

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.20.Ps, 71.30.+h, 72.60.+g, 78.70.En

### Электронная структура оксидов $\text{NdMeO}_3$ ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ): рентгеноэлектронные спектры и зонные расчёты

В. Н. Уваров, М. П. Мельник, Н. В. Уваров, М. В. Немошкаленко,  
С. А. Недилько\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36,  
03680, ГСП–142, Киев, Украина  
\*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская, 60,  
01601, ГСП, Киев, Украина*

С помощью рентгеноэлектронной спектроскопии и зонных расчётов проведено комплексное исследование электронной структуры оксидов  $\text{NdVO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$ . Получены данные о распределении полных и парциальных электронных состояний в валентной зоне и полосе проводимости, зарядовых и спиновых состояниях атомов, механизмах формирования межатомных связей.

За допомогою рентгеноелектронної спектроскопії і зонних розрахунків виконано комплексне дослідження електронної структури оксидів  $\text{NdVO}_3$  і  $\text{NdNiO}_3$ . Одержано дані про розподіл повних і парціальних електронних станів у валентній зоні і смугі провідності, зарядові та спінові стани атомів, механізми формування міжатомових зв'язків.

Using X-ray photoelectron spectroscopy and *ab-initio* band structure calculations (LAPW method), the complex study of  $\text{NdVO}_3$  and  $\text{NdNiO}_3$  oxides' electron structure is carried out. The distribution of total and partial electron densities in the valence and conductivity bands, the charge and spin states of atoms, and the mechanism of interatomic bonds' formation are determined.

**Ключевые слова:** ванадит, никелат, электронное строение, зонные расчеты.

(Получено 17 апреля 2013 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к оксидам переходных металлов с незаполненными  $d$ - и  $f$ -

электронными оболочками обусловлен их уникальными проводящими, оптическими, магнитными, сегнетоэлектрическими и другими полезными свойствами. Они и их характеристики в существенной мере зависят от электронной структуры оксидов и в первую очередь от степени заселенности незаполненных электронных оболочек атомов, структуры их орбиталей, характера взаимодействия электронов в межатомных связях.

Среди ряда упомянутых оксидов большой популярностью пользуются соединения, в составе которых присутствуют редкоземельные элементы и  $3d$ -металлы. Именно в них зачастую наблюдается уникальный фазовый переход изолятор–металл, инициируемый как изменениями состава соединений, так и внешними воздействиями на них (температура, давления и т.д.). К семейству последних относятся и оксиды с общей формулой  $\text{NdMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ) и производные от них твердые растворы. Ванадиты демонстрируют, как правило, полупроводниковую зависимость электросопротивления от температуры [1], а оксиды с никелем чаще всего [2] при комнатных температурах переходят в металлическое состояние.

В качестве возможных механизмов формирования полупроводниковых свойств ванадитов рассматривается [1] примесная проводимость, обусловленная возможностью образования вакансий в их катионных подрешётках. Однако наряду с ней упоминается [1] и собственная проводимость ванадитов, но исчерпывающих ни экспериментальных, ни теоретических данных для стехиометрических оксидов на этот счет не приводится.

Отметим также, что и в целом электронное строение упомянутых оксидов еще недостаточно изучено, а именно, все еще существуют противоречия в картинах распределения полных и парциальных электронных состояний в валентной зоне и полосе проводимости, отсутствуют данные о зарядовых и спиновых состояниях атомов, механизмах формирования химических связей [2–7].

В настоящей работе для исследования перовскитоподобных оксидов  $\text{NdMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ) были использованы методы рентгеноэлектронной спектроскопии, а также проведены квантовомеханические расчеты их электронной структуры. Основное внимание при этом уделено строению субвалентных, валентных и вакантных состояний упомянутых оксидов, характеру их гибридизации, зарядовым и спиновым характеристикам атомов, механизмам образования химических межатомных связей, выявлению эффектов зависимостей упомянутых характеристик от атомного состава исследуемых соединений.

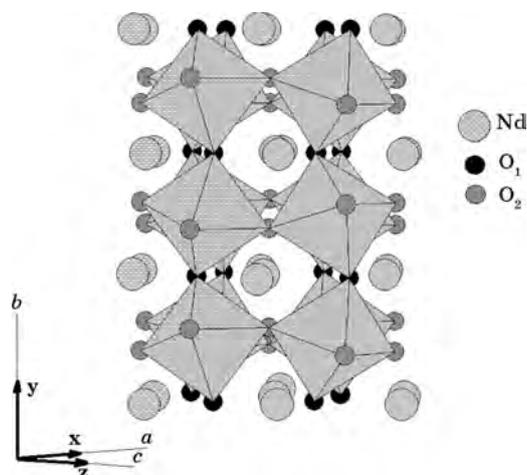
## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследуемые оксиды синтезированы методом спекания полуторных оксидов неодима, ванадия и монооксида никеля в вакуумиро-

ванных и запаянных кварцевых ампулах при температурах 800–1200°C. Рентгеноструктурный анализ образцов этих соединений подтвердил их однофазность и соответствие параметров их кристаллических решеток литературным данным. Кристаллические решетки соединений  $\text{NdMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ) относятся к орторомбической сингонии и характеризуются пространственной группой  $Pnma$  (№ 62) [2, 3]. Фрагмент кристаллической решетки  $\text{NdMeO}_3$  изображен на рис. 1.

Для исследования электронного строения упомянутых оксидов применен комплексный подход, основанный на использовании рентгеноэлектронных спектров, а также зонных расчетов в приближении линейного метода присоединенных плоских волн (ЛППВ) [8] с градиентной аппроксимацией электронной плотности (GGA — generalized gradient approximation) [9] и применением программного кода Wien2k [10]. Для расчета полной и частичных плотностей состояний, дисперсионных зависимостей  $E(\mathbf{k})$  оксидов использован спин-поляризованный вариант метода и учтены корреляции  $\text{Nd}4f$ - и  $\text{Me}3d$ -электронов в формализме  $\text{GGA} + U$  [11].

