

М.П. Мельник, М.В. Уваров, В.М. Уваров

## Дослідження електронної структури перовскитоподібних оксидів $YMeO_3$ ( $Me = V, Ni$ ): рентгеноелектронні спектри та квантово-механічні розрахунки

*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Україна, 03680 Київ-142, бульв. Акад. Вернадського, 36.*

Використовуючи методи рентгеноелектронної спектроскопії, а також користуючись методами квантово-механічних розрахунків електронної структури, проведено комплексне дослідження електронної структури та магнітних властивостей оксидів  $YVO_3$  і  $YNiO_3$ . Отримано дані про розподіл повних та парціальних електронних станів у валентній зоні та смузі провідності, зарядові та спінові стани атомів, а також з'ясовано механізм формування хімічних зв'язків та забороненої щільності в енергетичному спектрі оксидів  $YMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ).

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

*Стаття постуила до редакції 19.08.2013; прийнята до друку 15.09.2013.*

### Вступ

Зацікавленість до оксидів перехідних металів з незаповненими  $d$ - і  $f$ - електронними оболонками обумовлена їх унікальними провідними, оптичними, магнітними, сегнетоелектричними та іншими корисними властивостями. Характеристики цих сполук в істотній мірі залежать від їх електронної структури і у першу чергу від ступеню заселеності незаповнених електронних оболонок атомів, структури їх орбіталей, характеру взаємодії електронів у міжатомних зв'язках.

Серед ряду згаданих оксидів велику популярність здобули сполуки, у складі яких присутні рідкісноземельні елементи і  $3d$ -метали. Саме в них найчастіше спостерігається унікальний фазовий перехід ізолятор-метал, який ініціюється як зміною складу сполуки, так і зовнішнім впливом на неї (температура, тиск й т.п.). До сімейства останніх відносять оксиди із загальною формулою  $YMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) і похідні від них тверді розчини. Ванадити демонструють, як правило, напівпровідникову залежність електроопору від температури [1, 2], а оксиди з нікелем найчастіше при кімнатних температурах переходять у металевий стан [3].

У якості можливих механізмів формування напівпровідникових властивостей ванадитів розглядається домішкова провідність [1], яка обумовлена можливістю утворення вакансій у їх катіонних підгратках. Однак, поряд з нею згадується

і власна провідність ванадатів [1], але переконливих ані експериментальних, ані теоретичних даних для стехіометричних оксидів на цей рахунок не приводиться.

Відзначимо також, що й у цілому електронна будова згаданих оксидів ще недостатньо вивчена, а саме: усе ще існують протиріччя що до картини розподілу повних і парціальних електронних станів у валентній зоні й смузі провідності, відсутні дані про зарядові і спінові стани атомів, механізми формування хімічних зв'язків [2-7].

У даній роботі для дослідження перовскитоподібних оксидів  $YMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) використані методи рентгеноелектронної спектроскопії, а також проведені квантово-механічні розрахунки їхньої електронної структури. Основну увагу при цьому приділено будові субвалентних, валентних і вакантних станів згаданих оксидів, характеру їхньої гібридизації, зарядовим і спіновим характеристикам атомів, механізмам утворення хімічних міжатомних зв'язків, виявленню ефектів залежності згаданих характеристик від атомного складу досліджуваних сполук.

### I. Об'єкти та методика досліджень

Зразок  $YVO_3$  синтезований методом відновлення з  $YVO_4$  у струмі водню ( $H_2$ ) при температурі відпалу в  $1000^\circ C$ . У свою чергу сполуку  $YVO_4$  приготовлено при високотемпературній реакції твердих розчинів  $Y_2O_3$  з  $V_2O_5$ . Рентгеноструктурний аналіз цієї

сполуки підтвердив її однофазність і відповідність літературним даним параметрів кристалічної ґратки [2]. Кристалічна ґратка оксиду  $YVO_3$  належить до орторомбічної сингонії і характеризується просторовою групою  $Pnma$  (№ 62) [2]. Сполука  $YNiO_3$  відповідає моноклінній сингонії, із просторовою групою  $P2_1/c$  (№ 14) [3].

Для дослідження електронної будови згаданих оксидів застосований комплексний підхід, в основу якого покладені рентгеноелектронні спектри, а також зонні розрахунки у наближенні лінійного методу приєднаних плоских хвиль (ЛППВ) [8] із градієнтною апроксимацією електронної щільності (GGA-generalized gradient approximation) [9] і з застосуванням програмного коду Wien2k [10]. Для розрахунку повної й парціальних щільностей станів, дисперсійних залежностей  $E(k)$  оксидів використано спінополяризований варіант методу і враховані кореляції  $Me3d$ - електронів у формалізмі GGA+U [11].

У якості необхідних для розрахунків вихідних структурних даних використані отримані експериментально при кімнатній температурі постійні орторомбічної комірки і координати нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер:

- для  $YVO_3$   $a = 5,606 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,574 \text{ \AA}$  і  $c = 5,278 \text{ \AA}$ ; Y (0,431; 0,75; 0,981), V (0,0; 0,0; 0,0),  $O_1$  (0,96; 0,25; 0,889),  $O_2$  (0,304; 0,056; 0,191);  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  [2]

- для  $YNi_3$   $a = 9,040 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,417 \text{ \AA}$  і  $c = 5,515 \text{ \AA}$ ; Y (0,018; 0,769; 0,573),  $Ni_1$  (0,5; 0,0; 0,5),  $Ni_2$  (0,5; 0,5; 0,5),  $O_1$  (0,900; 0,646; 0,971),  $O_2$  (0,303; 0,849; 0,808),  $O_3$  (0,812; 0,258; 0,704);  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 145,045^\circ$  [3].

