti—O: 0.196 | —Ti—O—Ti—O— $\text{Ti}^{4+}: 3p^6$ | 0 | 7.0×10^{11} |
| $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | 立方 $a=1.039$ | Sm—O: 0.23~0.26 Mo—O: 0.19~0.20 | —Mo—O—Mo—O— $\text{Mo}^{4+}: 4d^2$ | 2 | 4.0×10^{-2} |
| MoO_2 | 单斜 $a=0.56$ $b=0.49$ $c=0.56$ $\beta=121$ | Mo—Mo: 0.25~0.36 Mo—O: 0.19~0.21 O—O: 0.27~0.315 | —Mo—O—Mo—O— —Mo—Mo—Mo— $\text{Mo}^{4+}: 4d^2$ | 2 | 3.0×10^{-4} |

从导电性良好的金属 Ru、金属 Mo 的原子间距分别为 0.265, 0.275nm^[8,9], CuFeO_2 中 Cu—Cu 的原子间距为 3.035nm 时仍能导电^[10], 而 $\alpha\text{-PtO}_2$ 的唯一的 Pt—Pt 通道的原子间距为 3.10nm^[11], 它的电阻率为 $10^6\Omega \cdot \text{cm}$, 导电性不好, 及表 3、表 5 等数据, 故认为原子间距 $>0.31\text{nm}$ 时, 原子云几乎不重叠, 不能成为输运通道。

从表 4 可见: 输运通道中的金属离子为 Ru (电子构型为 $4d^5$, 未成对电子为 1) 和 Co (电子构型为 $3d^6$, 未成对电子为 2) 时, 电阻率小。当 Ru 为导电性不好的 Ga (电子构型为 $3d^{10}$) 置换时, 电阻率增大; 当 Co 为导电性不好的 Fe (电子构型为 $3d^5$, 未成对电子为 5) 置换时, 电阻率增大。

表 4 输运通道中离子置换对电性的影响

| 化合物 | 电子构型 | 输运通道 | 室温电阻率 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ |
|--|---|--|---|
| LaRuO_3 | $\text{La}^{3+}: 5s^2 5p^6, N=0$ $\text{Ru}^{3+}: 4d^5, N=1$ | —Ru—O—Ru—O— | 1.7×10^{-3} |
| $\text{LaRu}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_3$ | $\text{Ga}^{3+}: 3d^{10}, N=0$ | —(Ru, Ga)—O— —(Ru, Ga)—O— | 1.0×10^{-2} |
| $\text{LaRu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ | | —(Ru, Ga)—O— —(Ru, Ga)—O— | 8.0×10^{-1} |
| $\text{LaRu}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_3$ | | —(Ga, Ru)—O— —(Ga, Ru)—O— | 1.8×10^3 |
| LaGaO_3 | | —Ga—O—Ga—O— | 1.1×10^8 |
| $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ | $\text{Ba}^{2+}: 5p^6, N=0$ $\text{Fe}^{3+}: 3d^5, N=5$ | —(Co, Fe)—O— —(Co, Fe)—O— | 3.1×10^{-3} |
| $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ | $\text{Co}^{3+}: 3d^6, N=2$ | —(Fe, Co)—O— —(Fe, Co)—O— | 1.0×10^{-1} |
| $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ | | —(Fe, Co)—O— —(Fe, Co)—O— | 4.3 |

2.4 原子簇与电性

某些化合物除了具有连续输运通道外, 还存在孤立的原子簇 —M—M— , 表 5 中除 $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 没有孤立的原子簇外, 其它化合物都有孤立的原子簇^[6]如 $[\text{Mo}_2\text{O}_6]^{4-}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_8]^{8-}$, $[\text{Mo}_3\text{O}_{13}]^{14-}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_6]^{2-}$ 均为孤立的原子簇. 它们的 M—M 原子间距较小, 使部分游离电子在孤立的原子簇中运行, 减少了在连续输运通道中运行的游离电子数, 使电阻率增大. 在磁化率测量中可看到由于孤立的原子簇的存在, 使磁化率减小, 因而使中心离子的未成对电子数减小, 使电阻率增大.