В качестве необходимых для расчетов исходных структурных данных использованы полученные экспериментально при комнатной температуре постоянные орторомбических ячеек и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих ребер: для  $\text{NdVO}_3$   $a = 5,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,762 \text{ \AA}$  и  $c = 5,461 \text{ \AA}$ ; Nd (0,052, 0,25, 0,987); V (0,0, 0,0, 0,5);  $\text{O}_1$  (0,479, 0,25, 0,085);  $\text{O}_2$  (0,296, 0,048, 0,702) [3];



**Рис. 1.** Фрагмент кристаллической решетки соединений  $\text{NdMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ). Буквами  $a, b, c$  обозначены кристаллографические оси, а векторы  $x, y, z$  указывают на ориентацию глобальной (изображена на рисунке) и локальных (атомных) прямоугольных систем координат. Атомы  $3d$ -металла находятся в кислородных октаэдрах.

для  $\text{NdNiO}_3$   $a=5,389 \text{ \AA}$ ,  $b=7,61 \text{ \AA}$  и  $c=5,381 \text{ \AA}$ ; Nd (0,034, 0,25, 0,994); Ni (0,0, 0,0, 0,5);  $\text{O}_1$  (0,492, 0,25, 0,07);  $\text{O}_2$  (0,284, 0,038, 0,715) [2].

Радиусы непересекающихся атомных МТ (muffin-tin) сфер выбирались из соображений минимизации размеров межсферной области в оксиде с наименьшим объемом элементарной ячейки. Такой методический прием позволяет корректным образом учитывать перераспределение электронных плотностей в МТ-сферах структурно однотипных атомов при рассмотрении вопросов об изменениях их зарядовых состояний в соединениях различного атомного состава. В результате соблюдения условий такого подхода радиусы МТ сфер для атомов неодима оказались равными  $2,27 \text{ \AA}$ , для Me (Me = V, Ni) —  $1,92 \text{ \AA}$  и для атомов кислорода ( $\text{O}_1$  и  $\text{O}_2$ ) —  $1,69 \text{ \AA}$ . В расчетах плотности состояний использовалось 75 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна соединений  $\text{NdMeO}_3$ . Для аппроксимации волновых функций Nd4*f*-, Me3*d*- и  $\text{O}_{1,2}$ 2*p*-электронов использованы APW +  $l_0$ -базисы, для волновых функций электронов иных симметрий базисы LAPW. Произведение радиуса МТ-сферы минимального объема ( $R_{\text{MT}}$ ) и максимального значения волнового вектора плоских волн ( $K_{\text{max}}$ ) выбрано равным восьми, а для максимальных величин орбитального квантового числа парциальных волн внутри сфер и в вычислениях non-muffin-tin матричных элементов приняты соответственно значения  $l=10$  и  $l=4$ .

Значения  $U_{\text{эф}} = U - J$  ( $U$  и  $J$  — кулоновский и обменный параметры соответственно) для атомов неодима выбирались таким образом, чтобы значения энергии связи его 4*f*-электронов, определяемые из рентгеноэлектронных спектров, были близки к их энергиям, получаемым из расчетов.

Наилучшее соответствие результатов квантово-механических расчетов с экспериментом (см. ниже) достигнуто при выборе параметра  $U_{\text{эф}} = 0,716 \text{ Ry}$  и  $U_{\text{эф}} = 0,75 \text{ Ry}$  для атомов неодима в оксидах  $\text{NdVO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$  соответственно. Для атомов ванадия и никеля в составе исследуемых оксидов использованы соответственно значения  $U_{\text{эф}} = 0,209 \text{ Ry}$  и  $U_{\text{эф}} = 0,45 \text{ Ry}$  [12].

Рентгеноэлектронные спектры валентных электронов оксидов  $\text{NdVO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$  получены на спектрометре «Kratos» с алюминиевым анодом при температурах близких к комнатным. Ввиду их независимости от правил отбора в соответствующих электронных переходах, сами по себе эти спектры отображают электроны всех симметрий, т.е. полную плотность электронов того или иного соединения. Воспроизводимость результатов измерений энергий связи электронов в атомах составила  $\approx 0,2 \text{ эВ}$ .

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

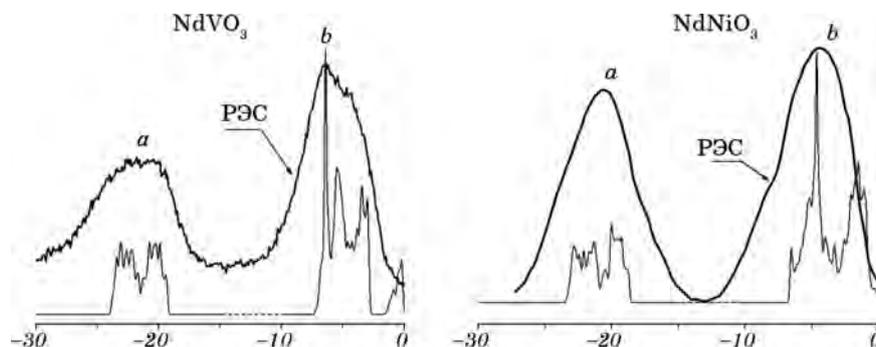
На рисунке 2 изображены рентгеноэлектронные спектры оксидов

$\text{NdVO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$ . Здесь же совмещенные характерными максимумами с экспериментальными спектрами приведены кривые полной плотности электронных состояний соединений  $\text{NdVO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$ , полученные в результате расчетов. Как и в серии трехвалентных соединений неодима [13] в рентгеноэлектронных спектрах обсуждаемых оксидов проявляются два ярких пика  $a$  и  $b$  с прилегающими к ним особенностями. Компоненты  $a$ , расположенные в области  $E_{\text{св}} \cong 20$  эВ, должны отображать [13] так называемые внутренние молекулярные орбитали, сформированные преимущественно квазиостовными  $\text{Nd}5p$ - и  $\text{O}2s$ -состояниями. В свою очередь блок компонентов, отмеченных буквой  $b$ , наиболее вероятно, является [13] результатом проявления в спектрах верхних валентных молекулярных орбиталей с участием в их образовании валентных электронов атомов металлов и кислорода. Высокая интенсивность самих пиков  $b$ , расположенных в спектрах при значениях  $E_{\text{св}} = 6,39$  эВ (ванадат) и  $E_{\text{св}} = 4,3$  эВ (никелат), связана с наложением дополнительной эмиссии  $\text{Nd}4f$ -фотоэлектронов, обладающих большими значениями их сечений ионизации [14]. В целом наблюдается хорошее согласие между экспериментальными спектрами и полными плотностями состояний оксидов  $\text{NdVO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$ , что свидетельствует о высоком качестве проведенных расчетов.

