

Г.В. Коренкова, О.М. Щербатій<sup>1</sup>, С.А. Неділько<sup>2</sup>, О.Х. Тадеуш<sup>3</sup>, В.М. Уваров<sup>1</sup>  
**Електронна будова оксиду YVO<sub>4</sub>**

Південноукраїнський Державний педагогічний Університет ім.К.Д. Ушинського,  
вул. Старопортофранківська, 26, Одеса, 65091 тел.(0482)371169, E-mail: [allforme@eurocom.od.ua](mailto:allforme@eurocom.od.ua)

<sup>1</sup>Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36, Київ, 03680

<sup>2</sup>Київський Національний Університет ім.Т. Шевченка,  
вул. Володимирська, 62<sup>а</sup>, Київ, 01033

Південноукраїнський Державний педагогічний Університет ім.К.Д. Ушинського,  
вул. Старопортофранківська, 26, Одеса, 65091 тел. (048)7311791

Методом рентгенівської спектроскопії та за допомогою зонних розрахунків у LAPW- наближенні досліджено електронну структуру ортованадата YVO<sub>4</sub>. Отримані данні про зарядові та спінові характеристики атомів, а також про закономірності формування енергетичних зон валентних станів в оксиді YVO<sub>4</sub>.

**Ключові слова:** електронна будова, ванадат, рентгенівські спектри, розрахунки LAPW.

Стаття поступила до редакції 19.12.2004; прийнята до друку 30.05.2005.

## I. Вступ

Оксидні сполуки, що містять рідкоземельні елементи (РЗЕ), застосовуються в різних областях науки і техніки. Такі матеріали мають набір унікальних електричних, магнітних, оптичних та інших властивостей. Серед оксидних сполук можна виділити ортованадати із загальною формулою LnVO<sub>4</sub> (Ln = Y, La÷Lu). Дослідження оксидів такого типу являє собою інтерес у зв'язку з їх оптичними властивостями. Серед вказаних сполук можна виділити оксид YVO<sub>4</sub>. Цей ортованадат є добрим люмінофором і має широке застосування в лазерній техніці як активне середовище.

Вивчення електронної структури ортованадатів раніше проводилося у рамках кластерного підходу. Розрахунки кластерів структур ортованадатів були виконані напівемпіричним методом Маллікена-Вольсберга-Гельмгольца [1] і Ха-методом дискретного варіювання [2-4]. У роботі [1] були отримані рентгенівські емісійні смуги ванадію і кисню в сполуках LnVO<sub>4</sub> (Ln = Y, Pr, Nd, Eu÷Yb) електронним збудженням. Такий метод отримання рентгенівських спектрів може призводити до розкладання речовини. Для інтерпретації досліджених спектрів були зроблені МО ЛКАО розрахунки кластерів типу VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> і LnO<sub>8</sub><sup>13-</sup> у вказаних вище сполуках. Кластерний підхід вивчення призводить до похибок, пов'язаних з відривом

зв'язків лігандів з сусідніми атомами, що не входять до кластеру. Ці обставини не дозволяють стверджувати про високу точність отриманих результатів.

У даній роботі досліджується електронна будова сполуки YVO<sub>4</sub> з використанням зонних розрахунків і рентгенівських емісійних спектрів. Основна увага приділена зарядовим і спіновим характеристикам атомів, а також закономірностям формування енергетичних зон валентних станів.

## II. Методика досліджень

Сполуки YVO<sub>4</sub> відносяться до ортованадатів із структурою циркону. У вказаному оксиді кристалічна решітка належить до просторової групи I41/amdz(141), фрагмент якої схематично зображений на рисунку 1. Параметри тетрагональної комірки ванадату наступні: a = b = 7,1183 Å, c = 6,2893 Å. Координати нееквівалентних атомів в долях відповідних ребер комірки мають такі значення: Y (0,0; 0,75; 0,125), V(0,0; 0,25; 0,375), O(0,0; 0,4342; 0,2008). [5]

