

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.Ps, 71.30.+h, 75.10.Lp, 78.70.En, 82.80.Pv

### Исследование электронного строения оксидов $\text{SmMeO}_3$ ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ) с помощью рентгеноэлектронных спектров и зонных расчётов

В. Н. Уваров, М. П. Мельник, Н. В. Уваров, М. В. Немошкаленко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

С использованием методов рентгеноэлектронной спектроскопии и методов зонных расчётов в настоящей работе выполнено комплексное исследование электронной структуры оксидов с общей формулой  $\text{SmMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ). Получены данные о распределении полных и парциальных электронных состояний в валентной зоне и полосе проводимости, зарядовых и спиновых состояний атомов, механизмах формирования межатомных связей в этих оксидах.

З використанням метод рентгеноелектронної спектроскопії і метод зонних розрахунків у роботі виконано комплексне дослідження електронної структури оксидів із загальною формулою  $\text{SmMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ). Одержано дані про розподіл повних і парціальних електронних станів у валентній зоні і смузі провідності, зарядових і спінових станів атомів, механізми формування міжатомових зв'язків у цих оксидах.

Using methods of X-ray photoelectron spectroscopy as well as band structure calculations, a complex study of the  $\text{SmMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ) oxides' electronic structure is carried out. The distributions of total and partial electron densities of states in the valence and conduction bands, charge and spin states of constituent atoms are determined. The mechanisms of interatomic-bonds' formation in these oxides are elucidated.

**Ключевые слова:** электронное строение, плотность электронов, ванадат, никелат, зонные расчёты.

*(Получено 10 июня 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксиды металлов с достраивающимися  $d$ - и  $f$ -электронными обо-

лочками обладают уникальными проводящими, оптическими, магнитными, сегнетоэлектрическими и другими полезными свойствами. Довольно популярными на сегодняшний день являются соединения, в составе которых присутствуют элементы группы лантана и железа. Именно в них зачастую наблюдается уникальный фазовый переход изолятор–металл, инициируемый как изменениями состава соединений, так и внешними воздействиями на них (температура, давление и т.д.). К семейству последних относятся и оксиды с общей формулой  $\text{LnMeO}_3$  ( $\text{Ln}$  — лантаноид,  $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ) и производные от них твёрдые 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 счёт не приводится. Проводящие свойства никелатов имеют свою специфику: оказывается [3–6], что зачастую они демонстрируют свою полуметаллическую природу. Последнее обстоятельство позволяет рассматривать серию лантаноидсодержащих никелатов в качестве перспективных материалов для их использования в устройствах спинтроники.

Вполне понятно, что свойства оксидов в существенной мере зависят от их электронной структуры и, в первую очередь, от степени заселённости незаполненных электронных оболочек атомов, структуры их орбиталей, характера взаимодействия электронов в межатомных связях.

Что касается оксидов с атомным составом  $\text{SmMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ), то их электронная структура все ещё недостаточно изучена, а именно: 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 [1, 2, 7–9].

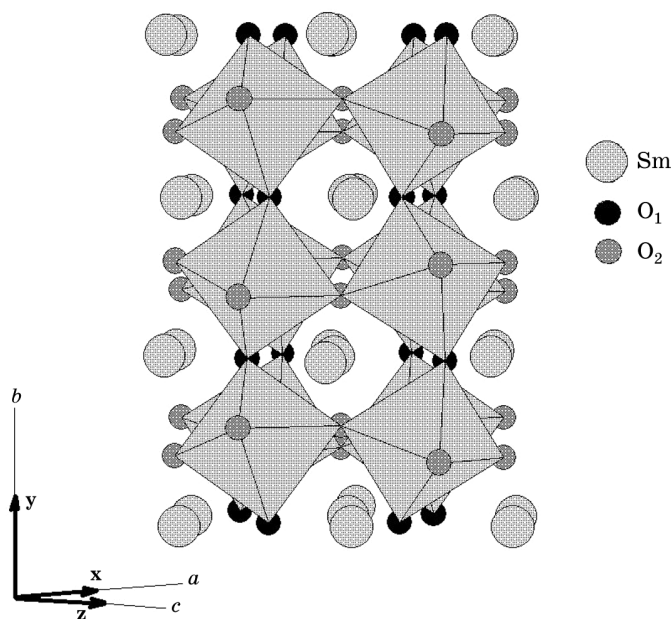
В настоящей работе для исследования упомянутых перовскитоподобных оксидов самария использованы методы рентгеноэлектронной спектроскопии, а также выполнены квантово-механические расчёты их электронной структуры. Основное внимание при этом уделено строению субвалентных, валентных и вакантных состояний упомянутых оксидов, характеру их гибридизации, зарядовым и спиновым характеристикам атомов, механизмам образования химических межатомных связей, выявлению эффектов зави-

симостей упомянутых характеристик от атомного состава исследуемых соединений.

## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов подтвердил их однофазность и соответствие параметров их кристаллических решёток литературным данным. Кристаллические решётки соединений  $\text{SmMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ) относятся к орторомбической сингонии и характеризуются пространственной группой  $Pnma$  (№ 62) [10, 11], а её фрагмент изображён на рис. 1.

