

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.20.Ps, 71.30.+h, 75.25.-j, 75.76.+j, 78.70.En

### Електронна структура оксидів $GdMeO_3$ ( $Me = V, Ni$ ): рентгеноелектронні, Рентгенові спектри та зонні розрахунки

В. М. Уваров, М. П. Мельник, М. В. Уваров, В. С. Михаленков,  
Т. Л. Сизова

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

За допомогою рентгенофлуоресцентної, рентгеноелектронної спектроскопії та з використанням квантово-механічних розрахунків електронної структури виконано комплексне дослідження електронної структури та магнетних властивостей оксидів  $GdVO_3$  і  $GdNiO_3$ . Одержано дані про розподіл повних і парціальних електронних станів у валентній зоні та смугі провідності, зарядових і спінових станів атомів, а також з'ясовано механізм формування хемічних зв'язків і забороненої щілини в енергетично-му спектрі оксидів  $GdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ).

С помощью рентгенофлуоресцентной и рентгеноэлектронной спектроскопии и с использованием квантово-механических расчётов электронной структуры выполнено комплексное исследование электронной структуры и магнитных свойств оксидов  $GdVO_3$  и  $GdNiO_3$ . Получены данные о распределении полных и парциальных электронных состояний в валентной зоне и полосе проводимости, зарядовых и спиновых состояний атомов, механизмов формирования химических связей и запрещённой щели в энергетическом спектре оксидов  $GdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ).

Using X-ray fluorescence, X-ray photoelectron spectroscopy, and band structure calculation by means of LAPW method, comprehensive study of electronic structure and magnetic properties of  $GdVO_3$  and  $GdNiO_3$  oxides is carried out. The distribution of total and partial electron states in the valence and conduction bands, charge and spin states of atoms are determined, and the mechanism of formation of the chemical bonds and band-gap in the energy spectra of the  $GdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) oxides is elucidated.

**Ключові слова:** ванадіт, нікелат, електронна будова, зонні розрахунки, густина електронних станів.

(Отримано 24 січня 2013 р.)

## 1. ВСТУП

Інтерес до оксидів перехідних металів з незаповненими *d*- і *f*-електронними оболонками виник після відкриття в них цінного поєднання електричних, магнетних, оптичних, сегнетоелектричних та інших корисних властивостей. Специфіка цих властивостей значною мірою залежить від ступеня заселення незаповнених електронних оболонок, структури орбіталей з їхньою участю, характеру взаємодії електронів у хемічних міжатомових зв'язках.

Варіації цих факторів, зазвичай, ведуть до трансформації типу провідності оксидів. Завдяки цьому значну популярність одержали оксиди рідкісноземельних елементів, що містять 3*d*-метали, з властивим їм унікальним фазовим переходом ізолятор–метал, ініційованим як зміною складу сполук, так і впливом зовнішніх факторів, таких як температура, тиск та ін. Особливо цікавими є оксиди із загальною формулою  $GdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) та похідні від них тверді розчини. Ортованадити, як правило, демонструють напівпровідникову залежність електроопору в широкому температурному інтервалі. Зазвичай, така провідність має домішковий характер, що пояснюється можливістю утворення вакансій в катіонній підґратниці оксидів  $GdMeO_3$  [1]. Серед можливих механізмів утворення провідних властивостей таких оксидів згадується і власна провідність [1], але надійні експериментальні або теоретичні підтвердження такого припущення для стехіометричних оксидів досі відсутні. Що стосується оксиду з ніклем, то існують підстави [7, 9] вважати його сполукою з металевим типом провідності при температурах вище кімнатної.

Згадані властивості, як і багато інших, істотною мірою залежать від електронної будови обговорюваних оксидів, і на сьогоднішній день ці сполуки все ще недостатньо вивчені. Існують протиріччя щодо розподілу в них повних і парціяльних електронних станів у валентній зоні і смузї провідності, зарядових і спінових характеристик атомів у складі даних сполук, а також механізмів формування хемічних зв'язків і розподілу магнетних моментів [2–6]. Тому подальші дослідження електронної будови, відповідальної за механізми формування важливих властивостей цих сполук, є необхідними і актуальними.

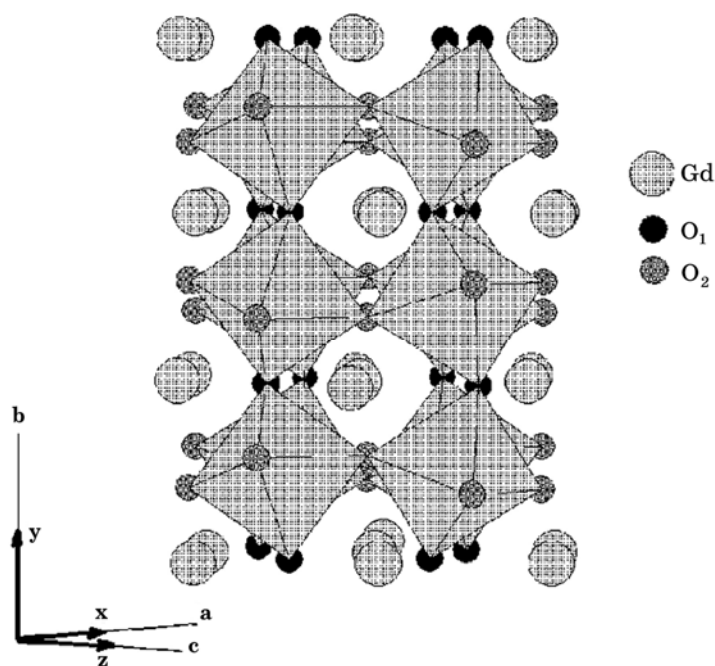
У цій роботі методами рентгеноелектронної та Рентгенової емісійної спектроскопії, а також за допомогою квантово-механічних розрахунків досліджено перовськітоподібні оксиди  $GdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ). Головну увагу приділено будові їхніх валентних, субвалентних і вакантних станів, характеру гібридизації електронів, зарядовим і спіновим характеристикам атомів, механізмам утворення міжатомових зв'язків і виявленню залежності цих характеристик від атомового складу досліджуваних сполук.