Радіуси непересічних атомних  $MT$ -сфер (*muffin-tin*) вибиралися з міркувань мінімізації розмірів міжсферної області в оксиді з найменшим об'ємом елементарної комірки. Такий методичний підхід дозволяє коректним чином враховувати перерозподіл електронних щільностей у  $MT$ -сферах структурно однотипних атомів при розгляді питань про зміни їхніх зарядових станів у сполуках різного атомного складу. У результаті дотримання умов такого підходу радіуси  $MT$ -сфер для атомів ітрію виявилися рівними  $2,27 \text{ \AA}$ , для ванадію радіус склав  $1,92 \text{ \AA}$ , у випадку з нікелем ( $Ni_1$  і  $Ni_2$ ) –  $1,89 \text{ \AA}$  і для атомів кисню –  $1,69 \text{ \AA}$ . У розрахунках щільності станів використовувалося 75 точок у незвідній частині зони Бріллюена сполуки  $YMeO_3$ . Для апроксимації хвильових функцій  $Y4d$ -,  $Me3d$ - і  $O2p$ - електронів використані  $APW+lo$ -базиси, для хвильових функцій електронів інших симетрій базиси  $LAPW$ . Добуток радіуса  $MT$ -сфери мінімального об'єму ( $R_{mt}$ ) і максимального значення хвильового вектора плоских хвиль ( $K_{max}$ ) обрано рівним семи, а для максимальних величин орбітального квантового числа парціальних хвиль усередині сфер і в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів прийняті відповідно значення  $l = 10$  й  $l = 4$ .

Значення  $U_{ef.} = U - J$  ( $U$  та  $J$  - кулонівський та обмінний параметр відповідно) для атомів V і Ni металу обиралися таким чином, щоб, по-перше, в

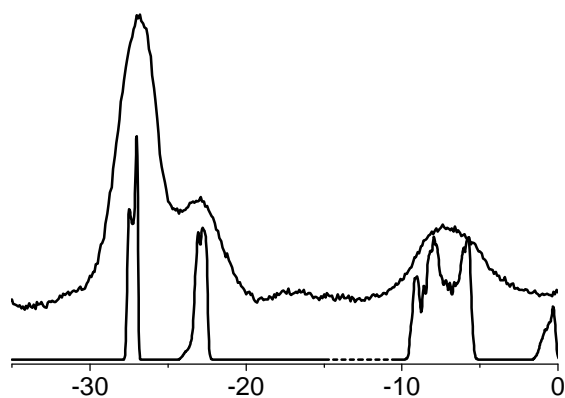
енергетичних спектрах електронів «відкривалися» заборонені щілини, оскільки обидві досліджувані сполуки є напівпровідниками [1-3] і, по-друге, щоб самі значення згаданих щілин якнайкраще відповідали експериментально отриманим. Для ванадиту обидва згадані критерії виконані в дійсній роботі, тоді як для нікелату другий критерій виявився не з'ясованим через відсутність у літературі експериментальних даних по значенням ширини його забороненої щілини.

Найкраща відповідність результатів квантово-механічних розрахунків й експериментів (див. нижче) досягнуто при виборі параметра  $U_{ef.} = 0,236 \text{ Ry}$  для ванадію в оксиді  $YVO_3$  і  $U_{ef.} = 0,45 \text{ Ry}$  для атома нікелю першого типу, і відповідно  $U_{ef.} = 0,297 \text{ Ry}$  для нікелю другого типу в оксиді  $YNiO_3$ . При цьому найбільше значення  $U_{ef.}$  з останніх двох виявилось близьким для серії нікелатів, досліджених у наших попередніх роботах [12, 13].

Рентгеноелектронний спектр валентних електронів оксиду  $YVO_3$  отриманий на спектрометрі "Kratos" з алюмінієвим анодом при температурах, близьких до кімнатної. Завдяки його незалежності від правил відбору у відповідних електронних переходах, сам по собі цей спектр відображає електрони всіх симетрій, тобто повну щільність електронів досліджуваного оксиду. Відтворюваність результатів вимірів енергій зв'язку електронів в атомах склала  $\sim 0,2 \text{ eV}$ .

## II. Обговорення результатів

На рисунку 1 зображений рентгеноелектронний спектр оксиду  $YVO_3$ . Тут же, сполучені за характерними максимумами з експериментальними спектрами, наведені криві повної електронної щільності ванадиту, отримані в результаті розрахунку. Як й у серії трьохвалентних сполук ітрію [14], у рентгеноелектронних спектрах обговорюваних



**Рис. 1.** Рентгеноелектронний (РЕС) спектр ванадиту, суміщений з його повною електронною щільністю. По осі абсцис відкладені значення енергій зв'язку ( $E_{зв}$ ) валентних електронів.