Для исследования электронного строения упомянутых оксидов применён комплексный подход, основанный на использовании рентгеноэлектронных спектров, а также зонных расчётов в приближении линейного метода присоединённых плоских волн (ЛППВ) [12] с градиентной аппроксимацией электронной плотности (GGA—generalized gradient approximation) [13] и применением программного кода Wien2k [14]. Для расчёта полной и парциальных плотностей состояний, дисперсионных зависимостей  $E(\mathbf{k})$  оксидов исполь-



**Рис. 1.** Фрагмент кристаллической решётки соединений  $\text{SmMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Ni}$ ). 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.

зован спин-поляризованный вариант метода и учтены корреляции  $Sm4f$ - и  $Me3d$ -электронов в формализме  $GGA + U$  [15].

В качестве необходимых для расчётов исходных структурных данных использованы полученные экспериментально при комнатной температуре постоянные орторомбических ячеек и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих рёбер: для  $SmVO_3$   $a = 5,394 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,582 \text{ \AA}$  и  $c = 7,684 \text{ \AA}$ ; Sm (0,513; 0,943; 0,75), V (0,5; 0,5; 0,5),  $O_1$  (0,201; 0,299; 0,449),  $O_2$  (0,593; 0,469; 0,25) [10]; для  $SmNiO_3$   $a = 5,324 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,419 \text{ \AA}$  и  $c = 7,560 \text{ \AA}$ ; Sm (0,992; 0,045; 0,25), Ni (0,5; 0,0; 0,0),  $O_1$  (0,071; 0,481; 0,25),  $O_2$  (0,706; 0,298; 0,046) [11].

Радиусы непересекающихся атомных МТ (muffin-tin) сфер выбирались из соображений минимизации размеров межсферной области в оксиде с наименьшим объёмом элементарной ячейки. Такой методический приём 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 самария оказались равными  $2,29 \text{ \AA}$ , для Me (Me = V, Ni) —  $1,92 \text{ \AA}$  и для атомов кислорода ( $O_1$  и  $O_2$ ) —  $1,69 \text{ \AA}$ . В расчётах плотности состояний использовалось 75 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна соединений  $SmMeO_3$ . Для аппроксимации волновых функций  $Sm4f$ -,  $Me3d$ - и  $O_{1,2}p$ -электронов использованы APW + lo-базисы, для волновых функций электронов иных симметрий базисы LAPW. Произведение радиуса МТ-сферы минимального объёма ( $R_{mt}$ ) и максимального значения волнового вектора плоских волн ( $K_{max}$ ) 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  $U_{эфф.} = U - J$  ( $U$  и  $J$  — кулоновский и обменный параметры соответственно) для атомов самария выбирались таким образом, чтобы значения энергий связи его  $4f$ -электронов, определяемые из рентгеноэлектронных спектров, были близки к их энергиям, получаемым из расчётов.

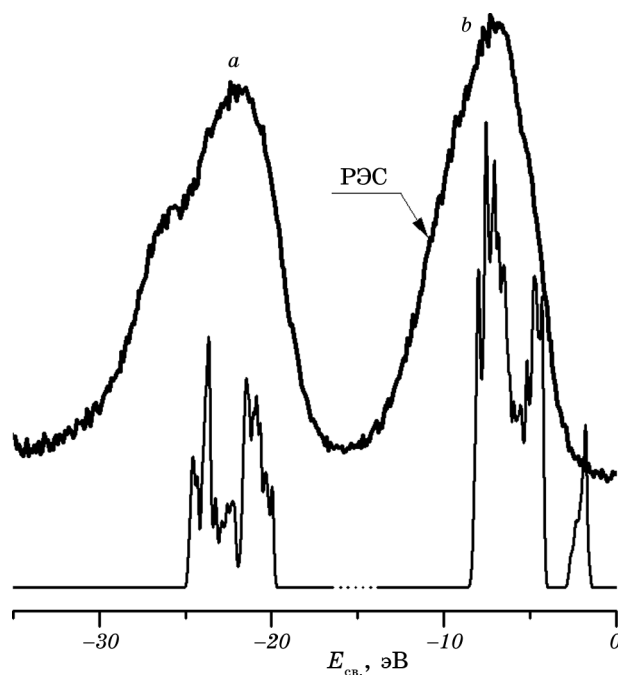
Наилучшее соответствие результатов квантово-механических расчётов с экспериментом (см. ниже) достигнуто при выборе параметра  $U_{эфф.} = 0,493$  Рид и  $U_{эфф.} = 0,65$  Рид для атомов самария в оксидах  $SmVO_3$  и  $SmNiO_3$  соответственно. Для атомов ванадия и никеля в составе исследуемых оксидов использованы соответственно значения  $U_{эфф.} = 0,2$  Рид и  $U_{эфф.} = 0,45$  Рид [16].