## 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразок сполуки  $GdVO_3$  одержали методом спікання полуторних оксидів гадолінію і ванадію у вакуумованих і залютованих кварцових ампулах при температурі  $1200^\circ C$ . Для приготування  $GdNiO_3$  було використано прекурсори  $Gd_2O_3$  і  $NiO$ . Синтеза нікелату відбувалася в умовах високого тиску. Деталі цієї методи викладено в роботі [7].

За допомогою рентгеноструктурної аналізи синтезовані сполуки атестовані як однофазні з параметрами кристалічної ґратниці, що відповідають літературним даним [8, 9]. Згідно з ними кристалічна ґратниця ванадіту і нікелату  $GdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) відноситься до орторомбічної сингонії і характеризується просторовою групою  $Pnma$  (№ 62), а її фрагмент зображено на рис. 1.

Для дослідження електронної будови цих оксидів застосовано комплексний підхід, що базується на використанні рентгеноелектронних і Рентгенових флуоресцентних спектрів, а також зонних розрахунків у наближенні лінійної методи приєднаних пласких хвиль (ЛППХ) [10] з градієнтною апроксимацією електронної гус-



**Рис. 1.** Фрагмент кристалічної ґратниці сполуки  $GdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ). Літерами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  позначені кристалографічні вісі, а вектори  $x$ ,  $y$ ,  $z$  вказують на орієнтацію глобальної (зображена на рисунку) і локальних (атомових) прямокутних систем координат. Атоми  $3d$ -металу знаходяться в кисневих октаедрах.

тини (GGA — generalized gradient approximation) [11] і застосуванням програмного коду Wien2k [12]. Для розрахунку повної і парціальної густини станів та дисперсійних залежностей  $E(\mathbf{k})$  оксидів використано спин-поляризований варіант методи і враховано кореляції  $Gd4f$ - і  $Me3d$ -електронів у формалізмі  $GGA + U$  [13].

Як вихідні структурні параметри в розрахунках використано одержані експериментально при кімнатній температурі сталі орторомбічної комірки і координати нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер:

для  $GdVO_3$   $a = 5,620 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,643 \text{ \AA}$  і  $c = 5,350 \text{ \AA}$ ; Gd (0,064, 0,25, 0,983), V (0,0, 0,0, 0,5),  $O_1$  (0,469, 0,25, 0,101),  $O_2$  (0,299, 0,051, 0,695) [8];

для  $GdNiO_3$   $a = 5,485 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,511 \text{ \AA}$  і  $c = 5,261 \text{ \AA}$ ; Gd (0,063, 0,25, 0,985), Ni (0,0, 0,0, 0,5),  $O_1$  (0,477, 0,25, 0,089),  $O_2$  (0,297, 0,047, 0,704) [9].

Радіуси атомових МТ-сфер (muffin-tin), які не перетинаються, обиралися з урахуванням мінімізації розмірів міжсферної області в оксиді з найменшим об'ємом елементарної комірки. Такий методичний засіб дозволяє коректно враховувати перерозподіл електронних густин в МТ-сферах структурно однотипних атомів при розгляді змін їх зарядових станів у сполуках різного складу. За такого підходу радіуси МТ-сфер для атомів гадолінію виявились рівними  $2,27 \text{ \AA}$ , для Me (Me = V, Ni) —  $1,92 \text{ \AA}$  і для атомів кисню ( $O_1$  і  $O_2$ ) —  $1,69 \text{ \AA}$ . У розрахунках густини станів використовувалося 75 точок в незвідній частині Бріллюєнної зони сполук  $GdMeO_3$ . Для апроксимації хвильових функцій  $Gd4f$ -,  $Me3d$ - і  $O_{1,2}2p$ -електронів використано базиси APW + lo, для хвильових функцій електронів інших симетрій — базиси LAPW. Добуток радіуса МТ-сфери мінімального об'єму ( $R_{MT}$ ) і максимального значення хвильового вектора плоских хвиль ( $K_{max}$ ) обрано рівними восьми, а для максимальних величин орбітального квантового числа парціальних хвиль всередині сфер і в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів прийнято значення  $l = 10$  і  $l = 4$  відповідно.

Значення  $U_{eff} = U - J$  ( $U$  та  $J$  — Кулонів і обмінний параметри відповідно) для атомів гадолінію обирались таким чином, що б значення енергій зв'язку його  $4f$ -електронів, визначені з рентгеноелектронних спектрів, збігались з їхніми енергіями, одержаними з розрахунків.

Найкращу відповідність результатів квантово-механічних розрахунків з експериментом (див. нижче) досягнуто при виборі параметра  $U_{eff} = 0,91 \text{ Ry}$  для атомів гадолінію. Для атомів ванадію і нікелю в складі досліджуваних оксидів використано відповідно значення  $U_{eff} = 0,26 \text{ Ry}$  і  $U_{eff} = 0,45 \text{ Ry}$  [14].

Рентгеноелектронні спектри валентних електронів оксиду  $GdNiO_3$  вимірювались на спектрометрі «Kratos» з алюмінійовою анодою. Внаслідок своєї незалежності від правил вибору в електронних переходах, ці спектри відображають електрони всіх симет-

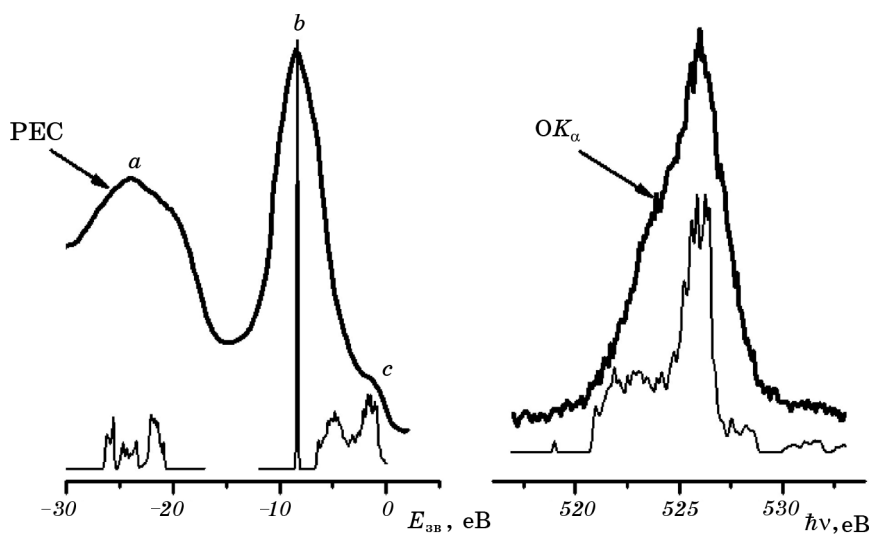
рій, тобто повну густину електронів тієї чи іншої сполуки. Відтворюваність результатів досліджень енергій зв'язку електронів в атомах склала  $\approx 0,1$  еВ.