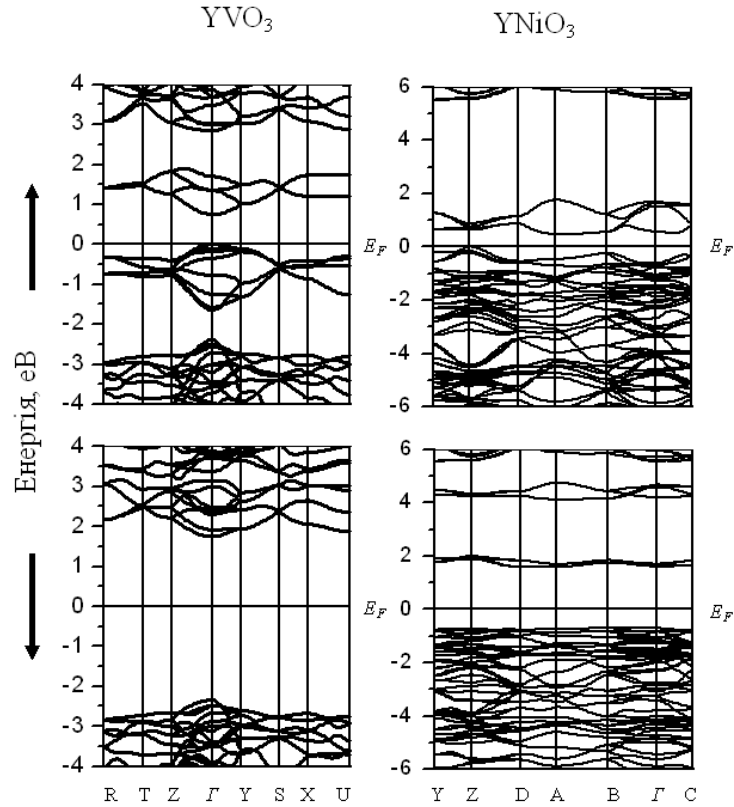


Рис. 2. Дисперсійні залежності  $E(k)$  вздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії в зоні Бріллюена. Стрілка (↑) – спін вверх, а (↓) – спін вниз,  $E_F$  – енергія рівня Фермі

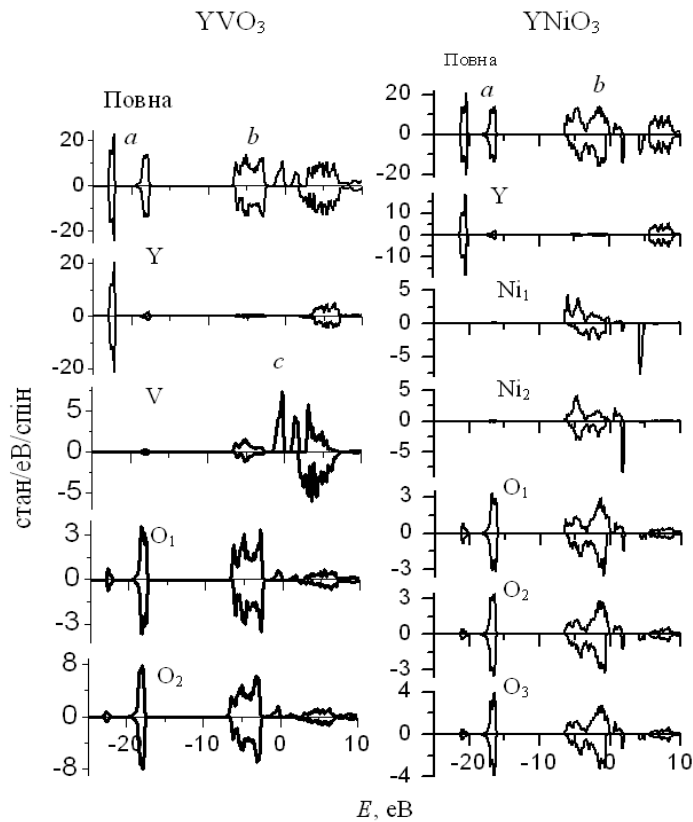


Рис. 3. Повні електронні щільності (верхня панель) і повні атомні електронні щільності оксидів. Тут і далі на рисунках 4-5 для електронних спінів, орієнтованих «вверх» щільності приймають додатні значення, а спін «вниз» – від'ємні. Нуль шкали енергії відповідає розрахованому положенню рівня Фермі

оксидів проявляються дві яскраві риси  $a$ ,  $b$  із прилягаючими до них компонентами. Компонента  $a$ , розташована в області  $E_{зв} \sim -23,0$  eV, повинна відображати [14] так звані внутрішні молекулярні орбіталі, сформовані переважно квазіостівними  $Y4p$ - і  $O2s$ - станами. У свою чергу блок компонентів, відзначених символом  $b$  ( $E_{зв} = -7,0$  eV), швидше за все є результатом прояву в спектрах верхніх валентних молекулярних орбіталей [14] за участю в їх утворенні валентних електронів атомів металів і кисню. У цілому спостерігається добра відповідність між експериментальним спектром і повною щільністю електронних станів оксиду  $YVO_3$ , що свідчить про високу якість проведених розрахунків. Остання обставина з одного боку дозволяє уточнити інтерпретацію PEC, а з іншого - детально розібратися в електронній будові самого ванадиту. На жаль, нам не вдалося через відсутність зразків нікелату зареєструвати його рентгенівські й рентгеноелектронні спектри і порівняти їх з результатами розрахунків його електронної структури. Проте, ряд особливостей, отриманих у розрахунку, дозволяє сподіватися на добру якість результатів для теоретично отриманої електронної структури  $YNiO_3$ . На користь цього, як уже згадувалося, свідчить, по-перше, відповідність критерію існування в енергетичному спектрі електронів нікелата забороненої щільності і, по-друге, відповідність експериментально отриманих [3] і теоретично розрахованих нами значень магнітних моментів на атомах нікелю (див. нижче).