Для дослідження електронної будови оксиду YVO<sub>4</sub> застосований комплексний підхід, заснований на використанні рентгенівських емісійних спектрів і результатів зонних розрахунків в LAPW-наближенні [6] з градієнтною апроксимацією електронної щільності (GGA – generalized gradient approximation) у формі [7]. Для розрахунку повної і парціальної

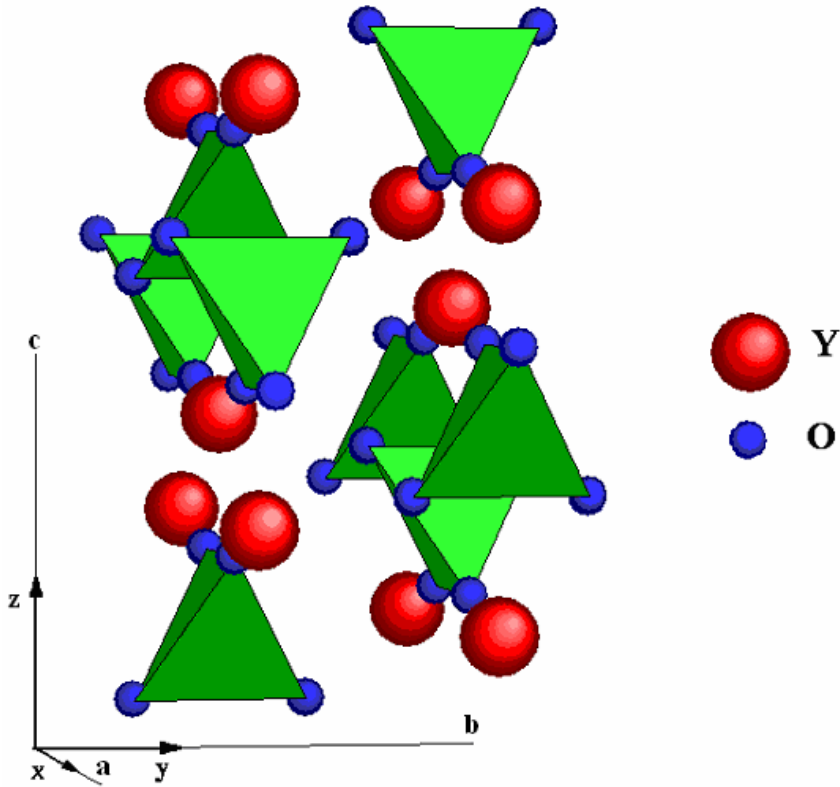


Рис. 1. Фрагмент кристалічної решітки ортованадату YVO<sub>4</sub>. Атоми ванадію знаходяться в центрі кисневих тетраедрів.