Рентгеноэлектронный спектр валентных электронов оксида  $SmVO_3$  получен на спектрометре «Kratos» с алюминиевым анодом при температуре близкой к комнатной. Ввиду его независимости от

правил отбора в соответствующих электронных переходах, сам по себе этот спектр отображает электроны всех симметрий, т.е. полную плотность электронов соединения. Воспроизводимость результатов измерений энергий связи электронов в атомах составила  $\cong 0,2$  эВ.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 2 представлены совмещённые характерными максимумами рентгеноэлектронный спектр и полная электронная плотность валентных электронов оксида  $\text{SmVO}_3$ . В них проявляются яркие пики  $a$  и  $b$  с прилегающими к ним особенностями. Структура обсуждаемого спектра во многих чертах подобна аналогичным спектрам фторидов и полуторных оксидов трёхвалентного самария [16]. Следуя этому подобию, уже предварительно можно предположить, что главный максимум  $b$  в экспериментальном спектре оксида  $\text{SmVO}_3$  в основном отображает  $\text{Sm}4f$ -электроны и в меньшей степени состояния валентной зоны, ответственные за связи атомов ванадия с кислородом. Что касается пика  $a$ , то он, в соответствии с данными цитируемой работы и представлениями квантовой химии,



**Рис. 2.** Рентгеноэлектронный спектр (РЭС) оксида  $\text{SmVO}_3$ , совмещённый с его полной электронной плотностью. По оси абсцисс отложены значения энергии связи ( $E_{\text{св.}}$ ) валентных электронов.

должен отображать, так называемые, внутримолекулярные орбитали, вносящие вполне заметный вклад в формирование химических связей атомов в соединениях самария с фтором и кислородом. Хорошее согласие расчётных и экспериментальных данных, приведённых на обсуждаемом рисунке, указывает на высокое качество выполненных расчётов, что, в свою очередь, позволяет уточнить интерпретацию особенностей, наблюдаемых в рентгеноэлектронном спектре, а также детально разобраться в электронном строении ванадита. Что касается никелата  $\text{SmNiO}_3$ , то полное соответствие его пространственного строения структуре ванадита, а также одинаковость расчётных параметров обоих оксидов (см. предыдущий раздел статьи) позволяет, в свою очередь, надеяться и на корректность выполненных расчётов его электронного строения.

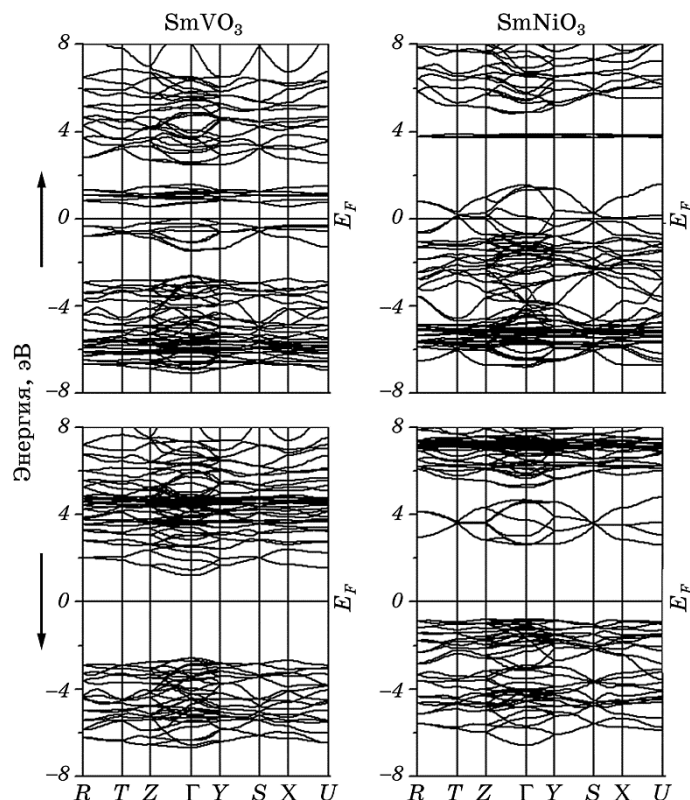
После серии выполненных расчётов электронной структуры исследуемых оксидов было выяснено, что запрещённые щели, отделяющие зону проводимости от валентных состояний, в их энергетическом спектре возникают только при учёте дополнительных корреляций  $\text{Sm}4f$ - и  $\text{Me}3d$ -электронов, учитываемых в  $\text{GGA} + U$ -приближении. Соответствующая этой модели зонная структура обсуждаемых соединений изображена на рис. 3. Видно, что она зависит не только от спиновой ориентации электронов, но и от атомного состава оксидов.

Ванадит при этом демонстрирует типичную для данного ряда соединений [1] полупроводниковую структуру энергетических зон, характеризующуюся минимальной запрещённой щелью шириной 0,57 эВ в электронных состояниях со спином вверх. Эта щель является не прямой, сформированной состояниями, лежащими в точках  $\Gamma$  и  $Z$ .

Отметим, что ширина указанной запрещённой щели совпадает с таковой, полученной экспериментально из резистивных измерений [1]. При переходе к состояниям, характеризующим спиновую подсистему ванадита с противоположным направлением электронных спинов, ширина минимальной оптической щели (локализована в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна) существенно возрастает до значения в 3,79 эВ.