Рентгенові флуоресцентні  $OK_{\alpha}$ -спектри оксиду  $GdNiO_3$ , що зондують валентні  $2p$ -стани атомів кисню, одержані на спектрометрі САРФ з кристалом-аналізатором RbAP і протічним пропорціональним лічильником, використаним як детектор випромінювання. Енергетична роздільність приладу при цьому не перевищувала  $0,2$  еВ.

### 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Проаналізуємо одержанні результати. На рисунку 2 зображено рентгеноелектронний спектр і рентгенофлуоресцентний  $OK_{\alpha}$ -спектер оксиду  $GdNiO_3$ .

Тут же наведено сполучені характерними максимумами з експериментальними спектрами його криві повної і парціальної  $2p$ -густини електронних станів атомів кисню, одержані з розрахунків. Як і в серії тривалентних сполук гадолінію [15], в структурі рентгеноелектронного спектру цього оксиду виявляється низка особливостей, позначених літерами  $a$ ,  $b$  і  $c$ . Перша з них, згідно [15], відображає, так звані, внутрішні молекулярні орбіталі, що забезпечують участь квазікістякових  $Gd5p$ -електронів у хемічних зв'язках з



**Рис. 2.** Рентгеноелектронний (PES) і рентгенофлуоресцентний ( $OK_{\alpha}$ ) спектри оксиду  $GdNiO_3$  і криві його електронних густин (див. текст). По осі абсцис відкладені значення енергій зв'язку ( $E_{зв}$ ) електронів і енергії ( $h\nu$ ) Рентгенових квантів.

атомами оточення, тоді як остання (*c*) відповідає верхнім зайнятим молекулярним орбіталям з участю в їх утворенні валентних електронів атомів металів і кисню. Пік *b*, розташований в спектрі при  $E_{зв} = 8,5$  еВ, є результатом прояву Gd4*f*-електронів, а його висока інтенсивність обумовлена великими значеннями перерізу йонізації цих електронів [16]. Спостерігається добра відповідність між експериментальними спектрами і розрахованими густинами станів оксиду GdNiO<sub>3</sub>, що свідчить про достовірність виконаних розрахунків.

Аналіза рентгеноелектронних спектрів сполук гадолінію [15] свідчить про слабку залежність їх форми від атомового складу сполук. До того ж, при змінах складу сполуки, варіації енергій зв'язку Gd4*f*-електронів виявляються зосередженими поблизу значення  $E_{зв} = 9,0$  еВ з розкидом, що не перевищує 0,5 еВ [15, 16]. Щодо Рентгенових  $K_{\alpha}$ -спектрів атомів кисню перовськітоподібних сполук, то їх форма також є стабільною [17, 18]. Зважаючи на ці факти і на структурну ідентичність досліджуваних оксидів, у цій роботі при виконанні розрахунків електронної структури оксиду GdVO<sub>3</sub>, використані ті ж параметри (див. попередній розділ), що і у випадку оксиду GdNiO<sub>3</sub>.

Як показує детальна аналіза розрахунків, заборонені щілини, які відокремлюють зону провідності від валентних станів, в енергетичному спектрі обох досліджуваних оксидів виникають тільки при врахуванні додаткових кореляцій Gd4*f*-, Me3*d*-електронів, в GGA + *U*-наближенні. Відповідні результати представлено на рис. 3, де наведено дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії Бріллюєнових зон в оберненому просторі досліджуваних оксидів.

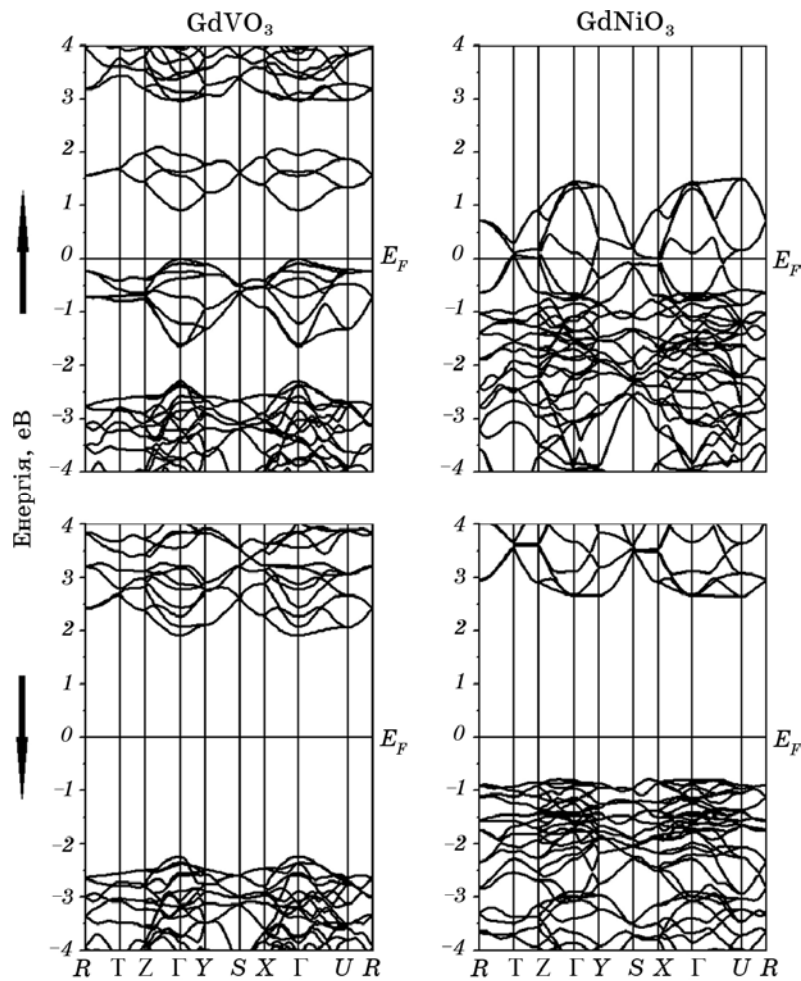
Видно, що їх зонна структура залежить не тільки від спінової орієнтації електронів, але й від атомового складу сполук. У випадку оксиду ванадію підсистема електронів зі спином уверх характеризується прямою забороненою щілиною завширшки 0,92 еВ, що знаходиться в точці  $\Gamma$ , розташованій в центрі Бріллюєнової зони. Подібна картина у випадку ванадіту спостерігається і для підсистеми електронів зі спином униз, однак, ширина забороненої щілини при цьому зростає до 4,15 еВ.