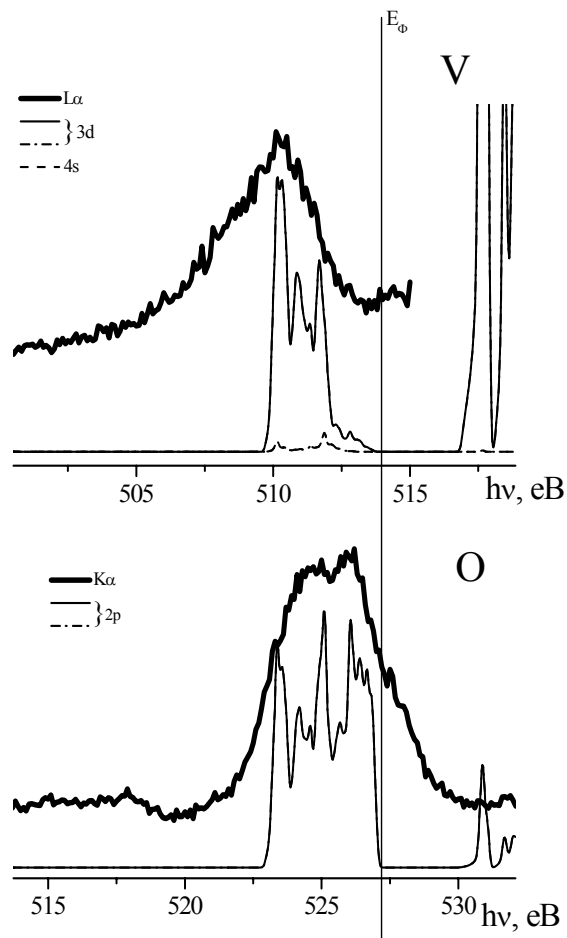


Рис. 2. Рентгенівські VLa- OKa-спектри і результати розрахунку оксиду YVO<sub>4</sub>; вертикальна лінія (E<sub>F</sub>) на рисунку відповідає положенню рівня Фермі, одержаному внаслідок розрахунку. Тут і далі (—, - - -) – стани спин догори і спин донизу відповідно.

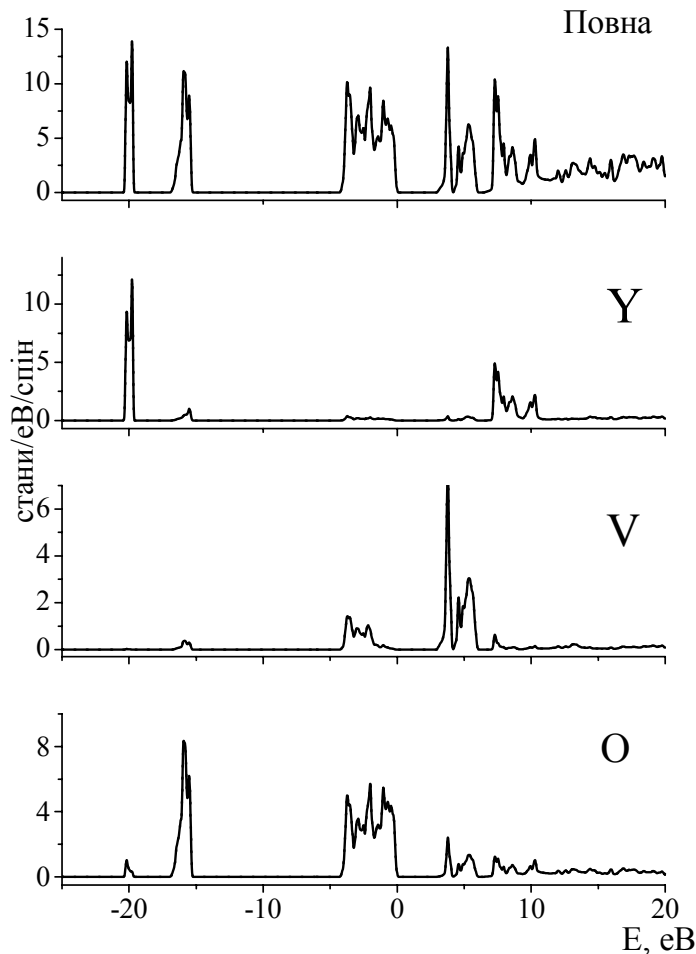


Рис. 3. Повна електронна щільність і повна атомна електронна щільність сполуки  $YVO_4$ .

щільності станів оксиду  $YVO_4$  використаний спінополяризований варіант LAPW-методу [8]. Як вихідні дані для розрахунків використовувалися згадані вище структурні характеристики. Радіуси МТ (muffin – tin) сфер були вибрані з міркування мінімізації розмірів міжферної області II в оксиді з найменшим об'ємом елементарної комірки в низці  $LnVO_4$  ( $Ln = Y, La-Lu$ ) і склали для Y – 2,2 Å, V – 1,67 Å і атома кисню – 1,55 Å. При розрахунках щільності станів сполуки  $YVO_4$  використовувалося 126 точок в частині зони Бріллюена, що не приводиться. Для апроксимації хвильових функцій V3d- і O2p-електронів використовувалися APW+lo-базиси, для хвильових функцій решітки валентних електронів базиси LAPW. Добуток радіусу МТ-сфери мінімального об'єму ( $R_{mt}$ ) і максимального значення хвильового вектора плоских хвиль ( $K_{max}$ ) вибраний рівним шести. Максимальні значення квантового числа  $l=10$  для парціальних хвиль усередині сфер і  $l=4$  у обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів.