表 5 原子簇与电性

| 化合物 | 晶系 | 原子簇 | 中心离子最外层的电子构型 | 中心离子未成对电子数 N | 室温电阻率 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ |
|--|----|---|------------------------|----------------|---|
| $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | 立方 | | $\text{Mo}^{4+}: 4d^2$ | 2 | 6.8×10^{-3} |
| $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ | 四方 | $[\text{Mo}_2\text{O}_6]^{4-}$ $\text{Mo—Mo}: 0.251$ | $\text{Mo}^{4+}: 4d^2$ | 1 | 7.6×10^0 |
| Gd_2MoO_5 | 立方 | $[\text{Mo}_2\text{O}_8]^{8-}$ $\text{Mo—Mo}: 0.226$ | $\text{Mo}^{4+}: 4d^2$ | 1 | 6.0×10^3 |
| $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8^{[6]}$ | 六方 | $[\text{Mo}_3\text{O}_{13}]^{14-}$ $\text{Mo—Mo}: 0.252$ | $\text{Mo}^{4+}: 4d^2$ | 0 | 1.0×10^7 |
| GdMoO_4 | 四方 | $[\text{Mo}_2\text{O}_6]^{2-}$ $\text{Mo—Mo}:$ | $\text{Mo}^{5+}: 4d^1$ | 0 | 1.0×10^7 |

表 5 中五种化合物的中心离子的最外层电子构型为 $4d^1, 4d^2$, 应是导电好的化合物, 但由于孤立的原子簇的存在, 使部分游离电子在孤立的原子簇中运行, 减少了在连续输运通道中运行的游离电子数, 使电阻率增大.

3 结论

1. 连续输运通道的金属离子的最外层电子构型为 p^6, d^{10} 时, 则化合物导电性差.

2. 连续输运通道的金属离子的最外层电子构型为 $d^x (x=1\sim 9)$, 并有未成对电子, 且未成对电子数小于 5, 则化合物导电性好; 无未成对电子时化合物导电性差.

3. 当化合物中存在连续的一 $M-X-M-X$ —, 或一 $M-M-M$ —输运通道, M 又符合上述导电性好的电子构型和自旋状态时, 而 $M-X$ 或 $M-M$ 间距 $< 0.31\text{nm}$, 则化合物的导电性好.

4. 连续的输运通道中的金属离子 M 部分为 M' 置换, 若 M' 为符合导电性好的电子构型和自旋状态时, 则能使化合物导电性改善, 反之则能使化合物电阻率增加.

5. 孤立的原子簇, 即使 M 为符合导电性好的电子构型和自旋状态, 且 $M-M$ 间距 $< 0.31\text{nm}$ 时, 仍不能成为输运通道, 反而成为陷阱, 使化合物的电阻增加.

参考文献

- 1 E.J.W. Verwey, W.P. Haayman, C.F. Remeijn, *Chemisch Weekblad*, **1948**, *44*, 705.
- 2 J.B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **1966**, *37*, 1415.
- 3 C.N.R. Rao, *J. Indian Chem. Soc.*, **1974**, *51*, 979.
- 4 Yufang Ren, *J. Rare Earth (special issue)*, **1991**, *1*, 173.
- 5 W.B. Pearson, "Structure Reports", Utrecht, **1947**, *11*, 261; **1965**, *30A*, 317; **1968**, *33A*, 310.
- 6 A. Manthiram, *Reviews in Inorganic Chemistry*, **1984**, *6*, 38, 43.
- 7 V.B. Lazared, I.S. Shaplygin, *Mat. Res. Bull.*, **1978**, *13*, 229.
- 8 В.Б. Лазарев, И.С. Шаплыгин, *Ж. Неорган. Химии*, **1978**, *23*, 291.
- 9 B.G. Brandt, A.C. Skapski, *Acta Chem. Scand.*, **1987**, *21*, 661.
- 10 C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1971**, *10*, 719; 723.
- 11 K.B. Schwartz, C.T. Prewitt, *J. Phys. Chem. Solid*, **1984**, *45(I)*, 1.

The Effect of Some Factors on the Electric Properties of Rare Earth Complex Oxide

REN Yu-Fang

(Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun, 130022)

Abstract The rare earth complex oxides with different types have been synthesized. Their structures and electric properties have been investigated. According to our experimental results, the effects of the outest shell electronic configuration, electron spin state, electron transport path and formation of cluster on the electric properties of rare earth complex oxides have been summarized. When the electrons in the outest shell of the central metallic ion are unpair, and the outest shell is not half-filled, the electric conductibilities of these compounds are better. If there is a $-M-X-M-X-$ or $-M-M-M-$ (the distances between two atoms $< 0.31\text{nm}$) continuous electron transport path, and the electron configurations of the central metallic ion conform to the above condition, then the electric conductibilities are good. The isolate cluster can not become the continuous electron transport path, therefore, the formation of the isolate cluster will reduce the conductivity.