Переходячи до оксиду нікелю, зазначимо, що структура зон та їх кількісні характеристики зазнають помітних змін. Система електронів зі спином униз характеризується непрямою забороненою щілиною з енергією 3,43 еВ. Стеля зони валентних станів при цьому виявляється розташованою між точками високої симетрії *S* і *X*, а дно зони провідності зосереджене в точці *U* Бріллюєнової зони. З цього рисунку видно також, що підсистема електронів зі спином уверх у нікелаті металізується. З одержаних результатів можна зробити висновок про те, що оксид з нікелем є типовим напівметалом зі стовідсотковою спіновою поляризацією електронів на рівні Фермі. Це дозволяє розглядати його як перспективний матеріал

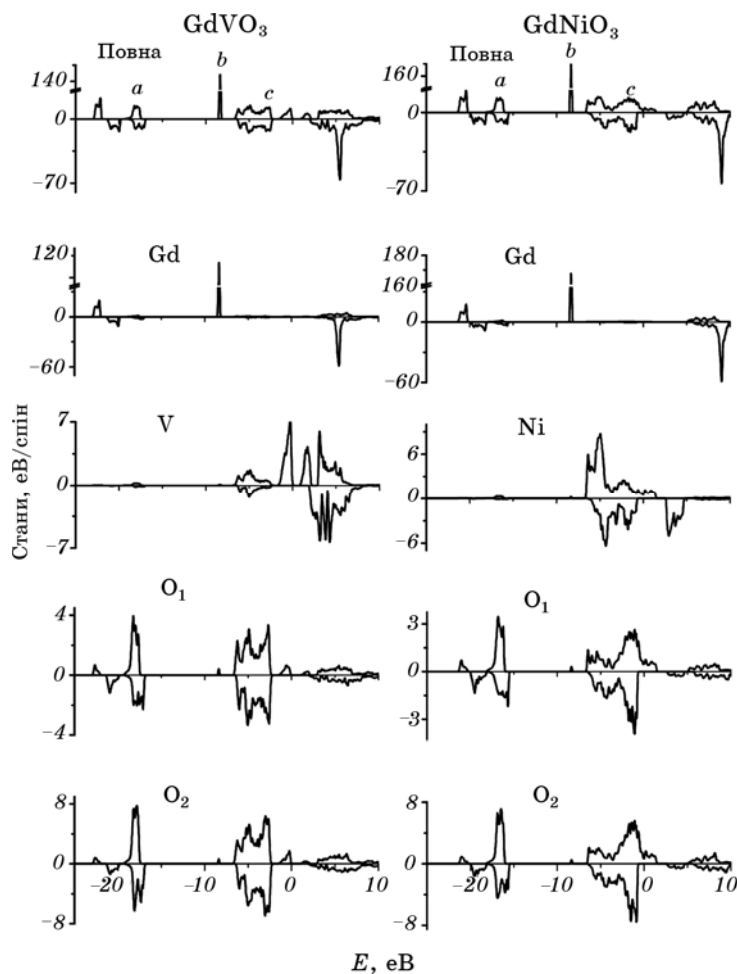
для використання в приладах спінтроніки.

Одержані результати вказують також на те, що заміна в розглянутих оксидах  $3d$ -металу з ванадію на нікель веде до зменшення ширини забороненої щілини для підсистеми електронних станів зі спіном униз.

У структурі електронних густин зайнятих станів досліджуваних оксидів (рис. 4), можна виділити три характерні особливості, які, як і в РЕС (рентгеноелектронному спектрі), позначені буквами  $a$ ,  $b$  і  $c$ . Перша з них, що розташована в області глибоких значень енергії електронів ( $\approx 20$  eV), є результатом гібридизації електронних станів атомів гадолінію і кисню.



**Рис. 3.** Дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, які поєднують точки високої симетрії в оберненому просторі Бріллюєнової зони. Стрілка ( $\uparrow$ ) — спін уверх, а ( $\downarrow$ ) — спін вниз,  $E_F$  — енергія рівня Фермі.



**Рис. 4.** Повні густини електронних станів (верхня панель) і повні атомові густини електронних станів оксидів. Тут і далі на рис. 5–7 для електронних спінів, орієнтованих «уверх», густини приймають додатні значення, а спінів «вниз» — від’ємні. Нуль шкали енергій відповідає розрахованому положенню рівня Фермі.

Найяскравіший пік *b* з енергією 8,5 eВ відповідає локалізованим станам атомів гадолінію, а протяжна структура *c*, розташована в енергетичній області  $E \cong -7,0-0,0$  eВ, утворена гібридизованими станами атомів *3d*-металів і кисню. Зазначимо, що ця структура відображає основні ковалентні міжатомові взаємодії в досліджуваних оксидах. Як видно з цього рисунка, а також детальної кількісної аналізи, внески станів атомів гадолінію у вказану енергетичну область, надзвичайно малі. Ця обставина може свідчити про послаб-