Рентгенівські флуоресцентні VL $\alpha$ - і OK $\alpha$ -спектри зареєстровані на приладі САРФ з мідним анодом, кристалом-аналізатором RbAP (міжплощинна відстань 13,068 Å) і проточним пропорційним аргон-метановим лічильником імпульсів, що використовується в якості детектора

випромінювання. Розрізнення приладу для VL $\alpha$ - і OK $\alpha$ - смуг склало  $\sim 0,2$  еВ. Відповідно до дипольних правил відбору VL $\alpha$ -смуга ванадію відображає його валентні 3d- і 4s- електрони. Щільність V4s-електронів у сполуках при цьому виявляється вельми малою, і з цієї причини VL $\alpha$ -спектр відображає практично в чистому вигляді V3d-електрони. Відзначимо також, що OK $\alpha$ -смуга, у свою чергу, характеризує енергетичний розподіл валентних O2p-електронів в тому або іншому оксиді.

### III. Обговорення результатів

На рисунку 2 наведені рентгенівські VL $\alpha$ - і OK $\alpha$ - спектри і результати розрахунку електронної щільності 2p-станів кисню і 4s-, 3d-ванадію для сполуки  $YVO_4$ . Суміщення експериментальних спектрів і розрахункових кривих щільності станів проводилося за характерними максимумами. Як видно, основні особливості експериментальних спектрів практично співпадають з відповідними компонентами розрахункових кривих. Смуга VL $\alpha$  сформована в основному 3d-станами ванадію, а 4s-стани дають малий внесок у формування даної смуги. Отримані результати розрахунків вказують на

гібридизацію атомних станів ванадію і кисню.

Узгодження експериментальних даних з отриманими теоретично даними свідчить про високу якість проведених розрахунків. Розглянемо ці результати докладніше.

На рисунку 3 наведені повна щільність електронних станів сполуки  $YVO_4$  і повна атомна електронна щільність станів вказаного оксиду. Вже тут можна відзначити відсутність поляризації станів атомів металів і кисню і, отже, наявність нульових магнітних моментів на атомах оксиду, що вивчається. Видно, що в зоні валентних станів смуга поблизу рівня Фермі сформована в основному гібридизованими станами атомів кисню і атомів ванадію. Ця обставина може свідчити про

ковалентний зв'язок атомів металу і атомів оточення. Смуга глибоких станів виявляється такою, що складається в основному із станів атомів ітрію і кисню.

Результати, приведені на рисунках 4 і 5, уточнюють інтерпретацію розглянутих вище даних. Глибокі стани утворені в основному 4р-станами ітрію і 2s-станами кисню. Смуга поблизу рівня Фермі в основному сформована валентними O2p- і V3d-станами. Викликає цікавість детальніший розгляд картини розподілу станів атомів ванадію і кисню, що дають найбільші внески в стани стелі валентної зони. На рисунку 6 наведені криві розподілу електронної щільності окремих гармонік V3d- і O2p-станів. Видно, що валентні стани атомів кисню і ванадію гібридизовані і фактично не поляризовані. Вкажемо