Замена атомов ванадия атомами никеля в обсуждаемых оксидах приводит к значительному изменению структуры зон и их количественных характеристик. Подсистема электронов со спином вверх, в случае оксида никеля, металлизирована, в то время как в структуре энергетических зон, характеризующих состояния со спином вниз, возникает энергетическая щель с минимальным значением в 3,43 эВ. Она является не прямой и сформирована состояниями валентной зоны в точке  $Z$  и свободными состояниями в точке  $U$ .

Таким образом, замена атомов ванадия на никель в вышерассмотренных оксидах, приводит к изменению проводящих свойств



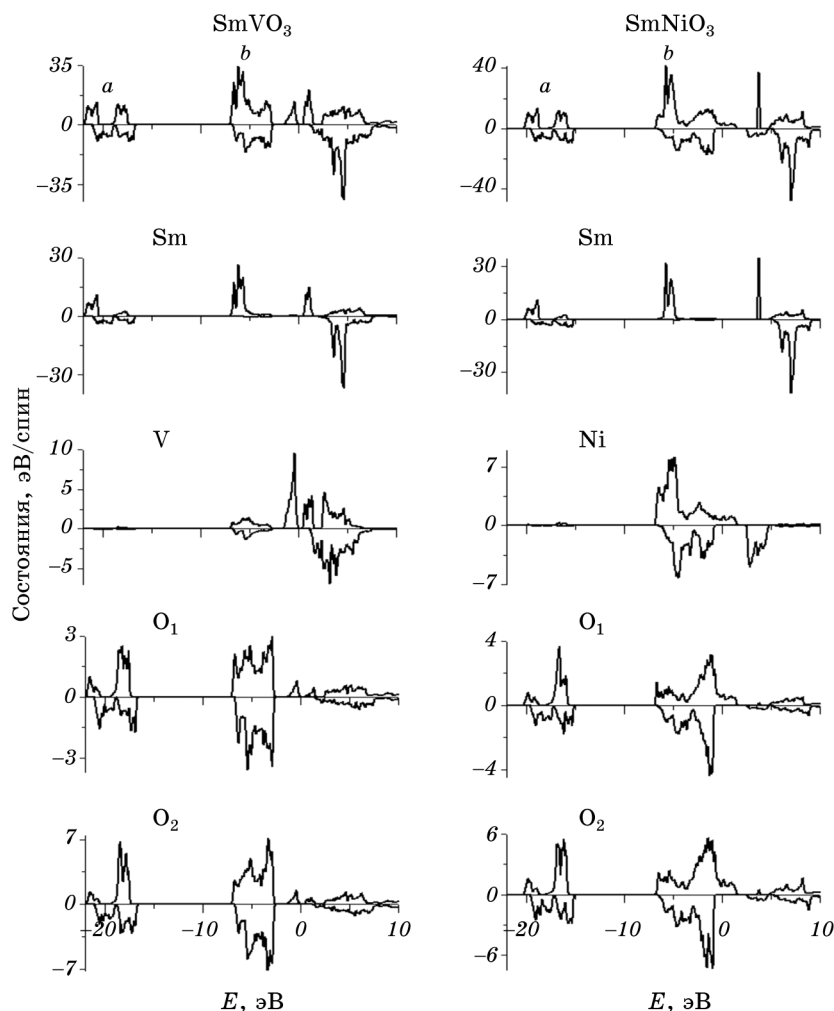
**Рис. 3.** Дисперсионные зависимости  $E(\mathbf{k})$  вдоль прямых, соединяющих точки высокой симметрии в зоне Бриллюэна. Стрелка ( $\uparrow$ ) обозначает расчёт для электронов со спином вверх, а стрелка ( $\downarrow$ ) — для электронов со спином вниз,  $E_F$  — энергия Ферми.

образцов: в сравнении с ванадитом, являющимся полупроводником, никелат становится типичным полуметаллом. Кроме того, этот переход связан с уменьшением ширины запрещённой зоны в подсистеме электронов со спином вниз.

На рисунке 4 приведены полные электронные плотности обсуждаемых оксидов и их отдельных атомов. Компоненты  $a$  и  $b$  в структуре плотностей ванадита соответствуют таковым, изображённым на рис. 2, и проявляющимися в экспериментальном спектре. Сравнение электронных плотностей обоих оксидов (рис. 4), как и ожидалось, указывает на аналогии в их строении, и в связи с этим основные особенности в распределении валентных состояний для никелата также обозначены символами  $a$  и  $b$ . Как видно из обсуждаемого рисунка, энергетически «глубокий» компонент  $a$  практически целиком сформирован гибридованными состояниями атомов самария и кислорода. В структуре компонентов  $b$  проявляются силь-