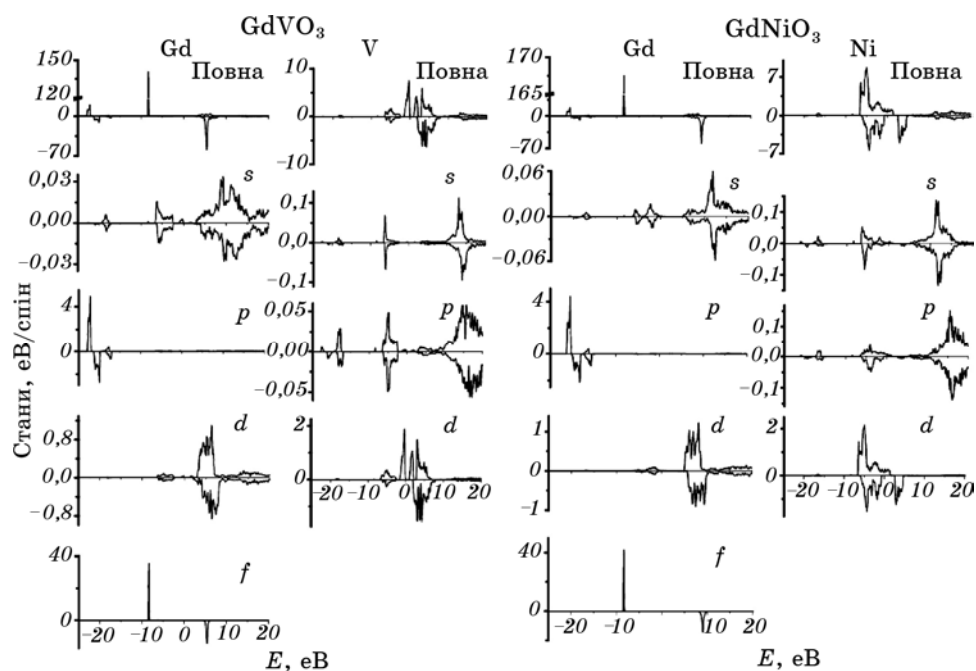


лення ковалентних взаємодій лантаноїду з атомами оточення і, як наслідок, про можливість утворення вакансій в катіонній підґратниці Gd в досліджуваних сполуках. Йонна компонента, яка переважає в хемічних зв'язках гадолінію з атомами оточення, може вказувати також на можливість утворення твердих розчинів заміщення рідкісноземельного елемента на основі досліджуваних оксидів. Зазначимо, що відносна легкість утворення твердих розчинів заміщення лантаноїдних атомів характерна і для оксидів іншого елементного складу [1].

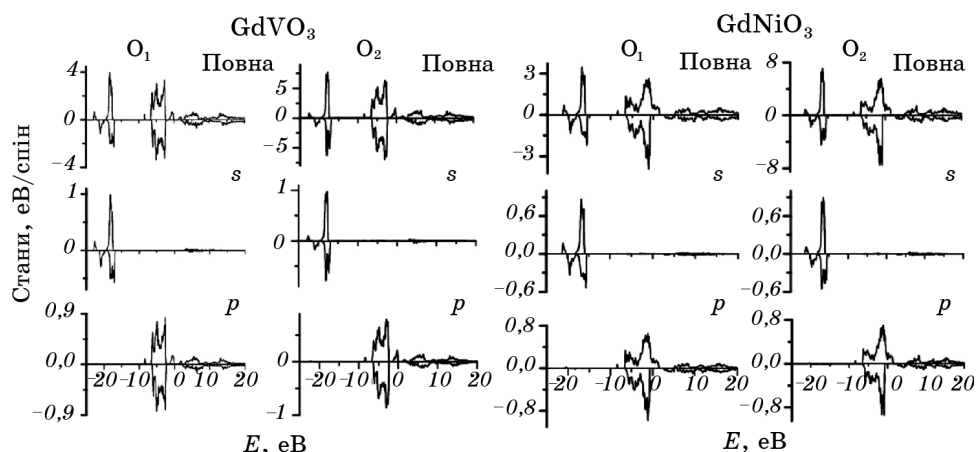
У структурі станів, відповідальних за формування смуги провідності оксидів, спостерігається вузький пік, обумовлений локалізованими станами атомів гадолінію, а також компоненти відповідних орієнтацій гібридизованих станів атомів  $3d$ -металу і кисню.

З рисунка 4 також впливає факт сильної поляризації станів атомів металів, яка відіграє суттєву роль у формуванні магнетних моментів досліджуваних оксидів (див. нижче).

Результати, наведені на рис. 5 та 6, уточнюють інтерпретацію розглянутих вище даних. Видно, що компонента  $a$ , присутня як в рентґеноелектронному спектрі оксиду з ніклем, так і в повних електронних густинах, наведених на попередньому рисунку, відповідає  $Gd_{pr}$  і



**Рис. 5.** Повні і парціальні густини електронних станів атомів гадолінію, ванадію і ніклю в оксидах.



**Рис. 6.** Повні і парціальні густини електронних станів атомів кисню першого і другого типу в оксидах.

Os-станам. Генетично вони пов'язані з квазикістяковими  $Gd5p_{3/2}$ ,  $5p_{5/2}$  і  $O2s$ -електронами. У цій же енергетичній області присутні валентні стани атомів ванадію і ніклю з їх надзвичайно малими вагами. Складна структура вказаних станів свідчить про їх гібридизацію і, як і у випадку полуторних оксидів гадолінію [15], вказує на утворення внутрішніх молекулярних орбіталей, які забезпечують міжатомові хемічні зв'язки в сполуках  $GdVO_3$  і  $GdNiO_3$ . Стає зрозумілою і природа компоненти *b*: вона пов'язана з  $Gd4f$ -електронами. Відсутність будь-яких помітних розщеплень в її структурі і гібридизованих станів інших атомів у цій енергетичній області свідчить про локалізований характер  $Gd4f$ -електронів і про те, що вони не беруть участь у хемічних зв'язках. У свою чергу структура *c*, відображає ковалентні хемічні зв'язки атомів ніклю і ванадію з атомами кисню, здійснювані переважно  $V3d$ -,  $Ni3d$ - і  $O2p$ -електронами.

Що стосується зони провідності, то її парціальний склад визначається, головним чином, локалізованими  $Gd4f$ -станами, а також  $Gdd$ -станами, генетично пов'язаними з малозаселеною  $5d$ -оболонкою атомів гадолінію [19]. Від атомів ванадію і ніклю у формуванні смуги провідності беруть участь *s*-, *p*-, *d*-електрони, що генетично належать до атомових  $4s$ -,  $4p$ - і  $3d$ -станів згаданих металів. Варто вказати також на присутність в обговорюваній структурі вакантних станів оксидів, гібридизованих *p*-станів атомів кисню з їх малими вагами.