С их помощью проанализируем особенности электронного строения исследуемых оксидов и уточним интерпретацию их рентгеноэлектронных спектров.

Как показывает детальный анализ результатов расчетов запрещенные щели, отделяющие зону проводимости от валентных состояний в энергетическом спектре обоих исследуемых оксидов, возникают только лишь при учете дополнительных корреляций  $\text{Nd}4f$ -,  $\text{Me}3d$ -электронов, учитываемых в  $\text{GGA} + U$  приближении.

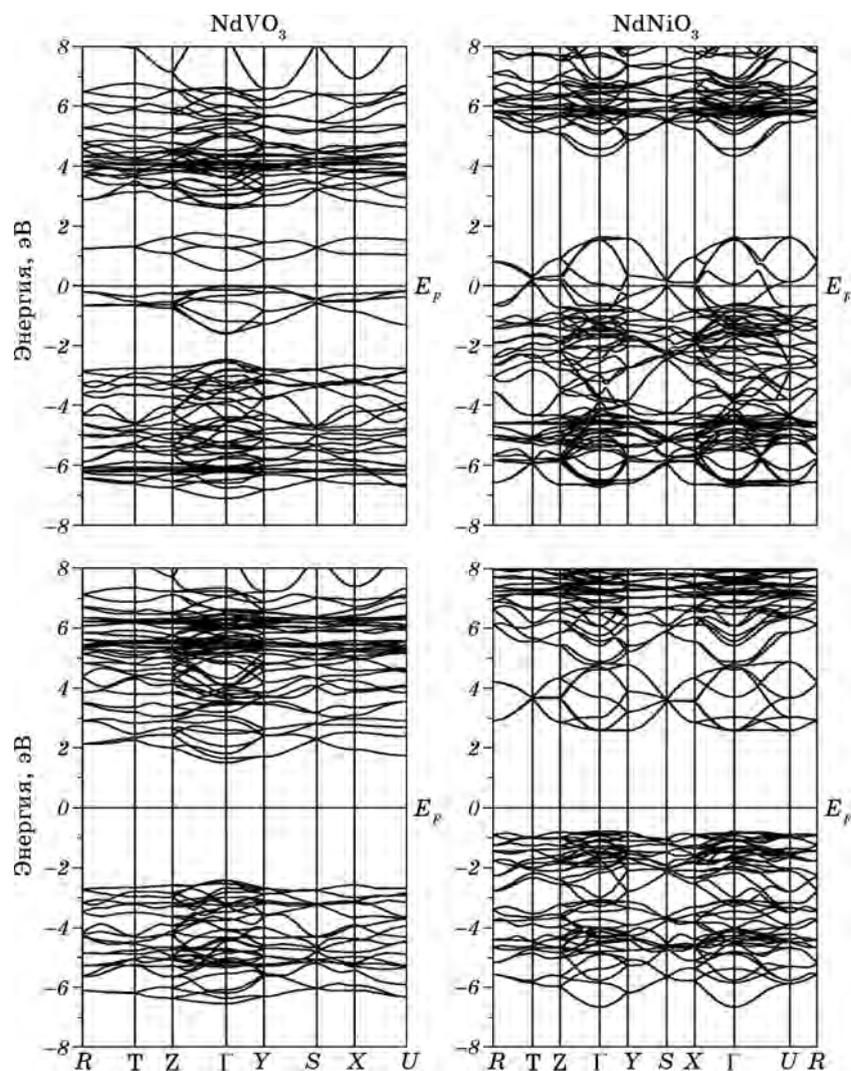
Соответствующие дисперсионные зависимости  $E(\mathbf{k})$  вдоль пря-



**Рис. 2.** Рентгеноэлектронные (РЭС) спектры, совмещенные с полными электронными плотностями оксидов. По оси абсцисс отложены значения энергий связи ( $E_{\text{св}}$ ) валентных электронов.

мых, соединяющих точки высокой симметрии в обратном пространстве зон Бриллюэна, представлены на рис. 3.

Видно, что зонная структура исследуемых оксидов зависит не только от спиновой ориентации электронов, а и от их атомного состава. В случае оксида ванадия подсистема электронов со спином вверх характеризуется минимальной прямой запрещенной щелью величиной в 0,5 эВ. Она находится в точке  $\Gamma$ , расположенной в цен-



**Рис. 3.** Дисперсионные зависимости  $E(k)$  вдоль прямых, соединяющих точки высокой симметрии в обратном пространстве зоны Бриллюэна. Верхняя часть рисунка — спин вверх, нижняя — спин вниз,  $E_F$  — энергия Ферми.

тре зоны Бриллюэна. Отметим, что полученное в результате расчетов значение ширины запрещенной зоны совпадает с таковой, определенной экспериментально из резистивных измерений [1]. Подобная картина в случае ванадата наблюдается и для подсистемы электронов со спином вниз, однако, ширина запрещенной щели при этом существенно возрастает до значения в 3,94 эВ.