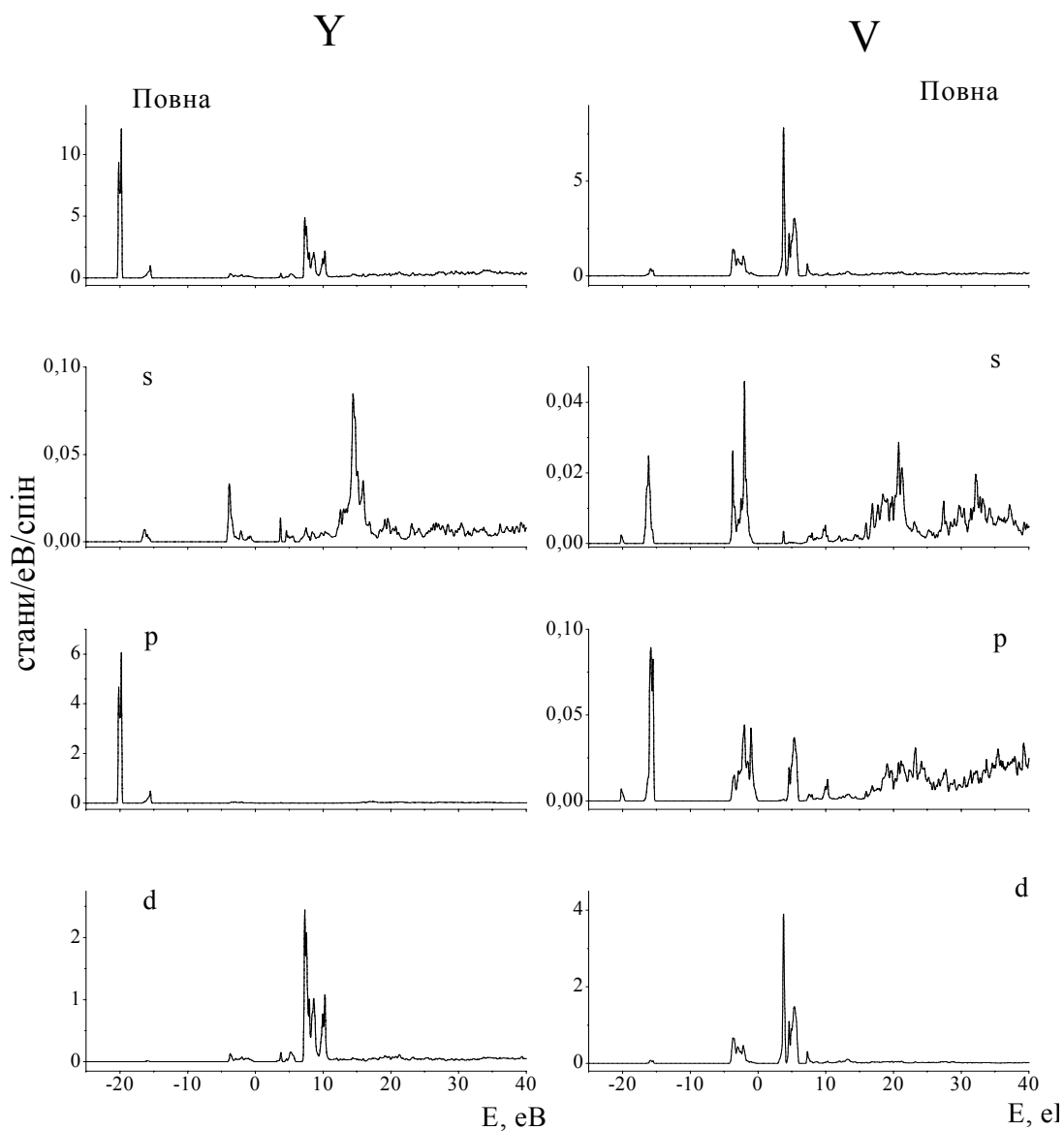


Рис. 4. Повна і парціальна електронна щільність атомів ітрію і ванадію оксиду  $YVO_4$ .