Обговоримо отримані результати. Як показує їхній детальний аналіз, заборонені щільності, що відокремлюють зону провідності від валентних станів, в енергетичному спектрі обох досліджуваних оксидів виникають тільки лише при врахуванні додаткових кореляцій  $Me3d$ - електронів, які враховуються в  $GGA+U$  - наближенні. Відповідні цьому результати наведені на рисунку 2. Тут представлені дисперсійні залежності  $E(k)$  уздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії в оберненому просторі зони Бріллюена досліджуваних оксидів. Помітно, що їхня зонна структура залежить не тільки від спінової орієнтації електронів, а й від їхньої атомного складу. У випадку оксиду ванадію підсистема електронів зі спіном уверх характеризується мінімальною прямою забороненою щільною  $0,75$  eV завширшки. Вона знаходиться в точці  $\Gamma$ , яка розташована в центрі зони Бріллюена. Відзначимо, що отримане в результаті розрахунків значення ширини забороненої зони збігається з експериментально отриманим значенням резистивних вимірів [1]. Подібна картина у випадку ванадиту спостерігається й для підсистеми електронів зі спіном вниз, однак, ширина забороненої щільності при цьому істотно зростає до значення в  $4,09$  eV.

При переході до оксиду нікелю структура зон і їхні кількісні характеристики перетерплюють помітні зміни. Обидві підсистеми електронів (зі спіном вниз і уверх) характеризуються непрямою щільною, при цьому мінімальне значення щільності ( $0,48$  eV)

відповідає станам зі спіном уверх. Стеля валентної зони при цьому знаходиться у точці високої симетрії  $Z$ , а дно зони провідності - між точками  $A$  і  $B$  зони Бріллюена. Значення щільності для станів зі спіном вниз має більше значення ( $2,27$  eV), стеля щільності при цьому розташовується у валентній зоні між точками високої симетрії  $B$  і  $\Gamma$ , а дно зони провідності перебуває в точці  $A$ .

Отримані дані вказують на те, що заміна атомів ванадію на атоми нікелю у розглянутих вище оксидах, приводить до зменшення значень ширини їхньої забороненої щільності, а також до зміни її типу - пряма щільність трансформується в непряму.

У структурі електронних щільностей досліджуваних оксидів (рис. 3), що відповідають зайнятим станам, можна виділити дві характерні риси, як і у PEC позначені літерами  $a$ ,  $b$ . Перша з них, розташована в області глибоких значень енергій електронів (близько  $-23,0$  eV), є результатом прояву гібридизації електронних станів атомів ітрію і кисню. Серія електронних станів, яка належить до компоненти  $b$ , простягається в енергетичному інтервалі  $E \approx -7,0 \div 0,0$  eV, вона відображає гібридизовані стани атомів  $3d$ - металів і кисню (рис. 4, 5). Цілком зрозуміло, що ця структура відображає основні ковалентні міжатомні взаємодії в досліджуваних оксидах.

У структурі станів, які відповідають за формування смуги провідності оксидів, основну роль несуть гібридизовані електрони атомів  $3d$ -металів і кисню.

З обговорюваного рисунка також впливає факт явної поляризації станів атомів  $3d$ -металів, що впливає (див. нижче) на формування магнітних моментів досліджуваних оксидів.

Детальний аналіз результатів розрахунків показав, що компонента  $a$ , яка проявляється як у рентгеноелектронних спектрах лантанодовмісних оксидів, так і у повних електронних щільностях, наведених на рисунку 3, в основному відповідає  $Yp$ - і  $Os$ - станам. Генетично вони пов'язані із квазіостівними  $Y4p_{3/2}$ ,  $4p_{5/2}$  і  $O2s$ -електронами [14]. У цій же енергетичній області присутні з їх надзвичайно малими вагами валентні стани атомів ванадію і нікелю. Складна, розщеплена структура, згаданих станів указує на їхню гібридизацію і, дійсно, як і у випадку полуторних оксидів ітрію [14], свідчить про утворення внутрішніх молекулярних орбіталей, що забезпечують міжатомні хімічні зв'язки в сполуках  $YVO_3$  і  $YNiO_3$ .

Як видно з рисунків 4 і 5, компоненти, позначені символом  $b$ , відображають ковалентні хімічні зв'язки атомів нікелю і ванадію з атомами кисню, здійснювані переважно  $V3d$ -,  $Ni3d$ - і  $O2p$ -електронами. У свою чергу, з обговорюваних рисунків і результатів проведених розрахунків (не наведених тут) впливає той факт, що від атомів ванадію й нікелю у формуванні смуги провідності беруть участь  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - електрони, генетично пов'язані з атомними  $4s$ -,  $4p$ - і  $3d$ - станами згаданих металів. Варто також вказати й на присутність в обговорюваній структурі вакантних станів оксидів

гібридизованих  $p$ -станів атомів кисню з їхніми малим внеском.