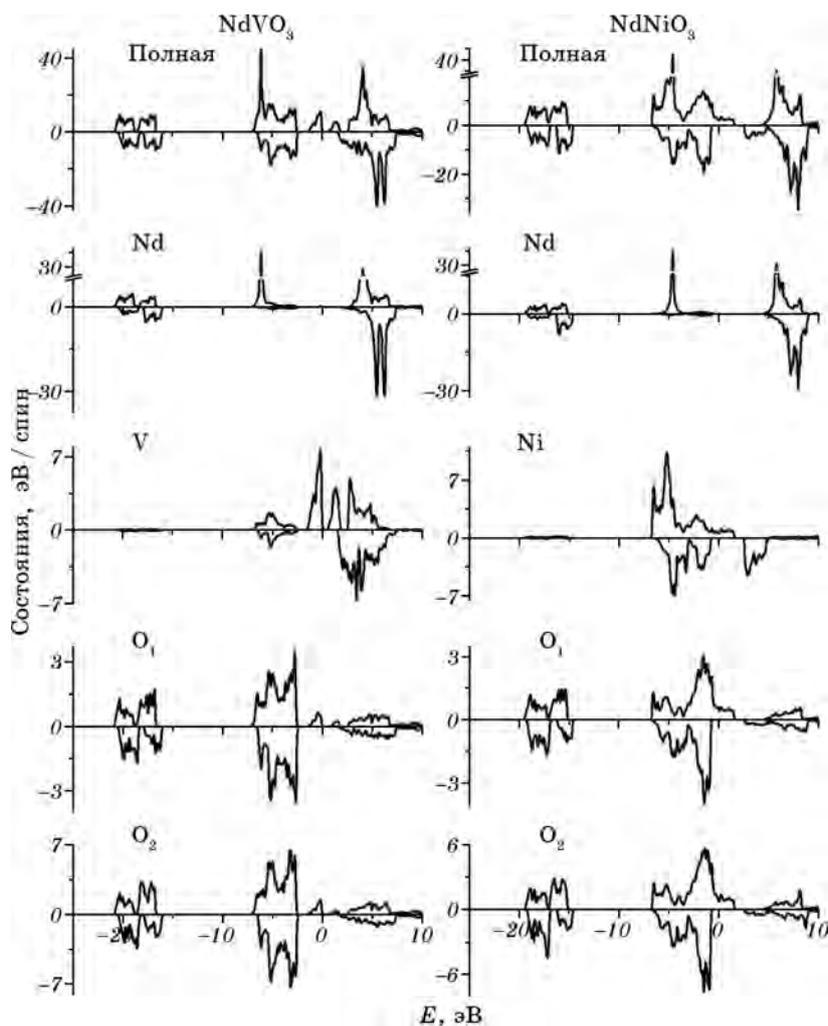
При переходе к оксиду никеля структура зон и их количественные характеристики претерпевают заметные изменения. Система электронов со спином вниз характеризуется минимальной прямой запрещенной щелью со значением энергии 3,36 эВ, расположенной в центре зоны Бриллюэна (точка  $\Gamma$ ). Что же касается системы электронов со спином вверх, то в никелате она металлизирована, т.е. замена ванадия на никель существенно меняет характер проводимости исследуемых оксидов.

Таким образом, из полученных результатов можно сделать вывод, что оксид с никелем является типичным полуметаллом со стопроцентной спиновой поляризацией электронов на уровне Ферми.

Полученные данные указывают также на то, что замена атомов ванадия на никель в рассмотренных выше оксидах, приводит к уменьшению ширины запрещенной щели для подсистемы электронных состояний со спином вниз.

В структуре электронных плотностей исследуемых оксидов (рис. 4), соответствующих занятым состояниям, можно выделить две характерные особенности, как и в РЭС отмеченные буквами *a* и *b*. Первая из них, расположенная в области глубоких значений энергий электронов ( $\cong 18$  эВ), является результатом гибридизации электронных состояний атомов неодима и кислорода. Самый высокий пик *b* с энергией, равной 6 эВ для оксида с ванадием и 4,6 эВ для оксида с никелем, соответствует в основном локализованным состояниям атомов неодима. Серия прилегающих к нему компонентов, простирающаяся в энергетическом интервале  $E \cong -7-0$  эВ, отображает гибридизованные состояния атомов *3d*-металлов и кислорода. Эта структура отображает основные ковалентные межатомные взаимодействия в исследуемых оксидах. Как видно из обсуждаемого рисунка, а также детального количественного анализа, вклады нелокализованных состояний атомов неодима в указанную энергетическую область оказываются чрезвычайно малыми. Это обстоятельство может свидетельствовать об ослаблении ковалентных взаимодействий неодима с атомами окружения, и, как следствие, о возможности образования вакансий в катионной подрешетке Nd в исследуемых соединениях [1].

Превалирующий ионный компонент в химических связях неодим-атомы окружения может указывать также и на возможность образования твердых растворов по типу замещения редкоземельного элемента на основе исследуемых оксидов. Отметим, что относительная легкость образования твердых растворов замещения



**Рис. 4.** Полные электронные плотности (верхняя панель) и полные атомные электронные плотности оксидов. Здесь и далее на рисунках 5–8 для электронных спинов, ориентированных «вверх», плотности принимают положительные значения, а для спинов «вниз» — отрицательные. Нуль шкалы энергии соответствует рассчитанному положению уровня Ферми.

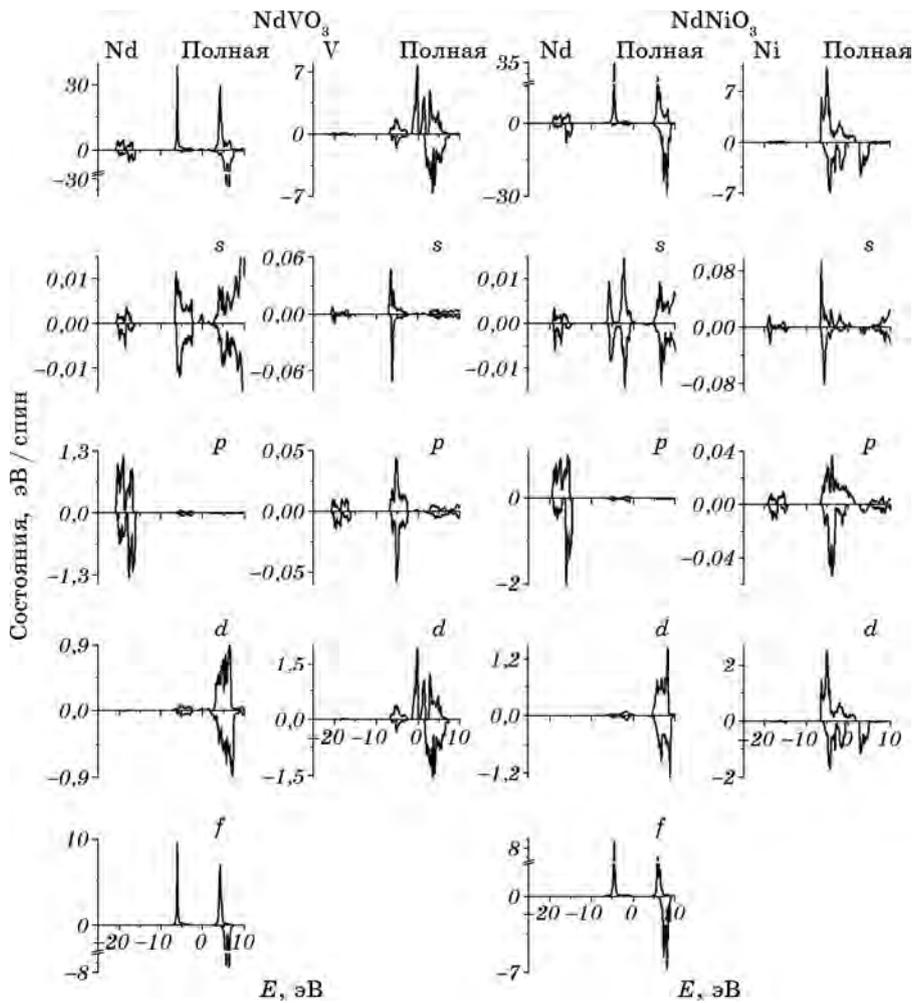
лантаноидных атомов характерна также и для оксидов иного элементного состава [1].