Електронна будова оксиду  $YVO_4$

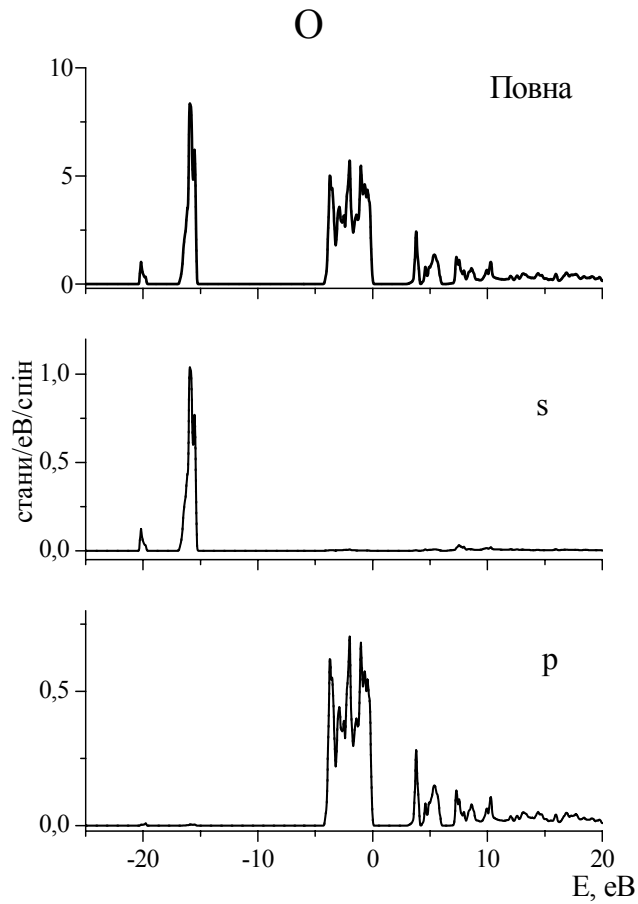


Рис. 5. Повна і парціальна електронна щільність атомів кисню ванадату  $YVO_4$ .

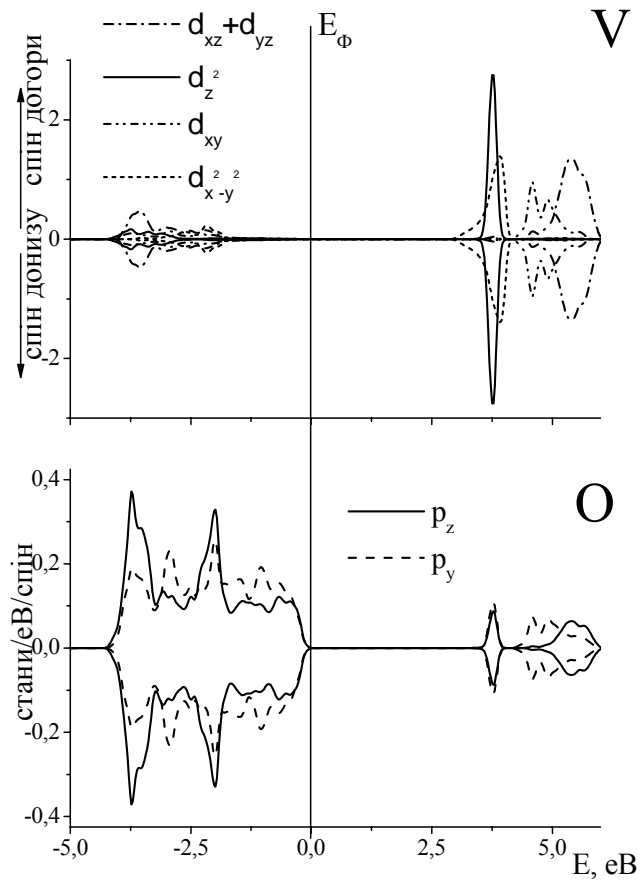


Рис. 6. Парціальна електронна щільність атомів ванадію і кисню сполуки  $YVO_4$ , розкладені на гармоніки.

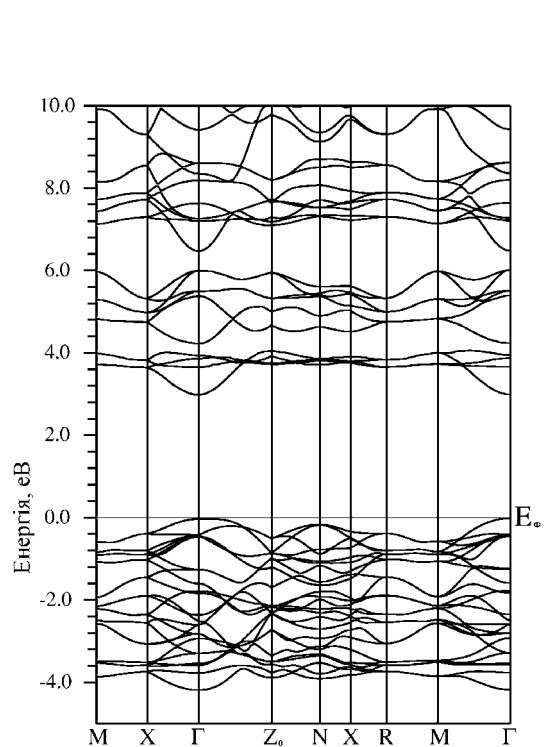


Рис. 7. Зонна структура ортованадату  $YVO_4$ .