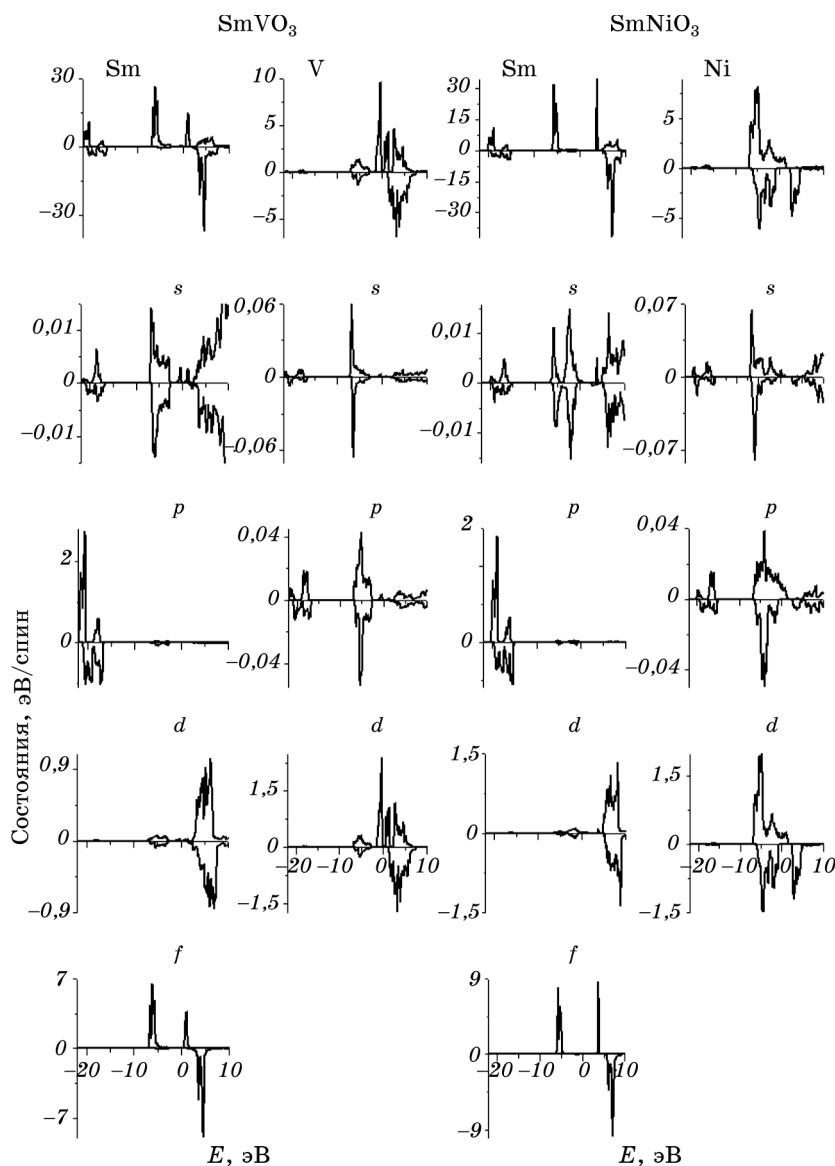
но расщепленные валентные состояния атомов  $3d$ -металлов и кислорода. Здесь же присутствуют энергетически локализованные состояния атомов самария.

Детальное рассмотрение энергетического распределения парциальных состояний отдельных атомов, приведённых на рис. 5 и 6, указывает на значительную плотность  $Sm4f$ -электронов в области



**Рис. 4.** Полные электронные плотности (здесь и далее на рисунках верхняя панель) и полные атомные электронные плотности оксидов. Здесь и далее на рис. 5 и 6 для электронных спинов, ориентированных «вверх» плотности принимают положительные значения, а для спинов «вниз» — отрицательные. Нуль шкалы энергии соответствует рассчитанному положению уровня Ферми.

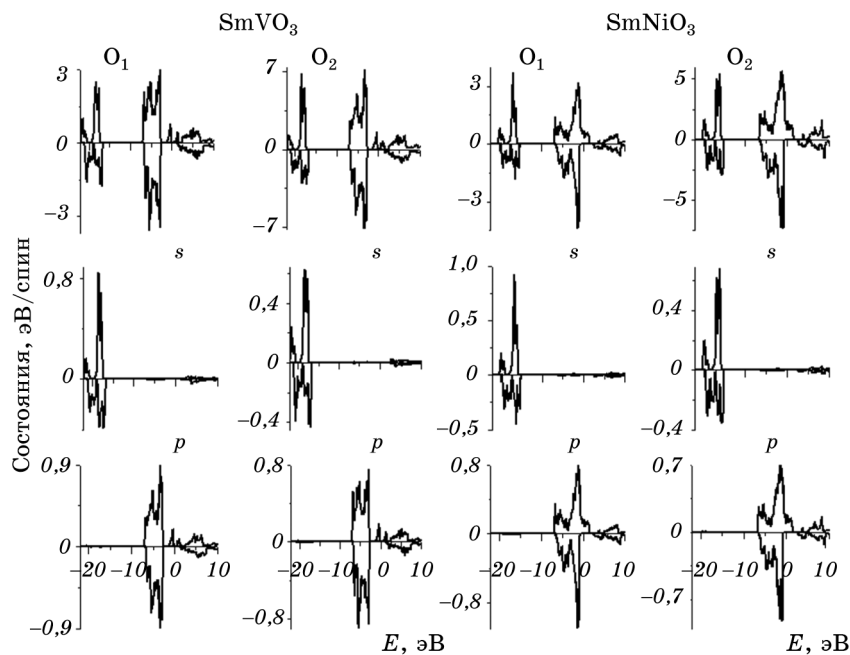




**Рис. 5.** Полные и парциальные электронные плотности атомов самария, ванадия и никеля в оксидах.

локализации компонентов пика *b*.