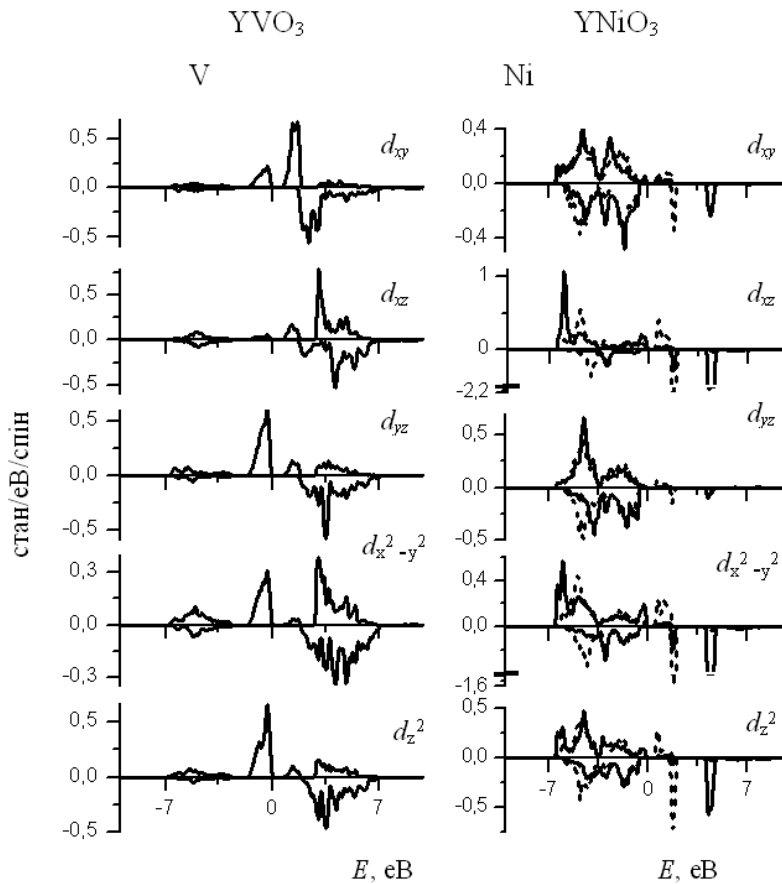
З наведених рисунків видно, що в спектрі валентних станів ванадиту присутні дві групи компонентів, розділених забороненою зоною: одною, центрованою поблизу значення енергії  $\sim -4,0$  eV, та другою, прифермієвською, біля  $-0,8$  eV (компонента  $c$  - див. рис. 3). Остання, у свою чергу, відділена забороненою щільною від станів смуги провідності. Трохи інша картина розподілу електронних станів у зазначеній енергетичній області спостерігається у випадку сполуки з нікелем.

Докладний кількісний аналіз енергетичного розподілу зарядових щільностей показав, що для вищезгаданого ванадиту внесок  $V3d$ -зарядової щільності становить тільки 18,1 % від загального, що відповідає аналізованому ( $E \sim -7,0 \div 0,0$  eV) енергетичному інтервалу, а основний заряд тут сформований  $O_{1,2}2p$ -електронами. При цьому приблизно 51,8 % від загального заряду  $V3d$ -оболонки зосереджено на хімічних зв'язках, які формують яскравий пік  $c$  у щільності станів, розташованих в інтервалі енергій від  $-1,8$  до  $0,0$  eV. У свою чергу внесок  $V3d$ -електронів у загальний заряд, зосереджений у цій області енергій, є переважачим і становить 78,8 %. Таким чином, стани оксиду

$YVO_3$ , що формують стелю його валентної зони, практично цілком мають  $V3d$ - характер. Причому видно, що валентні стани атомів, розташовані поблизу рівня Фермі повністю поляризовані, тому що вони відображають електрони тільки однієї спінової орієнтації.

Що стосується оксиду з нікелем, то в області локалізації станів, що відповідає інтервалу енергій  $E = -7,0 \div 0,0$  eV, приблизно 20,3 % від загальної електронної щільності займають  $Ni_13d$ - електрони і 20,3 % від щільності електронів зайняті  $Ni_23d$ -. З обговорюваних рисунків випливає той факт, що на відміну від оксиду з ванадієм у нікелаті у прифермієвській області зайнятих станів переважають  $2p$ -стани атомів кисню.

З розподілів електронних щільностей досліджуваних оксидів по окремих гармоніках можна також бачити, що у випадку ванадиту заборонена зона, що розділяє зайняті й вакантні стани має  $d-d$  характер, оскільки вона сформована переважно валентними  $Vd_{yz}$ ,  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$  і порожніми  $Vd_{xy}$ -станами. У випадку ж нікелата згадана щільна, що присутня в енергетичному спектрі електронів, має фактично  $p-d$  характер та у її утворенні беруть участь переважно валентні  $p$ - стани атомів кисню, а також вакантні  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  й  $d_z^2$ -орбіталі атомів нікелю.