на типи хімічних зв'язків, здійснюваних ними. Тут може йтися про утворення ковалентних зв'язків  $\sigma$ -типу атомів кисню з атомами ванадію за допомогою комбінації  $O2p_z$ - $V3d_{z^2}$ -орбіталей і  $\pi$ -зв'язків атомів кисню і ванадію за допомогою комбінацій  $O2p_{xy}$ - $V3d_{xy}$ ,  $O2p_{y^2-x^2}$ - $V3d_{x^2-y^2}$ .

На рисунку 7 приведена зонна структура ( $E(\vec{k})$ ) оксиду  $YVO_4$ . З наведених даних виходить, що вказаний оксид є ізолятором з мінімальною оптичною щільною, розташованою в точці  $\Gamma$  зони

Бріллюена. Детальні дослідження результатів розрахунків показують, що ширина щілини складає 3,019 еВ. Можна також відзначити, що в спектрі станів  $YVO_4$  присутні дві заборонені зони, розташовані поблизу значень енергії 4,0 і 6,0 еВ відповідно.

- [1] Н.И. Лазукова, В.А. Губанов, М.П. Буцман и др. Рентгеновские эмиссионные спектры компонентов и электронное строение ортованадатов элементов III группы // *Журнал структурной химии*, **21** (3), сс. 41-45 (1980).
- [2] F.W. Kutzler, D.E. Ellis, D.J. Lam et al. Electronic structure of rare-earth orthovanadates and its relation to photoelectron and optical spectra // *Phys. Rev. B* **29**(2), pp. 1008-1021 (1984).
- [3] М.В. Рыжков, М.Я. Ходонос, И.А. Губанов. Химическая связь в ортованадатах лантаноидов со структурой циркона // *Неорганические материалы*, **24**(9), сс. 1530-1533 (1988).
- [4] М.В. Рыжков, М.Я. Ходонос, И.А. Губанов и др. Электронное строение и оптические свойства элементов III группы в ортованадатах // *Неорганические материалы*, **22**(1) сс. 126-130 (1986).
- [5] B.C. Chakoumakos, M.M. Abraham, L.A. Boatner. Crystal Structure Refinements of Zircon-Type  $MVO_4$  ( $M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) // *J. Solid State Chem.*, **109** pp. 197-202 (1994).
- [6] D. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and LAPW method*. Kluwer Academic, (1994).
- [7] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* **77**, pp. 3865-3868 (1996)
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luits. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.

G.V. Korenkova, O.M. Shcherbatiy<sup>1</sup>, S.A. Nediljko<sup>2</sup>, O.Kh. Tadeush<sup>3</sup>, V.M. Uvarov<sup>1</sup>

## Electronic Structure of the $YVO_4$ Oxygen

*'K.D. Ushynsky' South-Ukraine State Pedagogical University,  
26, Staroportofrankivska Str., Odesa, 65091*

<sup>1</sup>*'G.V. Kurdyumov' Institute of the Physics of Metals NAS of Ukraine,  
36, Acad. Vernadsky Av., Kyiv, 03680*

<sup>2</sup>*'T.G. Shevchenko' Kyiv National University,  
62a, Volodymyrska Str., Kyiv, 01033*

*'K.D. Ushynsky' South-Ukraine State Pedagogical University,  
26, Staroportofrankivska Str., Odesa, 65091*

Electronic structure of the  $YVO_4$  ortovanadate is investigated using X-ray spectroscopy as well as the band-structure LAPW-calculations. The information about the charge and spins description of atoms, and also about law's conformities of power zones forming of the valency states in an oxide  $YVO_4$  has been receipt.