В свою очередь состояния электронов, принадлежащие области энергий до  $-7,0$  эВ от уровня Ферми, для обоих оксидов отображают ковалентные химические связи атомов никеля и ванадия с атомами кислорода, осуществляемые преимущественно  $V3d$ -,  $Ni3d$ - и  $O2p$ -



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

электронами. В спектре валентных состояний ванадата присутствуют две группы компонентов, разделённых запрещённой зоной: одна центрированная вблизи значения энергии  $-4,0$  эВ, а вторая около  $-0,7$  эВ (она же преимущественно представлена состояниями  $3d$ -ванадия). Последняя, в свою очередь, отделена запрещённой 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 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  $18,3\%$  от общей, приходящейся на анализируемый ( $E \cong -7,0-0,0$  эВ) энергетический интервал, а основной заряд здесь формируется  $O_{1,2}2p$ -электронами. При этом примерно  $52,8\%$  от общего заряда  $V3d$ -оболочки сосредоточено на химических связях, которые формируют яркий пик в области энергий в плотности состояний, расположенный в интервале энергий от  $-1,7$  до  $0,0$  эВ. В свою очередь вклад

$V3d$ -электронов в общий заряд, сосредоточенный в этой области энергий, является преобладающим и составляет 81,8%. Таким образом, состояния оксида  $\text{SmVO}_3$ , формирующие потолок его валентной зоны, практически целиком имеют  $V3d$ -характер. Причём 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% 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.

Энергетические распределения электронных состояний отдельных атомов, приведённых на обсуждаемых рисунках, позволяют уточнить и природу компонентов, сосредоточенных вблизи пика  $a$ . Как и в случае трёхвалентных соединений самария, компоненты, расположенные вблизи пика  $a$ , представляют собой гибридизованные состояния, генетически связанные с квазиостовными  $\text{Sm}5p_{3/2}$ -,  $5p_{5/2}$ - и  $O2s$ -электронами, обеспечивающими наряду с валентными электронами межатомные химические связи в соединениях  $\text{SmVO}_3$  и  $\text{SmNiO}_3$ . Можно также видеть, что в этой энергетической области присутствуют с их чрезвычайно малыми весами и валентные состояния атомов ванадия и никеля.

Из обсуждаемых рисунков следует, что вакантные состояния оксидов сформированы в основном  $\text{Sm}4f$ -,  $5d$ -, а также  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -состояниями атомов ванадия и никеля. Последние генетически связаны с атомными  $4s$ -,  $4p$ - и  $3d$ -состояниями упомянутых металлов. Становится понятным, что в случае с ванадием запрещённая щель, сформирована занятыми  $3d$ -состояниями ванадия и свободными  $4f$ -состояниями самария. В случае с никелатом, упомянутая щель присутствует в подсистеме со спином вниз и сформирована в основном валентными  $2p$ -состояниями кислорода (обоих типов) и свободными  $3d$ -состояниями никеля.

Полученные расчётные данные дают возможность судить о величине и механизмах формирования магнитных моментов и зарядовых состояний атомов в исследуемых оксидах. Эти моменты, конечно же, связаны с поляризацией состояний атомов, которая, как видно из распределений электронных плотностей, главным образом характерна для самария и атомов металлов.

В таблице 1 приведены результаты расчётов магнитных моментов в атомных МТ-сферах, в области между ними и суммарный магнитный момент, приходящийся на содержащую четыре формульных единицы элементарную ячейку исследуемых оксидов. Видно, что магнитные моменты, локализованные на атомах металлов и

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

Соединение	Sm	Me	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	$M_{мс}$	$M_{яч}$
SmVO <sub>3</sub>	5,009	1,625	-0,011	-0,004	1,575	28,001
SmNiO <sub>3</sub>	4,984	1,313	-0,124	-0,121	0,269	24,001

между сферами, имеют положительную направленность и имеют преобладающие вклады в формирование магнитных моментов всей элементарной ячейки оксидов. Атомы кислорода первого и второго типа в ванадите и никелате «несут» на себе незначительные магнитные моменты, направленные противоположно магнитным моментам металлов и редкоземельного элемента. Из приведённых данных следует, что наибольший магнитный момент локализован на атомах самария и его величина практически не зависит от состава исследуемых соединений.

Происхождение моментов в МТ-сферах и зарядовой плотности на атомах можно понять, проанализировав данные, приведённые в табл. 2 и 3. Из них следует, что, как и ожидалось, основной вклад в формирование магнитного момента в исследуемых оксидах на атомах самария вносят его сильно поляризованные  $4f$ -электроны. При этом роль электронов иных симметрий атомов самария оказывается незначительной.