**Рис. 4.** Енергетичний розподіл  $V$ ,  $Ni_{1,2} 3d$ - електронних станів ( $Ni_1$  – позначений суцільною лінією;  $Ni_2$  – пунктирною) залежно від їхньої орбітальної симетрії в оксидах. Осі локальних декартових координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , розташовані в центрах окремих атомів, зорієнтовані відповідно уздовж кристалграфічних осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  елементарної комірки сполуки

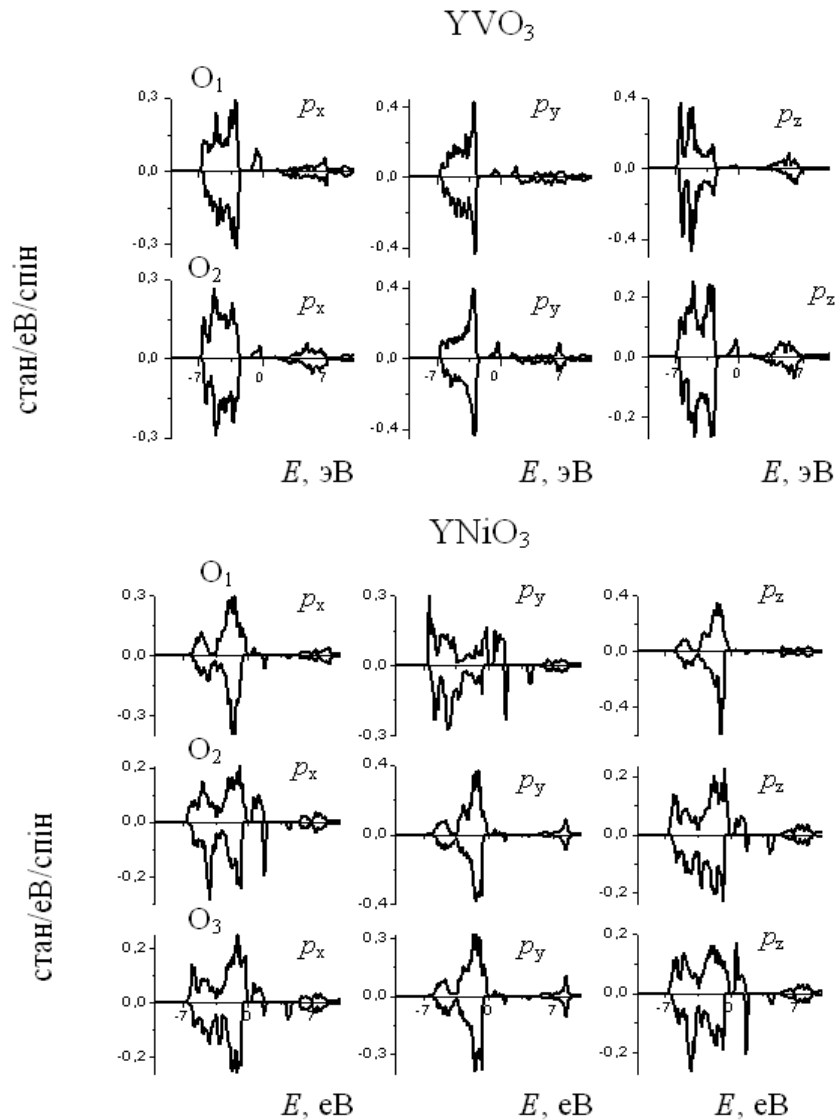


Рис. 5. Енергетичний розподіл  $O_2p$ -електронних станів залежно від їхньої орбітальної симетрії в оксидах

Таблиця 1

Магнітні моменти (у магнетонах Бора –  $\mu_B$ ) в  $MT$ -сферах атомів ( $Me = V, Ni$ ), у міжсферній області ( $M_{MC}$ ) і елементарній комірниці ( $M_{ек}$ )

Сполука	Y	Me	Me <sub>2</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	M <sub>MC</sub>	M <sub>ек</sub>
YVO <sub>3</sub>	0,011	1,636	-	0,012	0,021	-	1,199	8
YNiO <sub>3</sub>	0,004	1,586	0,589	-0,031	-0,031	-0,035	0,022	4,001

Обговоримо механізми формування магнітних моментів і зарядових станів атомів у досліджуваних оксидах. В таблиці 1 наведені результати розрахунків магнітних моментів в  $MT$ -сферах атомів, в області між ними і сумарний магнітний момент комірки досліджуваних оксидів. Видно, що магнітні моменти, локалізовані на атомах металів і у міжсферній області, мають додатне спрямування і також переважні внески у формування магнітних моментів всієї елементарної комірки оксидів. Атоми кисню першого й другого типу у ванадиті «несуть» на собі незначні магнітні моменти. Подібна картина

спостерігається і для сполуки з нікелем, але на відміну від оксиду зі вмістом ванадію, магнітні моменти атомів кисню в нікелаті протилежно спрямовані попереднім, локалізованим на інших атомах досліджуваної сполуки. Що стосується атомів ітрію, то їхні магнітні моменти дорівнюють практично нулю. Відзначимо той факт, що значення магнітного моменту на атомах нікелю, отримані при розрахунку електронної структури нікелата (табл. 1) відповідають експериментальним даним  $1,4 \mu_B$  і  $0,7 \mu_B$  для  $Ni_1$  і  $Ni_2$  відповідно [15].