В структуре состояний, отвечающих за формирование полосы проводимости оксидов, проявляются узкие пики, соответствующие как локализованным состояниям атомов неодима, так и гибридным состояниям атомов металлов и кислорода.

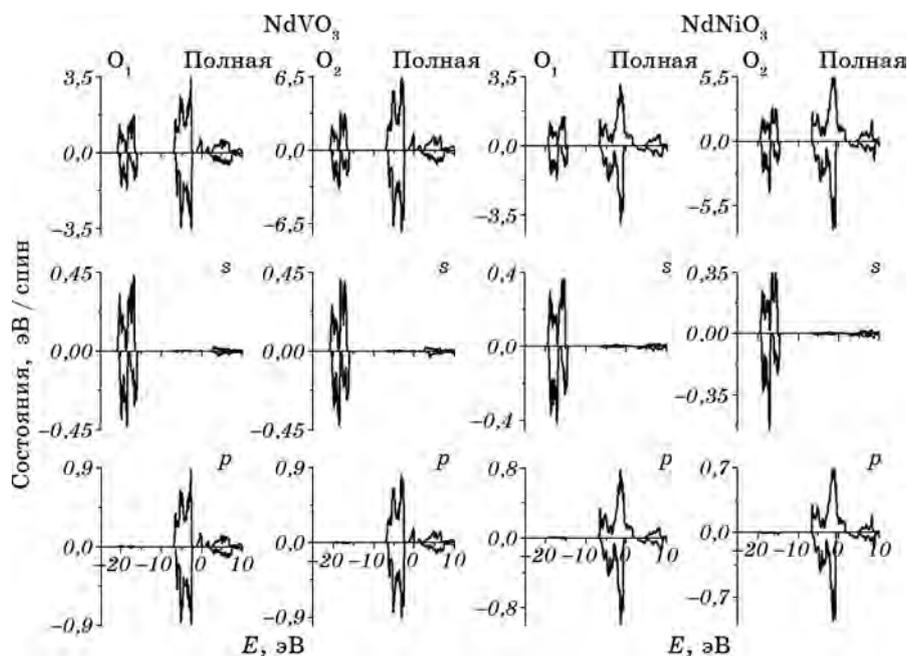
Из обсуждаемого рисунка также следует факт сильной поляри-

зации состояний атомов металлов, что сказывается (см. ниже) на формировании магнитных моментов исследуемых оксидов.

Результаты, приведенные на рис. 5 и 6, уточняют интерпретацию рассмотренных выше данных. Видно, что компоненту *a*, проявляющемуся как в рентгеноэлектронных спектрах лантаноидосодержащих оксидов, так и в полных электронных плотностях, приведенных на рис. 4, в основном соответствуют  $\text{Nd}p$ - и  $\text{Os}$ -состояния. Генетически они связаны с квазиистовными  $\text{Nd}5p_{3/2}$ ,  $5p_{5/2}$  и  $\text{O}2s$ -электронами. В этой же энергетической области присутствуют с их чрезвычайно малыми весами и валентные состояния атомов ванадия и никеля.



**Рис. 5.** Полные и парциальные электронные плотности атомов неодима, ванадия и никеля в оксидах.



**Рис. 6.** Полные и парциальные электронные плотности атомов кислорода первого и второго типа в оксидах.

Сложная, расщепленная структура упомянутых состояний указывает на их гибридизацию и, действительно, как и в случае полупроводниковых оксидов неодима [13], свидетельствует об образовании внутренних молекулярных орбиталей, обеспечивающих межатомные химические связи в соединениях  $\text{NdVO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$ . Становится понятной и природа самого «яркого» как в структуре спектров, так и в распределении плотностей состояний компонента  $b$ : она преимущественно связана с  $\text{Nd}4f$ -электронами. Отсутствие каких-либо заметных расщеплений в его структуре и гибридизированных состояний других атомов в узкой энергетической области его расположения свидетельствует о локализованном характере  $\text{Nd}4f$ -электронов и их неучастии в химических связях.

