

УДК537.531:535.3  
PACS NUMBER: 71.20.FI, 71.55.-I, 78.70.E, 82.80.EJ

ISSN 1729-4428

Г.В. Коренкова<sup>1</sup>, О.М. Щербатій<sup>2</sup>, О.Х. Тадеуш<sup>1</sup>, С.А. Неділько<sup>3</sup>,  
А.Й. Сенкевич<sup>2</sup>, В.М. Уваров<sup>2</sup>

## Електронна будова оксидів $\text{LnVO}_4$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )

<sup>1</sup>Південноукраїнський Державний педагогічний Університет ім. К.Д. Ушинського,  
65091 Одеса, вул. Старопортофранківська, 26, т. 8(0482)7465033, E-mail: [allforme@eurocom.od.ua](mailto:allforme@eurocom.od.ua)  
<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, 03680 Київ, бульв. Акад. Вернадського, 36.  
<sup>3</sup>Київський Національний Університет ім.Т.Шевченка, 01033 Київ, вул. Володимирська, 62<sup>а</sup>.

Методом рентгенівської спектроскопії та за допомогою зонних розрахунків у LAPW- наближенні досліджено електронну структуру ортованадатів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Отримані дані про зарядові та спінові характеристики атомів, а також про закономірності формування енергетичних зон валентних станів в оксидах  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ).

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

Стаття поступила до редакції 12.07.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

### Вступ

Серед різноманіття сполук, що містять у своєму складі лантаніди, особливе місце займають оксиди перехідних металів з рідкоземельними елементами. Ці сполуки характеризуються багатим спектром фізичних і фізико-хімічних властивостей.

Серед сполук, що містять рідкоземельні елементи (РЗЕ), становлять інтерес оксиди із загальною формулою  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{La} \div \text{Lu}$ ). Вони належать до ортованадатів зі структурою циркону. Ортованадати мають велике різноманіття магнітних, електричних, оптичних і інших фізичних властивостей. Як показали числені дослідження, за формування фізико-хімічних властивостей у великому ступені відповідає електронна структура речовин. Теоретичне вивчення [1-7] електронної структури ванадатів  $\text{LnVO}_4$  проводилися раніше лише в кластерному підході. Рентгенівські емісійні спектри в рототах [1-7] отримані із застосуванням електронного збудження, що не виключає їхнього термічного розкладання.

У даній роботі досліджувалися сполуки  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) з використанням зонних розрахунків в LAPW-наближенні, який дозволяє отримати дані про повні й парціальні щільності електронних станів. Як експериментальний метод використовується рентгеноелектронна спектроскопія. Основна увага приділяється закономірностям формування енергетичних зон валентних станів і механізм утворення хімічних міжатомних зв'язків, зарядовим і спіновим характеристикам атомів.

### I. Методика досліджень

Оксиди  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) мають кристалічну решітку з просторовою групою  $I41/amd$  (№ 141) і її фрагмент схематично зображений на рисунку 1. Параметри тетрагональної комірки та координати нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер комірки для ортованадатів  $\text{LnVO}_4$

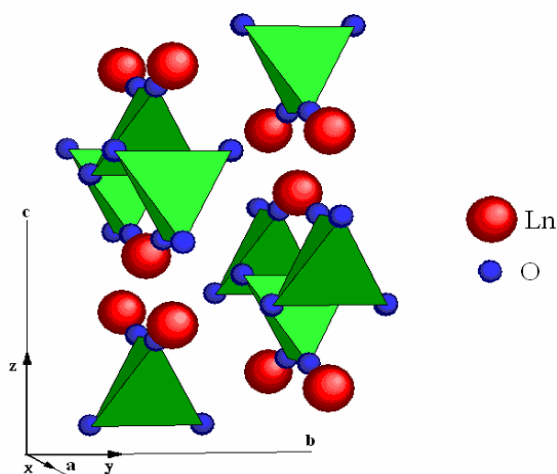


Рис. 1. Фрагмент кристалічної решітки ортованадатів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Атоми ванадію знаходяться в центрі кисневих тетрадрів.

Параметри комірки та координати нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер комірки для ортованадатів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )

		$\text{LaVO}_4$	$\text{SmVO}_4$	$\text{GdVO}_4$
a = b (Å)		7,4578	7,2833	7,2122
c (Å)		6,5417	6,3938	6,346
X	Ln	0,00	0,00	0,00
	V	0,00	0,00	0,00
	O	0,00	0,00	0,00
Y	Ln	0,75	0,75	0,75
	V	0,25	0,25	0,25
	O	0,4272	0,4307	0,4323
Z	Ln	0,125	0,125	0,125
	V	0,375	0,375	0,375
	O	0,2083	0,2043	0,2028

( $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$ ) наведені в таблиці 1 [5].