Походження моментів у  $MT$ -сферах і зарядовій

**Таблиця 2**

Повний заряд валентних електронів ( $Q$ ) і їхні парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталах атомів оксиду  $YVO_3$  для станів електронів зі спіном вверх ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ )

Атом	Спін	$Q$	$s$	$p$	$d$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
Y	$\uparrow$	4,087	1,004	2,824	0,236	0,941	0,944	0,939	0,04	0,49	0,05	0,041	0,055
	$\downarrow$	4,076	1,004	2,824	0,227	0,941	0,944	0,939	0,038	0,046	0,046	0,041	0,055
V	$\uparrow$	6,016	1,037	2,977	1,986	0,992	0,994	0,992	0,567	0,411	0,297	0,174	0,567
	$\downarrow$	4,38	1,031	2,97	0,363	0,99	0,991	0,989	0,058	0,096	0,051	0,102	0,055
O <sub>1</sub>	$\uparrow$	2,764	0,823	1,929		0,66	0,64	0,628					
	$\downarrow$	2,751	0,824	1,922		0,639	0,637	0,645					
O <sub>2</sub>	$\uparrow$	2,752	0,821	1,921		0,636	0,647	0,638					
	$\downarrow$	2,731	0,822	1,904		0,636	0,634	0,635					

**Таблиця 3**

Повний заряд валентних електронів ( $Q$ ) і їхні парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталах атомів оксиду  $YNiO_3$  для станів електронів зі спіном вверх ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ )

Атом	Спін	$Q$	$s$	$p$	$d$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
Y	$\uparrow$	4,084	1,004	2,826	0,231	0,942	0,941	0,944	0,046	0,044	0,042	0,046	0,053
	$\downarrow$	4,081	1,004	2,826	0,227	0,942	0,941	0,944	0,046	0,044	0,041	0,045	0,052
Ni <sub>1</sub>	$\uparrow$	7,753	0,089	3,074	4,578	1,024	1,027	1,024	0,913	0,917	0,908	0,921	0,919
	$\downarrow$	6,167	0,083	3,071	3,002	1,022	1,025	1,023	0,659	0,408	0,829	0,221	0,886
Ni <sub>2</sub>	$\uparrow$	7,261	0,102	3,102	4,039	1,033	1,036	1,033	0,811	0,756	0,855	0,724	0,893
	$\downarrow$	6,673	0,096	3,097	3,461	1,031	1,034	1,031	0,728	0,563	0,847	0,432	0,891
O <sub>1</sub>	$\uparrow$	2,719	0,829	1,878		0,658	0,551	0,669					
	$\downarrow$	2,751	0,823	1,917		0,654	0,593	0,669					
O <sub>2</sub>	$\uparrow$	2,702	0,828	1,864		0,588	0,659	0,616					
	$\downarrow$	2,733	0,822	1,903		0,613	0,661	0,629					
O <sub>3</sub>	$\uparrow$	2,699	0,828	1,861		0,616	0,661	0,585					
	$\downarrow$	2,734	0,822	1,904		0,636	0,659	0,609					

щільності на атомах можна зрозуміти, проаналізувавши дані, наведені в таблицях 2 і 3. З них випливає, що, як і очікувалося, переважний внесок у формування магнітного моменту в  $YVO_3$  на атомах металів вносять його сильно поляризовані  $3d$ -електрони. Ролі електронів окремих орбіталей при цьому виявилися нееквівалентним: магнітний момент на атомі ванадію в основному забезпечується сильною поляризацією  $d_{yz}$ - і  $d_z^2$ -станів, у меншій мірі - поляризацією електронів  $d_{x^2-y^2}$ - і  $d_{xy}$ -оболонки і слабо поляризованими  $V3d_{xz}$ -станами. Для атомів кисню обох типів їхні магнітні моменти практично мають нульові значення, що обумовлено слабкою поляризацією їхніх електронів.

У випадку нікелату спостерігається схожа картина. Так основна роль у формуванні магнітного моменту в середині комірки припадає на атом нікелю першого типу з його  $3d$ -елекtrонами, трохи менша роль атомів нікелю другого типу.

При докладному розгляді електронних оболонок

нікелю першого типу стає ясно, що їхня роль у формуванні магнітного моменту на атомі нееквівалентна: головну роль відіграють його поляризовані  $d_{xz}$ - та  $d_{x^2-y^2}$ -стани. Меншу участь у формуванні магнітних моментів на атомах нікелю відведена їхнім  $d_z^2$ -, і зовсім мала -  $d_{yz}$ - та  $d_{xy}$ -орбіталам. Для нікелю другого типу картина розподілу внесків електронних оболонок практично ідентична, за винятком величини магнітного моменту. Так в основному, головна роль належить  $d_{xz}$ - та  $d_{x^2-y^2}$ - станам, менший вплив привносить  $d_z^2$ -, а також  $d_{yz}$ - та  $d_{xy}$ -орбітали.

При розгляді атомів кисню трьох типів стало ясно, що електронні стани з різноорієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що й приводить практично до нульових магнітних моментів на них. Подібна картина розподілу зарядових станів характерна й для електронних оболонок атомів ітрію обох сполук, що приводить до його практично нульових магнітних моментів.

## Висновки

Дно валентної смуги оксидів  $\text{YVO}_3$  й  $\text{YNiO}_3$  сформовано гібридизованими станами, що відображають переважно хімічні зв'язки квазіостівних  $\text{Y}4p_{3/2}$ ,  $4p_{5/2}$  і  $\text{O}2s$ - електронів. У прифермієвській області і майже до стелі валентної зони розташовані стани, що відображають ковалентні хімічні зв'язки атомів  $3d$ - металів ( $Me$ ) з атомами кисню, здійснювані переважно  $Me3d$ - і  $\text{O}2p$ - електронами. Від атомів ванадію і нікелю у формуванні смуги провідності беруть участь  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - стани і мала частка  $p$ - станів атомів кисню.