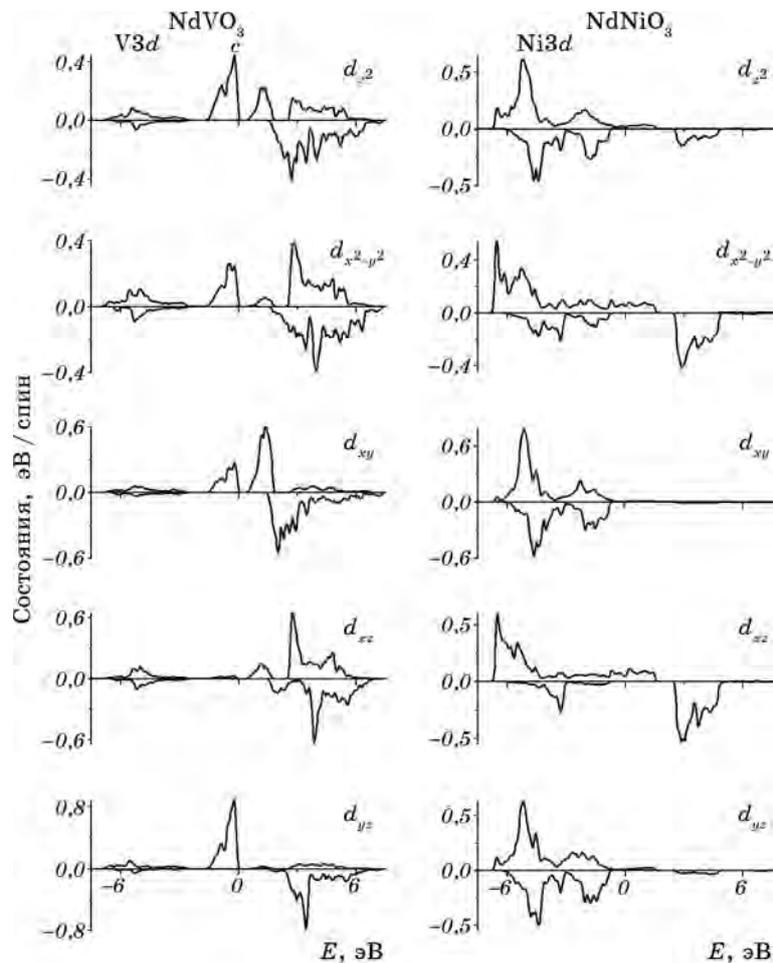
В свою очередь, прилегающая к компоненту  $b$  структура, отображает ковалентные химические связи атомов никеля и ванадия с атомами кислорода, осуществляемые преимущественно  $V3d$ -,  $\text{Ni}3d$ - и  $O2p$ -электронами. Что касается зоны проводимости, то ее парциальный состав определяется в основном локализованными  $\text{Nd}4f$ -состояниями.

От атомов ванадия и никеля в формировании полосы проводимости принимают участие  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -электроны, генетически связанные с атомными  $4s$ -,  $4p$ - и  $3d$ -состояниями упомянутых металлов. Сле-

дует также указать и на присутствие в обсуждаемой структуре вакантных состояний оксидов гибридных  $p$ -состояний атомов кислорода с их малыми весами.

Представляется интересным более детальное рассмотрение структуры состояний, расположенных непосредственно в зоне гибридных валентных состояний атомов  $3d$ -металлов и кислорода. Она «простирается» в среднем на глубину примерно до 7,0 эВ от уровня Ферми для обоих оксидов, что в наглядной форме продемонстрировано на рис. 7 и 8.

Здесь приведены кривые распределения электронной плотности отдельных гармоник  $V3d$ -,  $Ni3d$ - и  $O2p$ -состояний. Видно, что в спек-



**Рис. 7.** Энергетические распределения  $V$ ,  $Ni$   $3d$ -электронных состояний в зависимости от их орбитальной симметрии в оксидах.

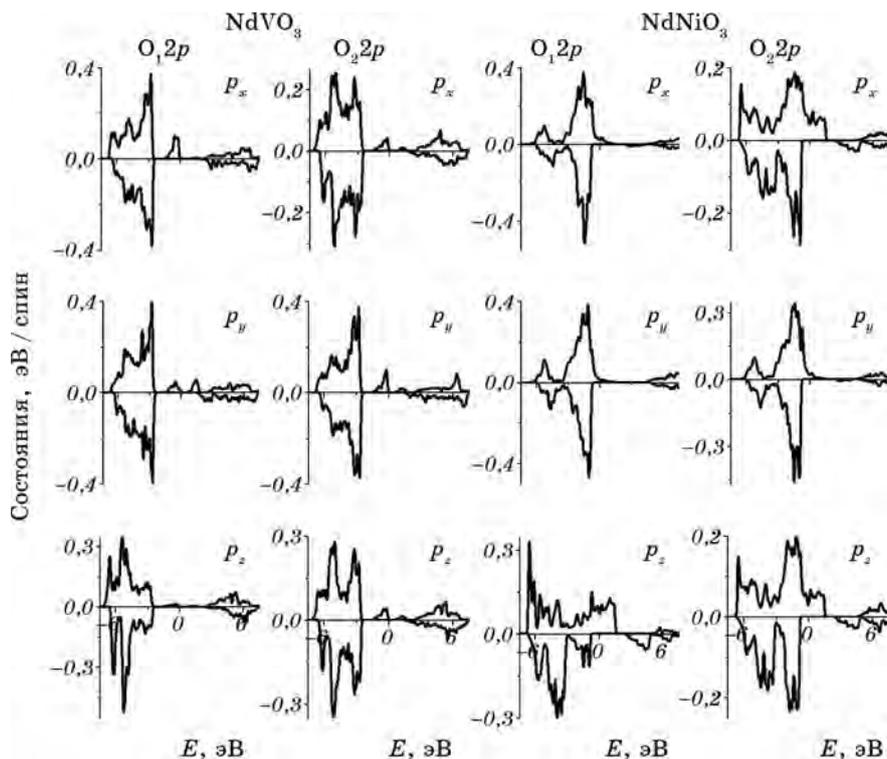


Рис. 8. Энергетические распределения  $O_{1,2}$   $2p$ -электронных состояний в зависимости от их орбитальной симметрии в оксидах.

три валентных состояния ванадата присутствуют две группы компонентов, разделенных запрещенной зоной: одна центрированная вблизи значения энергии  $5,0$  эВ, а вторая около  $0,9$  эВ (компонент  $c$ ). Последняя группа, в свою очередь, отделена запрещенной щелью от состояний полосы проводимости. Несколько иная картина распределения электронных состояний в указанной энергетической области наблюдается в случае соединения с никелем. Из обсуждаемого рисунка следует, что никелат, действительно, является полуметаллом, поскольку электроны со спином вверх имеют заметную плотность непосредственно на самом уровне Ферми, в то время как плотности электронов со спином вниз на нем отсутствуют.

Подробный количественный анализ энергетического распределения зарядовых плотностей показал, что для вышеупомянутого ванадата вклад  $V3d$ -зарядовой плотности составляет только  $18,1\%$  от общей, приходящейся на анализируемый ( $E \approx -7,0-0,0$  эВ) энергетический интервал, а основной заряд здесь формируется  $O_{1,2}2p$ -электронами. При этом примерно  $51,5\%$  от общего заряда  $V3d$ -оболочки сосредоточено на химических связях, которые формиру-

ют высокий пик  $c$  в плотности состояний, расположенный в интервале энергий от  $-1,9$  до  $0,0$  эВ. В свою очередь вклад  $V3d$ -электронов в общий заряд, сосредоточенный в этой области энергий, является подавляющим и составляет  $79,3\%$ . Таким образом, состояния оксида NdVO<sub>3</sub>, формирующие потолок его валентной зоны, практически целиком имеют  $V3d$ -характер. Причем видно, что валентные состояния атомов, расположенные вблизи уровня Ферми, полностью поляризованы, так как они отображают электроны только одной спиновой ориентации.