Доцільно розглянути також структуру станів, розташованих поблизу нульових значень енергії, в тому числі, і відповідальних за формування заборонених щілин в енергетичному спектрі досліджуваних оксидів. На рисунку 7 наведено криві розподілу електронної густини окремих гармонік  $V3d$ -,  $Ni3d$ - і  $O2p$ -станів. Видно, що в

спектрі валентних станів ванадіту присутні дві групи компонент, розділених забороненою зоною: одна центрована поблизу значень енергії  $-5,0$  еВ, а інша — біля  $-0,5$  еВ (компонента  $c'$ ). Остання, в свою чергу, відділена забороненою щільною від станів смуги провідності. Дещо відмінна картина розподілу електронних станів у вказаній енергетичній області спостерігається для сполуки з нікелем. З обговорюваного рисунка випливає, що нікелат дійсно є напівметалом, оскільки електрони зі спіном уверх мають помітну густину безпосередньо на рівні Фермі, в той час, як густина електронів зі спіном вниз на цьому рівні відсутня.

Звертає на себе увагу енергетична сепарація внесків атомових станів компонент. Внесок  $V3d$ -зарядової густини становить лише 23,3% від загальної, яка локалізована в цьому енергетичному інтервалі (область компоненти  $c$  на попередніх рисунках), а переважна густина належить тут  $O_{1,2}2p$ -станам. При цьому  $\approx 56,7\%$  від загального заряду  $V3d$ -оболонки зосереджено на хемічних зв'язках, які формують високий пік  $c'$  густини станів, розташований в інтервалі енергій від  $-1,8$  до  $0$  еВ. Тут внесок  $O_1 2p$ - і  $O_2 2p$ -електронних густин складає незначну частину ( $\approx 2,9$  і  $3,3\%$  відповідно) від загального

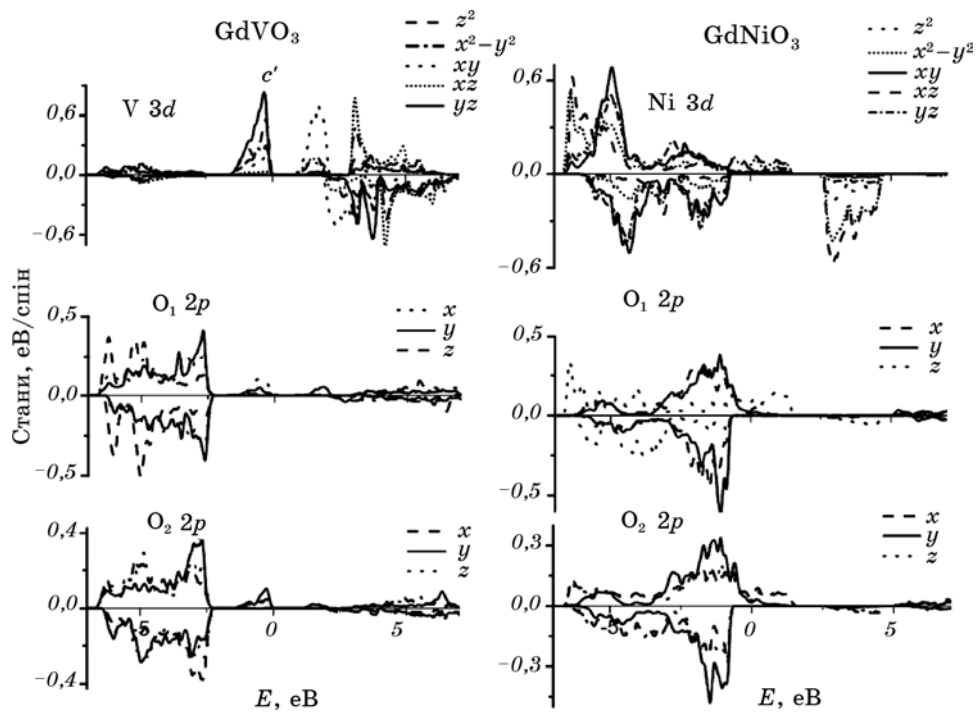


Рис. 7. Будова валентної зони і зони провідності в околі забороненої щільності оксидів.

заряду  $O_{1,2}2p$ -оболонки, і відповідно  $\cong 8,5$  і  $9,6\%$  від заряду в  $V3d$ -оболонці. Таким чином, стани оксиду  $GdVO_3$ , які формують стелю його валентної зони, практично цілком мають  $V3d$ -характер. Видно також, що валентні стани атомів, розташовані поблизу нульових значень енергії, повністю поляризовані, бо вони відображають електрони тільки однієї спінової орієнтації.

Що стосується оксиду з ніклем, то в області локалізації компоненти  $c$  ( $E = -7,0-0,0$  еВ) приблизно  $50\%$  від загальної електронної густини припадає на  $Ni3d$ -електрони. При детальному розгляді картини розподілу електронних станів сполуки  $GdNiO_3$  в околі енергій від  $-1,8$  до  $0$  еВ (місцезнаходження компоненти  $c'$  в спектрі станів ванадіту) можна помітити, що внесок  $Ni3d$ -електронів складає лише  $18\%$  від загальної густини станів атомів кисню і нікелю. У вказаній області переважають  $O_22p$ -стани, які дають  $55,6\%$  загального заряду, а також  $O_12p$ -стани з частиною в  $26\%$ . Таким чином, на відміну від оксиду з ванадієм в нікелаті в приферміївій області зайнятих станів переважають  $2p$ -стани атомів кисню.

З розподілу електронних густин досліджуваних оксидів за окремими гармоніками можна також бачити, що у випадку ванадіту заборонена зона, яка відокремлює зайняті стани від вакантних, має  $d-d$ -характер, оскільки вона сформована переважно валентними  $Vd_{yz}$ ,  $d_{z^2}$  і незаповненими  $Vd_{xy}$ -станами. У випадку ж нікелату, згадана щілина, що присутня в енергетичному спектрі електронів зі спіном униз, має фактично  $p-d$ -характер, і в її утворенні беруть участь переважно валентні  $p_x$ -,  $p_y$ -стани обох типів атомів кисню, а також вакантні  $d_{xz}$ - і  $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі атомів нікелю.

Обговоримо питання формування магнетних моментів і зарядових станів атомів у досліджуваних оксидах. У таблиці 1 наведено результати розрахунків магнетних моментів в атомових МТ-сферах і в області між ними, а також сумарний магнетний момент, утворений чотирма формульними одиницями елементарної комірки досліджуваних оксидів.