Структура дисперсійних залежностей  $E(k)$  залежить не тільки від спінової орієнтації електронів у сполуках  $\text{YVO}_3$  й  $\text{YNiO}_3$ , а й від їхнього атомного складу. У випадку оксиду ванадію, підсистема електронів зі спіном уверх характеризується прямою забороненою щільною величиною 0,75 еВ, розташованою в центрі зони Бріллюена (точка  $\Gamma$ ). Подібна картина спостерігається для підсистеми електронів зі спіном вниз, а величина самої щільності досягає значення 4,09 еВ. У випадку нікелата система електронів (зі спіном вниз і вверх) характеризуються непрямою щільною, при цьому мінімальне значення щільності (0,48 еВ) відповідає станам зі спіном уверх. Стеля зони валентності при цьому зосереджена в точці високої симетрії  $Z$ , а дно зони провідності знаходиться між точками  $A$  і  $B$  зони Бріллюена. Що стосується щільності для станів зі спіном вниз, то значення її ширини значно більше (2,27 еВ), дно щільності розташоване у валентній зоні між точками

високої симетрії  $B$  і  $\Gamma$ , а стеля перебуває в точці  $A$  зони Бріллюена. Заборонена зона, що розділяє зайняті й вакантні стани ванадита, має  $d-d$  характер, сформований переважно  $V3d$ - орбіталями. У нікелаті згадана щільність має фактично  $p-d$  характер і в її утворенні переважно беруть участь валентні  $2p$ -стани атомів кисню трьох типів і вакантні  $3d$ -орбітали атомів нікелю.

Перехід від ванадиту до нікелату супроводжується незначним, на рівні декількох сотих заряду електрона, збільшенням загальних зарядових щільностей на кисні й зменшенням подібного значення на атомі ітрію. Магнітні моменти атомів металів, вносять переважні внески в загальні магнітні моменти елементарних комірок досліджуваних оксидів. Магнітний момент, локалізований на атомі ітрію, практично дорівнює нулю. Виникнення магнітних моментів на атомах ванадію й нікелю пов'язане з їхніми  $3d$ -електронами і обумовлене сильною спіновою поляризацією відповідних станів. Для атомів кисню електронні стани з різноорієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що й приводить практично до нульових магнітних моментів на них.

**Мельник М.П.** – аспірант;

**Уваров М.В.** - науковий співробітник відділу № 24, кандидат фізико-математичних наук;

**Уваров В.М.** - завідувач відділом спектроскопії твердого тіла, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] G.V. Bazuev, G.P. Shvejkin, Slozhnye oksidy jelementov s dostrajvajushhimisja d- i f- oboeckami (Nauka, Moskva, 1985).
- [2] G.R. Blake, T.T.M. Palstra, Phys. Rev., 65, 1741121 (2000).
- [3] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, J. Am. Chem. Soc. 121, 4754 (1999).
- [4] M. L. Medarde, J. Phys., Condens. Matter 9, 1679 (1997).
- [5] M. Reehuis, C. Ulrich, P. Pattison, Phys. Rev. 73, 094440 (2006).
- [6] H. Nakotte, L. Laughlin, H. Kawanaka, J. Appl. Phys. 8(85), 4850 (1999).
- [7] F. Zhong, N. Naoto, T. Kiyoyuki, Phys. Rev., B 67, 035101-1 (2003).
- [8] D. Singh, Plane waves, psedopotentials and LAPW method (Kluwer, Academic, 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. Karlheinz Schwarz Techn. Universität, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001)
- [11] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48, 16929 (1993).
- [12] V.M. Uvarov, M. P. Mel'nik, M.V. Uvarov, V.S. Mihalenkov, Metallofizika i novejschie tehnologii, 2(35), 279 (2013).
- [13] V.N. Uvarov, M.P. Mel'nik, N.V. Uvarov, M.V. Nemoshkalenko, Metallofizika i novejschie tehnologii 6(35) (2013).
- [14] Ju.A. Teterin, A. Ju. Teterin, Uspehi himii 5(71), 403 (2002).
- [15] J.A. Alonso, J.L. Garcí'a-Muñoz, M.T. Fernández-Dí'az, Phys. Rev. 19(82), 3871 (1999).



M.P. Melnik, M.V. Uvarov, V.M. Uvarov

## **Electron Structure Research of Perovskite $YMeO_3$ ( $Me = V, Ni$ ) Oxides: X-ray Photoelectron Spectrum and Ab-Initio Calculation of Band Structure**

Using X-ray photoelectron spectroscopy as well as ab-initio band structure calculations by means of LAPW-method, complex research of electron structure and magnetic properties of  $YVO_3$  and  $YNiO_3$  oxides has been carried out. The distribution of total and partial electron densities in the valence and conductive bands as well as charge and spin states of constituent atoms were determined, and the mechanism of formation of the chemical bonds and band-gap in the energy spectra of the  $YMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) oxides was elucidated.

**Key words:** electron structure, band calculations, density of electron states, vanadit, nikelat.