Что касается оксида с никелем, то в области локализации состояний, соответствующей интервалу энергий  $E = -7,0-0,0$  эВ, примерно  $41,1\%$  от общей электронной плотности приходится на  $Ni3d$ -электроны. Из обсуждаемого рисунка видно, что в отличие от оксида с ванадием в никелате в прифермиевской области занятых состояний преобладают  $2p$ -состояния атомов кислорода.

Из распределений электронных плотностей исследуемых оксидов по отдельным гармоникам можно также видеть, что в случае ванадата запрещенная зона, разделяющая занятые и вакантные состояния имеет  $d-d$  характер, поскольку она сформирована преимущественно валентными  $Vd_{yz}$ ,  $d_z^2$  и пустыми  $Vd_{xy}$ -состояниями. В случае же никелата упомянутая щель, присутствующая в энергетическом спектре электронов со спином вниз, имеет фактически  $p-d$  характер и в ее образовании участвуют по преимуществу валентные  $p$ -состояния обоих типов атомов кислорода, а также вакантные  $d_{xz}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали атомов никеля.

Обсудим механизмы формирования магнитных моментов и зарядовых состояний атомов в исследуемых оксидах.

В таблице 1 приведены результаты расчетов магнитных моментов в атомных МТ-сферах, в области между ними и суммарный магнитный момент, приходящийся на содержащие по четыре формульных единицы элементарные ячейки исследуемых оксидов. Видно, что магнитные моменты, локализованные на атомах металлов и в междусфере, имеют положительную направленность и имеют подавляющие вклады в формировании магнитных моментов всей элементарной ячейки оксидов. Атомы кислорода первого и второго типа в ванадите (см. рис. 1), «несут» на себе незначительные магнитные моменты.

**ТАБЛИЦА 1.** Магнитные моменты (в магнетонах Бора  $\mu_B$ ) в атомных МТ-сферах (Me = V, Ni), в междусферной области ( $M_{мс}$ ) и в элементарной ячейке ( $M_{яч}$ ).

Соединение	Nd	Me	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	$M_{мс}$	$M_{яч}$
NdVO <sub>3</sub>	2,981	1,624	0,004	0,009	1,493	20,000
NdNiO <sub>3</sub>	2,973	1,316	-0,113	-0,116	0,231	16,001

**ТАБЛИЦА 2.** Полный заряд валентных электронов ( $Q$ ) и их парциальные заряды (в единицах  $e^-$ ) на орбиталях атомов оксида  $\text{NdVO}_3$  для состояний электронов со спином вверх ( $\uparrow$ ) и спином вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спин	$Q$	$s$	$p$	$d$	$f$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
Nd	$\uparrow$	6,736	0,965	2,612	0,195	2,961	0,871	0,871	0,869	0,035	0,042	0,038	0,036	0,044
	$\downarrow$	3,755	0,961	2,588	0,169	0,035	0,863	0,864	0,862	0,029	0,035	0,032	0,033	0,039
V	$\uparrow$	6,009	1,037	2,976	1,981	0,013	0,992	0,993	0,991	0,446	0,366	0,308	0,159	0,702
	$\downarrow$	4,385	1,031	2,969	0,369	0,013	0,989	0,991	0,989	0,061	0,101	0,049	0,111	0,049
$O_1$	$\uparrow$	2,746	0,823	1,911			0,658	0,627	0,625					
	$\downarrow$	2,742	0,824	1,912			0,638	0,631	0,643					
$O_2$	$\uparrow$	2,742	0,822	1,909			0,633	0,645	0,632					
	$\downarrow$	2,733	0,823	1,904			0,637	0,633	0,634					

**ТАБЛИЦА 3.** Полный заряд валентных электронов ( $Q$ ) и их парциальные заряды (в единицах  $e^-$ ) на орбиталях атомов оксида  $\text{NdNiO}_3$  для состояний электронов со спином вверх ( $\uparrow$ ) и спином вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спин	$Q$	$s$	$p$	$d$	$f$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
Nd	$\uparrow$	6,728	0,965	2,614	0,189	2,957	0,872	0,871	0,871	0,034	0,041	0,036	0,039	0,041
	$\downarrow$	3,755	0,961	2,591	0,168	0,034	0,865	0,863	0,862	0,031	0,036	0,032	0,034	0,035
Ni	$\uparrow$	7,669	0,104	3,101	4,446	0,015	1,033	1,034	1,034	0,902	0,864	0,926	0,841	0,913
	$\downarrow$	6,353	0,094	3,095	3,145	0,015	1,031	1,032	1,032	0,741	0,387	0,909	0,229	0,879
$O_1$	$\uparrow$	2,667	0,829	1,825			0,649	0,649	0,526					
	$\downarrow$	2,781	0,824	1,947			0,668	0,664	0,615					
$O_2$	$\uparrow$	2,661	0,829	1,821			0,584	0,649	0,587					
	$\downarrow$	2,778	0,824	1,945			0,642	0,665	0,638					

Подобная ситуация наблюдается и для соединения с никелем, но в отличие от ванадата, магнитные моменты атомов кислорода в никелате противоположно направлены магнитным моментам на других атомах соединения. Из приведенных данных следует, что наибольший магнитный момент локализован на атомах неодима и его величина практически не зависит от состава исследуемых соединений.

Происхождение моментов в МТ-сферах и зарядовой плотности на атомах можно понять, проанализировав данные, приведенные в табл. 2 и 3. Из них следует, что, как и ожидалось, подавляющий вклад в формирование магнитного момента в NdVO<sub>3</sub> на атомах неодима вносят его сильно поляризованные 4*f*-электроны. Роль электронов иных симметрий атомов неодима незначительна.