Видно, що магнетні моменти, локалізовані на атомах металів і в області між МТ-сферами, маючи однакове спрямування, дають визначальні внески у формування магнетних моментів усієї елементарної комірки оксидів. Атоми кисню першого типу, що з'єднують метал-кисневі октаедри вздовж кристалографічної осі  $\mathbf{b}$  (див. рис. 1),

**ТАБЛИЦЯ 1.** Магнетні моменти (в магнетонах Бора  $\mu_B$ ) в атомових МТ-сферах ( $Me = V, Ni$ ), у міжсферній області ( $M_{MC}$ ) і елементарній комірці ( $M_{ком}$ ).

| Сполуки   | Gd    | Me    | O <sub>1</sub> | O <sub>2</sub> | $M_{MC}$ | $M_{ком}$ |
|-----------|-------|-------|----------------|----------------|----------|-----------|
| $GdVO_3$  | 6,984 | 1,639 | -0,004         | 0,004          | 1,493    | 36,000    |
| $GdNiO_3$ | 6,992 | 1,315 | -0,126         | -0,123         | 0,263    | 32,001    |

виявляють незначні магнетні моменти протилежного спрямування. Подібна ситуація спостерігається і у випадку атомів кисню другого типу для оксиду, що містить нікель, тоді як малий момент, зосереджений на кисневих атомах того ж типу у випадку оксиду з ванадієм, має позитивні значення.

З наведених даних випливає, що найбільший магнетний момент, локалізований на атомах гадолінію, і його величина практично не залежить від складу досліджуваних сполук.

Походження моментів у МТ-сферах і зарядової густини на атомах можна зрозуміти, проаналізувавши дані, представлені в табл. 2 і 3, з яких випливає, що, як і очікувалось, переважний внесок у формування магнетного моменту на атомах гадолінію в  $GdVO_3$  дають його сильно поляризовані  $4f$ -електрони. Внесок електронів інших симетрій атомів гадолінію в утворенні магнетного моменту незначний.

Виникнення магнетного моменту на атомах ванадію забезпечується його поляризованими  $d$ -електронами. Впливи електронів окремих орбіталей при цьому виявляються нееквівалентними: магнетний момент на атомі ванадію забезпечується, головним чином, сильною поляризацією  $d_{yz}$ -,  $d_{z^2}$ - і  $d_{x^2-y^2}$ -станів і меншою мірою поляризацією електронів  $d_{xy}$ -оболонки та слабкополяризованими  $3d_{xz}$ -станами ванадію. Магнетні моменти атомів кисню обох типів мають практично нульові значення, що обумовлено слабкою поляризацією їхніх електронів.

Схожа картина спостерігається в нікелаті, де основну роль у формуванні магнетного моменту на атомі гадолінію відіграють його  $4f$ -електрони. Походження магнетних моментів на атомах нікелю обумовлене його поляризованими  $d_{xz}$ - та  $d_{x^2-y^2}$ -станами. Меншу участь у формуванні магнетних моментів на атомах нікелю беруть  $d_{z^2}$ -стан і зовсім малу  $d_{yz}$ - та  $d_{xy}$ -орбіталі. Для атомів кисню обох типів електронні стани з різноорієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що і спричиняє практично нульові магнетні моменти на них.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Дно валентної смуги оксидів  $GdVO_3$  і  $GdNiO_3$  сформовано гібридизованими станами, що відображають переважно хемічні зв'язки квазікістякових  $Gd5p_{3/2}$ -,  $5p_{5/2}$ - і  $O2s$ -електронів. У центрі смуги містяться локалізовані  $Gd4f$ -електрони, які не задіяні в міжатомових зв'язках. У верхній частині валентної зони розташовані стани, що здійснюють ковалентні хемічні зв'язки атомів  $3d$ -металів ( $Me = V, Ni$ ) з атомами кисню. Вони представлені переважно  $Me3d$ - і  $O2p$ -електронами. Парціяльний склад зони провідності згаданих оксидів визначається в основному  $Gdd$ - і локалізованими  $Gd4f$ -вакантними станами.

**ТАБЛИЦЯ 2.** Повний заряд валентних електронів ( $Q$ ) і їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталах атомів оксиду  $GdVO_3$  для станів електронів зі спіном вверх ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ ).

| Атом  | Спін         | $Q$    | $s$   | $p$   | $d$   | $f$   | $p_x$ | $p_y$ | $p_z$ | $d_z^2$ | $d_{x-y}^2$ | $d_{xy}$ | $d_{xz}$ | $d_{yz}$ |
|-------|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------------|----------|----------|----------|
| Gd    | $\uparrow$   | 10,906 | 0,998 | 2,756 | 0,227 | 6,923 | 0,919 | 0,920 | 0,917 | 0,040   | 0,049       | 0,045    | 0,040    | 0,052    |
|       | $\downarrow$ | 3,922  | 0,990 | 2,715 | 0,180 | 0,035 | 0,905 | 0,907 | 0,903 | 0,031   | 0,038       | 0,035    | 0,034    | 0,042    |
| V     | $\uparrow$   | 6,017  | 1,037 | 2,978 | 1,986 | 0,014 | 0,993 | 0,994 | 0,992 | 0,493   | 0,398       | 0,258    | 0,161    | 0,676    |
|       | $\downarrow$ | 4,378  | 1,032 | 2,971 | 0,360 | 0,013 | 0,991 | 0,991 | 0,989 | 0,057   | 0,098       | 0,049    | 0,105    | 0,050    |
| $O_1$ | $\uparrow$   | 2,753  | 0,822 | 1,918 |       |       | 0,657 | 0,633 | 0,629 |         |             |          |          |          |
|       | $\downarrow$ | 2,756  | 0,824 | 1,926 |       |       | 0,642 | 0,638 | 0,646 |         |             |          |          |          |
| $O_2$ | $\uparrow$   | 2,743  | 0,820 | 1,912 |       |       | 0,633 | 0,645 | 0,634 |         |             |          |          |          |
|       | $\downarrow$ | 2,739  | 0,822 | 1,912 |       |       | 0,638 | 0,636 | 0,637 |         |             |          |          |          |

**ТАБЛИЦЯ 3.** Повний заряд валентних електронів ( $Q$ ) і їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталах атомів оксиду  $GdNiO_3$  для станів електронів зі спіном вверх ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ ).