Возникновение магнитного момента на атомах ванадия обеспечивается его поляризованными  $d$ -электронами. Роли электронов отдельных орбиталей при этом оказываются неэквивалентным: магнитный момент на атоме ванадия в основном обеспечивается сильной поляризацией  $d_{xy}$ - и  $d_{yz}$ -состояний, в меньшей степени по-

**ТАБЛИЦА 2.** Полный заряд валентных электронов ( $Q$ ) и их парциальные заряды (в единицах  $e^-$ ) на орбиталях атомов оксида SmVO<sub>3</sub> для состояний электронов со спином вверх ( $\uparrow$ ) и спином вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спин	$Q$	$s$	$p$	$d$	$f$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_x^2 - d_y^2$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
Sm	$\uparrow$	8,886	0,986	2,707	0,219	4,972	0,902	0,904	0,901	0,039	0,045	0,044	0,039	0,051
	$\downarrow$	3,878	0,979	2,673	0,178	0,043	0,891	0,893	0,889	0,031	0,038	0,034	0,034	0,042
V	$\uparrow$	6,012	1,037	2,977	1,983	0,014	0,991	0,993	0,992	0,348	0,325	0,628	0,286	0,396
	$\downarrow$	4,388	1,031	2,969	0,371	0,013	0,989	0,991	0,991	0,066	0,096	0,044	0,107	0,057
O <sub>1</sub>	$\uparrow$	2,731	0,822	1,897			0,634	0,635	0,628					
	$\downarrow$	2,742	0,824	1,913			0,638	0,637	0,638					
O <sub>2</sub>	$\uparrow$	2,747	0,823	1,912			0,631	0,656	0,626					
	$\downarrow$	2,752	0,825	1,921			0,639	0,638	0,643					

**ТАБЛИЦА 3.** Полный заряд валентных электронов ( $Q$ ) и их парциальные заряды (в единицах  $e^-$ ) на орбиталях атомов оксида SmNiO<sub>3</sub> для состояний электронов со спином вверх ( $\uparrow$ ) и спином вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спин	$Q$	$s$	$p$	$d$	$f$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_x^2 - d_y^2$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
Sm	$\uparrow$	8,862	0,986	2,708	0,212	4,952	0,903	0,903	0,902	0,038	0,044	0,041	0,043	0,047
	$\downarrow$	3,878	0,979	2,675	0,179	0,039	0,892	0,892	0,891	0,031	0,037	0,035	0,036	0,041
Ni	$\uparrow$	7,661	0,103	3,099	4,441	0,015	1,031	1,035	1,033	0,891	0,862	0,924	0,853	0,911
	$\downarrow$	6,347	0,094	3,094	3,142	0,015	1,029	1,033	1,031	0,731	0,383	0,902	0,253	0,873
O <sub>1</sub>	$\uparrow$	2,661	0,829	1,819			0,648	0,649	0,522					
	$\downarrow$	2,785	0,823	1,952			0,671	0,668	0,615					
O <sub>2</sub>	$\uparrow$	2,657	0,829	1,817			0,586	0,647	0,584					
	$\downarrow$	2,778	0,824	1,945			0,641	0,665	0,639					

ляризацией электронов  $d_z^2$ - и  $d_x^2 - d_y^2$ -оболочки и слабо поляризованными  $V3d_{xz}$ -состояниями. Для атомов кислорода обоих типов их магнитные моменты практически имеют нулевые значения, обусловленные слабой поляризацией их электронов.

В случае никелата наблюдается схожая картина. Что касается происхождения магнитных моментов на атомах никеля, то здесь главную роль играют его поляризованные  $d_{xz}$ - и  $d_x^2 - d_y^2$ -состояния. Меньшее участие в формировании магнитных моментов на атомах никеля отведено их  $d_z^2$ - и совсем малое —  $d_{xy}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталям. Для атомов кислорода обоих типов электронные состояния с разноориентированными спинами заселены примерно одинаково, что и приводит практически к нулевым магнитным моментам на них.

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. разд. 2 настоящей статьи).

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Дно валентной полосы оксидов SmVO<sub>3</sub> и SmNiO<sub>3</sub> сформировано гибридами состояниями, отображающими преимуще-

ственно химические связи квазиостовных  $Sm5p_{3/2^-}$ ,  $5p_{5/2^-}$  и  $O2s$ -электронов. Ближе к уровню Ферми располагаются локализованные  $Sm4f$ -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  $Me3d$ - и  $O2p$ -электронами. Парциальный состав зоны вакантных состояний упомянутых оксидов представлен в основном локализованными  $Sm4f$ -незаполненными состояниями. От атомов ванадия и никеля в формировании этой зоны принимают участие  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -состояния и малая доля  $p$ -состояний атомов кислорода.