Возникновение магнитного момента на атомах ванадия обеспечивается его поляризованными *d*-электронами. Роли электронов отдельных орбиталей при этом оказываются неэквивалентными: магнитный момент на атоме ванадия в основном обеспечивается сильной поляризацией *d*<sub>*yz*</sub>- и *d*<sub>*z*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup></sub>-состояний, в меньшей степени поляризацией электронов *d*<sub>*x*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup></sub>- и *d*<sub>*xy*</sub>-орбиталей и слабо поляризованными *V3d*<sub>*xz*</sub>-состояниями. Для атомов кислорода обоих типов их магнитные моменты практически имеют нулевые значения, обусловленные слабой поляризацией их электронов.

В случае никелата наблюдается схожая картина. Так основную роль в формировании магнитного момента на атоме неодима играют его 4*f*-электроны. В происхождении магнитных моментов на атомах никеля главную роль играют его поляризованные *d*<sub>*xz*</sub>- и *d*<sub>*x*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup></sub>-состояния. Меньшее участие в формировании магнитных моментов на атомах никеля отведено их *d*<sub>*z*<sup>2</sup></sub>-, и совсем малое *d*<sub>*yz*</sub>- и *d*<sub>*xy*</sub>-орбиталям. Для атомов кислорода обоих типов электронные состояния с разноориентированными спинами заселены примерно одинаково, что и приводит практически к нулевым магнитным моментам.

Что касается зарядовых состояний отдельных атомов в исследуемых оксидах, то при переходе от ванадата к никелату наблюдается эффект незначительного, на уровне нескольких сотых заряда электрона, уменьшения общих зарядовых плотностей в МТ-сферах однотипных атомов (см. последние две таблицы). Снижение общего заряда на атомах кислорода в никелате при этом может свидетельствовать об увеличении ковалентной составляющей в химических связях его атомов. Не исключено, что в свою очередь это и приводит к наблюдаемому в эксперименте уменьшению параметров *a*, *b* и *c* элементарной ячейки никелата в сравнении с таковыми для ванадата (см. раздел 2 настоящей статьи).

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Полученные расчетные и экспериментальные данные указывают

на то, что дно валентной полосы оксидов  $\text{NdVO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$  сформировано гибридными состояниями, отображающими преимущественно химические связи квазиостовных  $\text{Nd}5p_{3/2}$ ,  $5p_{5/2}$  и  $\text{O}2s$ -электронов. Ближе к уровню Ферми располагаются не участвующие в межатомных взаимодействиях локализованные  $\text{Nd}4f$ -электроны. Здесь же и далее вплоть до потолка валентной зоны расположены состояния, отображающие ковалентные химические связи атомов  $3d$ -металлов (Me) с атомами кислорода, осуществляемые преимущественно  $\text{Me}3d$ - и  $\text{O}2p$ -электронами. Парциальный состав зоны проводимости упомянутых оксидов представлен в основном локализованными  $\text{Nd}4f$ -вакантными состояниями. В формировании полосы проводимости принимают участие  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -состояния атомов ванадия и никеля, а также малая доля  $p$ -состояний атомов кислорода.

2. Структура дисперсионных зависимостей  $E(\mathbf{k})$  зависит не только от спиновой ориентации электронов в соединениях  $\text{NdVO}_3$  и  $\text{NdNiO}_3$ , а и от их атомного состава. В случае оксида ванадия, подсистема электронов со спином вверх характеризуется прямой запрещенной щелью величиной в 0,5 эВ, расположенной в центре зоны Бриллюэна ( $\Gamma$ -точка). Подобная картина наблюдается для подсистемы электронов со спином вниз, а величина самой щели достигает значения 3,94 эВ. В случае никелата система электронов со спином вниз характеризуется прямой запрещенной щелью величиной в 3,36 эВ, локализованной в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Подсистема электронов со спином вверх в никелате металлизирована со стопроцентной их спиновой поляризацией на уровне Ферми, что превращает оксид с никелем в типичный полуметалл. Запрещенная зона, разделяющая занятые и вакантные состояния ванадита, имеет  $d-d$  характер, сформированный преимущественно  $V3d$ -орбиталями. В никелате упомянутая щель, присутствующая в энергетическом спектре электронов со спином вниз, имеет фактически  $p-d$  характер и в ее образовании участвуют преимущественно валентные  $2p$ -состояния атомов кислорода обоих типов и вакантные  $3d$ -орбитали атомов никеля.

3. Переход от ванадита к никелату сопровождается незначительным, на уровне нескольких сотых заряда электрона, уменьшением общих зарядовых плотностей на однотипных атомах. Магнитные моменты атомов металлов, вносят подавляющие вклады в общие магнитные моменты элементарных ячеек изученных оксидов. Наибольший магнитный момент локализован на атомах неодима и сформирован его  $4f$ -электронами, а само значение этого момента практически не зависит от состава исследованных соединений. Возникновение магнитных моментов на атомах ванадия и никеля связано с их  $3d$ -электронами и обусловлено сильной спиновой поляризацией соответствующих состояний. Для атомов кислорода обоих типов электронные состояния с разноориентированными

спинами заселены приблизительно одинаково, что и приводит практически к нулевым магнитным моментам на них.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Базуев, Г. П. Швейкин, *Сложные оксиды элементов с дистраивающимися *d*- и *f*-оболочками* (Москва: Наука: 1985).
2. J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, and P. Lacorre, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 8: 4414 (1992).
3. V. G. Zubkov, I. F. Berger, Z. M. Pesina, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **36**: 881 (1985).
4. M. L. Medarde, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**: 1679 (1997).
5. P. Lacorre and J. B. Torrance, *J. Solid State Chem.*, **91**: 225 (1991).
6. P. Ganguly and Om. Parkash, *physica status solidi*, **36**: 669 (1976).
7. M. H. Sage and G. R. Blake, *Phys. Rev. B*, **76**: 195102 (2007).
8. D. J. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Boston: Kluwer Academic Publ.: 1994).
9. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
10. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Austria: Wien: Karlheinz Schwarz Techn. Universität: 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
11. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin et al., *Phys. Rev. B*, **48**: 16929 (1993).
12. Ю. А. Тетерин, А. Ю. Тетерин, *Успехи химии*, **71**, № 5: 403 (2002).
13. В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений* (Москва: Химия: 1984).