| Атом  | Спін         | $Q$    | $s$   | $p$   | $d$   | $f$   | $p_x$ | $p_y$ | $p_z$ | $d_z^2$ | $d_{x-y}^2$ | $d_{xy}$ | $d_{xz}$ | $d_{yz}$ |
|-------|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------------|----------|----------|----------|
| Gd    | $\uparrow$   | 10,914 | 0,998 | 2,758 | 0,225 | 6,930 | 0,919 | 0,920 | 0,918 | 0,040   | 0,048       | 0,044    | 0,043    | 0,051    |
|       | $\downarrow$ | 3,923  | 0,990 | 2,717 | 0,182 | 0,029 | 0,906 | 0,907 | 0,904 | 0,032   | 0,039       | 0,036    | 0,034    | 0,041    |
| Ni    | $\uparrow$   | 7,662  | 0,102 | 3,098 | 4,444 | 0,014 | 1,032 | 1,034 | 1,033 | 0,896   | 0,866       | 0,922    | 0,858    | 0,903    |
|       | $\downarrow$ | 6,347  | 0,094 | 3,093 | 3,143 | 0,014 | 1,030 | 1,032 | 1,031 | 0,743   | 0,392       | 0,897    | 0,263    | 0,849    |
| $O_1$ | $\uparrow$   | 2,667  | 0,829 | 1,826 |       |       | 0,647 | 0,655 | 0,524 |         |             |          |          |          |
|       | $\downarrow$ | 2,793  | 0,824 | 1,959 |       |       | 0,668 | 0,675 | 0,617 |         |             |          |          |          |
| $O_2$ | $\uparrow$   | 2,657  | 0,828 | 1,818 |       |       | 0,587 | 0,649 | 0,583 |         |             |          |          |          |
|       | $\downarrow$ | 2,780  | 0,823 | 1,949 |       |       | 0,639 | 0,668 | 0,642 |         |             |          |          |          |

Від атомів ванадію і нікелю у формуванні полоси провідності беруть участь  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -стани і незначна частина  $p$ -станів атомів кисню. Структура станів атомів металів в оксидах  $GdVO_3$  і  $GdNiO_3$  залежить від спрямування спіну.

2. Заборонені щілини, що розділяють валентні і вакантні стани, в енергетичному спектрі обох досліджуваних оксидів мають кореляційну природу. Структура дисперсійних залежностей  $E(\mathbf{k})$  залежить не тільки від спінової орієнтації електронів у сполуках  $GdVO_3$  і  $GdNiO_3$ , а і від їхнього атомового складу. В оксиді ванадію підсистема електронів зі спином уверх характеризується прямою забороненою щілиною шириною 0,92 еВ, розташованою в центрі Бріллюєнної зони ( $\Gamma$ -точка). Подібна картина спостерігається для підсистеми електронів зі спином вниз, але розмір самої щілини сягає значень 4,15 еВ. Для нікелату заборонена щілина в системі електронів зі спином вниз є непрямою і становить 3,43 еВ. Стеля валентної зони знаходиться між точками високої симетрії  $S$  і  $X$ , а дно смуги провідності зосереджено в точці  $U$  Бріллюєнної зони. Підсистема електронів зі спином уверх металізована і є повністю поляризованою на рівні Фермі, що робить цей оксид типовим напівметалом. Заборонена зона, що розділяє зайняті і вакантні стани ванадію, має  $d$ - $d$ -характер, сформований переважно  $d$ -орбіталями ванадію. У нікелаті щілина, що присутня в енергетичному спектрі електронів зі спином вниз, має фактично  $p$ - $d$ -характер, і в її утворенні беруть участь переважно валентні  $p$ -стани атомів кисню обох типів і вакантні  $d$ -орбіталі атомів нікелю.

3. Магнетні моменти, локалізовані на атомах металів, дають визначальні внески в загальні магнетні моменти елементарних комірок досліджених оксидів. Найбільший магнетний момент локалізований на атомах гадолінію і сформований його  $4f$ -електронами, а його величина практично не залежить від складу досліджених сполук. Виникнення магнетних моментів на атомах ванадію і нікелю пов'язано з їхніми  $3d$ -електронами і обумовлено сильною спіновою поляризацією відповідних станів. Для атомів кисню обох типів електронні стани з протилежно орієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що пояснює їхні практично нульові магнетні моменти.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. В. Базуев, Г. П. Швейкин, *Сложные оксиды элементов с дистраивающимися  $d$ - и  $f$ -оболочками* (Москва: Наука: 1985).
2. J. van Elp, *The Electronic Structure of Doped Late Transition Metal Monoxides* (PhD Thesis) (Groningen: University of Groningen: 1991).
3. A. W. Webb, K. H. Kim, and C. Bouldin, *Solid State Commun.*, **79**: 507 (1991).
4. G. R. Rao, M. S. Hedge, D. D. Sarma, and C. N. R. Rao, *J. Phys. Condens. Matter*, **1**: 2147 (1989).

5. J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B*, **46**: 4414 (1992).
6. F. Mehran, T. R. McGuire, J. F. Bringley, and B. A. Scott, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 11: 411 (1992).
7. В. Н. Уваров, И. В. Урубков, С. А. Недилько, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 9: 1169 (2005).
8. J. Pikardt, T. Schendler, and M. Kolm, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **560**: 153 (1988).
9. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, and M. T. Casais, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 4754 (1999).
10. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Dordrecht: Kluwer Academic Publ.: 1994).
11. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
12. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien, Austria: Karlheinz Schwarz Techn. Universität: 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
13. M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **49**: 14211 (1994).
14. V. M. Uvarov, M. V. Uvarov, and M. P. Melnik, *Ukr. Phys. J.*, **56**, No. 9: 910 (2011).
15. Ю. А. Тетерин, А. Ю. Тетерин, *Успехи химии*, **71**, № 5: 403 (2002).
16. В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений* (Москва: Химия: 1984).
17. И. В. Урубков, *Электронное строение лантаноидосодержащих оксидов никеля с перовскитоподобной структурой* (Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук) (Киев: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины: 2007).
18. С. В. Борисенко, *Электронное строение оксидов  $Ln_2Ti_2O_7$  ( $Ln = Sm-Lu$ ) со структурой пирохлора* (Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук) (Киев: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины: 1998).
19. М. А. Блохин, И. Г. Швейцер, *Рентгеноспектральный справочник* (Москва: Наука: 1982).