2. Структура дисперсионных зависимостей  $E(\mathbf{k})$  зависит не только от спиновой ориентации электронов в соединениях  $SmVO_3$  и  $SmNiO_3$ , а и от их атомного состава. В случае оксида ванадия, подсистема электронов со спином вверх характеризуется непрямой запрещённой щелью величиной в 0,57 эВ, расположенной между точками  $\Gamma$  (валентной зоной) и  $Z$  (зона проводимости) в зоне Бриллюэна. В то время как подсистема электронов со спином вниз представлена прямой щелью в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, а величина самой щели достигает значения 3,79 эВ. В случае никелата система электронов со спином вниз характеризуется непрямой запрещённой щелью величиной в 3,43 эВ, которая находится между потолком валентной зоны в точке  $Z$  и точкой  $U$  дна зоны проводимости. Подсистема электронов со спином вверх в никелате металлизирована со стопроцентной их спиновой поляризацией на уровне Ферми, что превращает оксид с никелем в типичный полуметалл. Запрещённая зона, разделяющая занятые и вакантные состояния ванадита, имеет преимущественно  $d-f$ -характер, сформированный  $V3d$ -орбиталями в валентной зоне и  $Sm4f$ -состояниями в зоне проводимости, там же присутствуют слабо выраженные  $3d$ -состояния ванадия. В никелате упомянутая щель, присутствующая в энергетическом спектре электронов со спином вниз, имеет фактически  $p-d$ -характер, и в её образовании участвуют по преимуществу 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 преобладающие вклады в общие магнитные моменты элементарных ячеек изученных оксидов. Наибольший магнитный момент локализован на атомах самария 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 по-

ляризацией 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. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, and M. T. Casais, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 4754 (1999).
3. В. М. Уваров, М. В. Уваров, М. П. Мельник, *Український фізичний журнал*, **56**, № 9: 910 (2011).
4. В. М. Уваров, М. П. Мельник, М. В. Уваров, В. С. Михаленков, Т. Л. Сизова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 2: 279 (2013).
5. В. Н. Уваров, М. П. Мельник, Н. В. Уваров, М. В. Немошкаленко, С. А. Недилько, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 6: 725 (2013).
6. М. П. Мельник, М. В. Уваров, В. М. Уваров, *Фізика і хімія твердого тіла*, **14**, № 4: 822 (2013).
7. E. Siranidi, D. Lampakis, and D. Palles, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **22**: 185 (2009).
8. Xin-Bo Hu, Ling Hu, Xuan Luo, Bang-Chuan Zhao, and Yu-Ping Sun, *Chin. Phys. B*, **22**, No. 4: 047501 (2013).
9. N. Ihzaz, S. Pignard, J. Kreisel, H. Vincent, J. Marcus, J. Dhahri, and M. Oumezzine, *phys. status solidi (c)*, **1**, No. 7: 1679 (2004).
10. R. D. Johnson, C. C. Tang, and I. R. Evans, *Phys. Rev. B*, **85**: 224102 (2012).
11. P. F. Henry, M. T. Weller, and C. C. Wilson, *Chem. Mater.*, **14**: 4104 (2002).
12. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Dordrecht: Kluwer Academic Publ.: 1994).
13. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
14. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen et al., *WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Karlheinz Schwarz–Techn. Universitat: 2001).
15. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **48**: 16929 (1993).
16. Ю. А. Тетерин, А. Ю. Тетерин, *Успехи химии*, **71**, № 5: 403 (2002).

## REFERENCES

1. G. V. Bazuev and G. P. Shveykin, *Slozhnye Oksidy Elementov s Dostravayushchimisya  $d$ - i  $f$ -Obolochkami* (Moscow: Nauka: 1985) (in Russian).
2. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, and M. T. Casais, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 4754 (1999).
3. V. M. Uvarov, M. V. Uvarov, and M. P. Mel'nyk, *Ukrainskyi Fizychnyi Zhurnal*, **56**, No. 9: 910 (2011) (in Ukrainian).
4. V. M. Uvarov, M. P. Mel'nyk, M. V. Uvarov, V. S. Mikhalenkov, and T. L. Sizova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 2: 279 (2013) (in

- Ukrainian).
5. V. N. Uvarov, M. P. Mel'nik, N. V. Uvarov, M. V. Nemoshkalenko, and S. A. Nedil'ko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 6: 725 (2013) (in Russian).
  6. M. P. Mel'nyk, M. V. Uvarov, and V. M. Uvarov, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, **14**, No. 4: 822 (2013) (in Ukrainian).
  7. E. Siranidi, D. Lampakis, and D. Palles, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **22**: 185 (2009).
  8. Xin-Bo Hu, Ling Hu, Xuan Luo, Bang-Chuan Zhao, and Yu-Ping Sun, *Chin. Phys. B*, **22**, No. 4: 047501 (2013).
  9. N. Ihzaz, S. Pignard, J. Kreisel, H. Vincent, J. Marcus, J. Dhahri, and M. Oumezzine, *phys. status solidi (c)*, **1**, No. 7: 1679 (2004).
  10. R. D. Johnson, C. C. Tang, and I. R. Evans, *Phys. Rev. B*, **85**: 224102 (2012).
  11. P. F. Henry, M. T. Weller, and C. C. Wilson, *Chem. Mater.*, **14**: 4104 (2002).
  12. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Dordrecht: Kluwer Academic Publ.: 1994).
  13. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
  14. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen et al., *WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Karlheinz Schwarz-Techn. Universitat: 2001).
  15. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **48**: 16929 (1993).
  16. Yu. A. Teterin and A. Yu. Teterin, *Uspekhi Khimii*, **71**, No. 5: 403 (2002) (in Russian).