У даній роботі для дослідження електронної будови ортованадатів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) застосований комплексний підхід: рентгеноелектронна спектроскопія та розрахунки зонної будови у LAPW-наближенні [6] з градієнтною апроксимацією електронної щільності (GGA – generalized gradient approximation) у формі [7]. Для розрахунку повної та парціальних щільностей станів зазначених оксидів використаний спіноляризований варіант методу [8]. У якості вихідних даних для розрахунків використовувалися структурні дані, які наведені в таблиці 1. Радіуси МТ (muffin – tin) – сфер були обрані з погляду мінімізації розмірів міжсферної області в оксиді з найменшим об'ємом елементарної комірки в ряді  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) і склали для La, Sm, Gd – 2,2 Å, V – 1,67 Å і атомів кисню – 1,55 Å. При розрахунках щільностей станів використовувалося 126 точок у неприводимій частині зони Бриллюена для сполук  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Для апроксимації хвильових функцій Sm4f-, Gd4f-, V3d- і O2p-електронів використовувалися APW+lo-базиси, а для хвильових функцій інших валентних електронів бази си LAPW. Добуток радіуса МТ-сфери мінімального об'єму ( $R_{\text{mt}}$ ) й максимального значення хвильового вектора плоских хвиль ( $K_{\text{max}}$ ) обрано рівним шести, а максимальні значення квантового числа  $l = 10$  для парціальних хвиль усередині сфер і  $l = 4$  в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів. За допомогою процедури «open core» [8] Sm4f-, Gd4f - електрони враховувалися в якості остових.

Рентгеноелектронні спектри валентних електронів ванадатів  $\text{LnVO}_4$  отриманні при кімнатній температурі на спектрометрі «Kratos» с алюмінієвим анодом. Відтворення результатів вимірів значень енергій зв'язку електронів атомів склало  $\sim 0,2$  еВ.

## II. Обговорення результатів

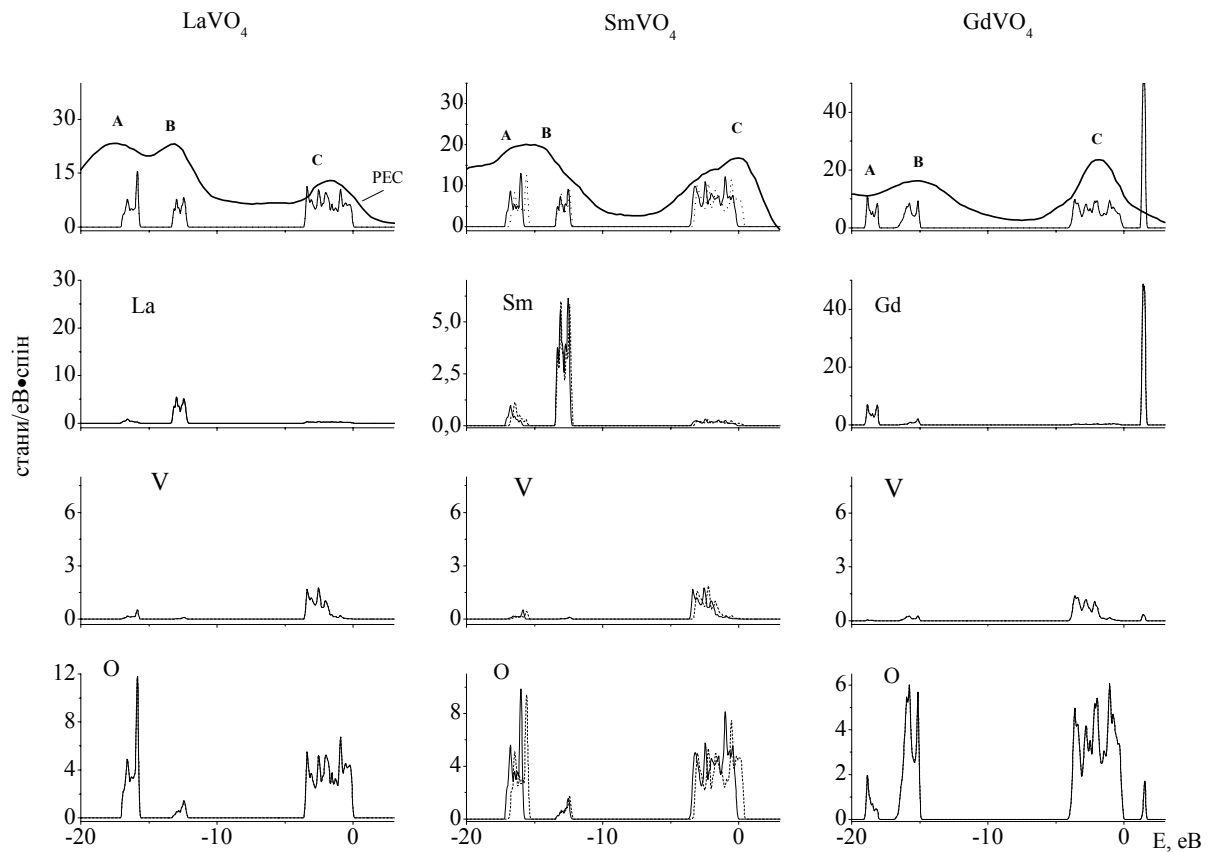
На рис. 2 наведено рентгеноелектронні спектри валентних електронів оксидів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Для порівняння на цьому ж рисунку наведені

результати теоретичних розрахунків у LAPW-наближенні. Поєднання експериментально отриманих спектрів та кривих повних щільностей оксидів проведено за головними максимумами. Як видно з рисунку, спостерігається досить добре узгодження рентгеноелектронних спектрів з розрахунковими кривими. Зсув в значеннях енергій зв'язку валентних електронів відносно розрахункової шкали енергій при цьому склав 2 еВ. Основні особливості спектру практично співпали з компонентами розрахункових кривих, що дозволяє попередньо зробити інтерпретацію рентгеноелектронних спектрів. Як видно з обговорюваного рисунка, у валентній смузі чітко спостерігаються фактично дві групи ліній, що відповідають діапазонам енергій зв'язку електронів -25 ÷ -6 еВ (піки А, В) і -6 ÷ 0 еВ (пік С).

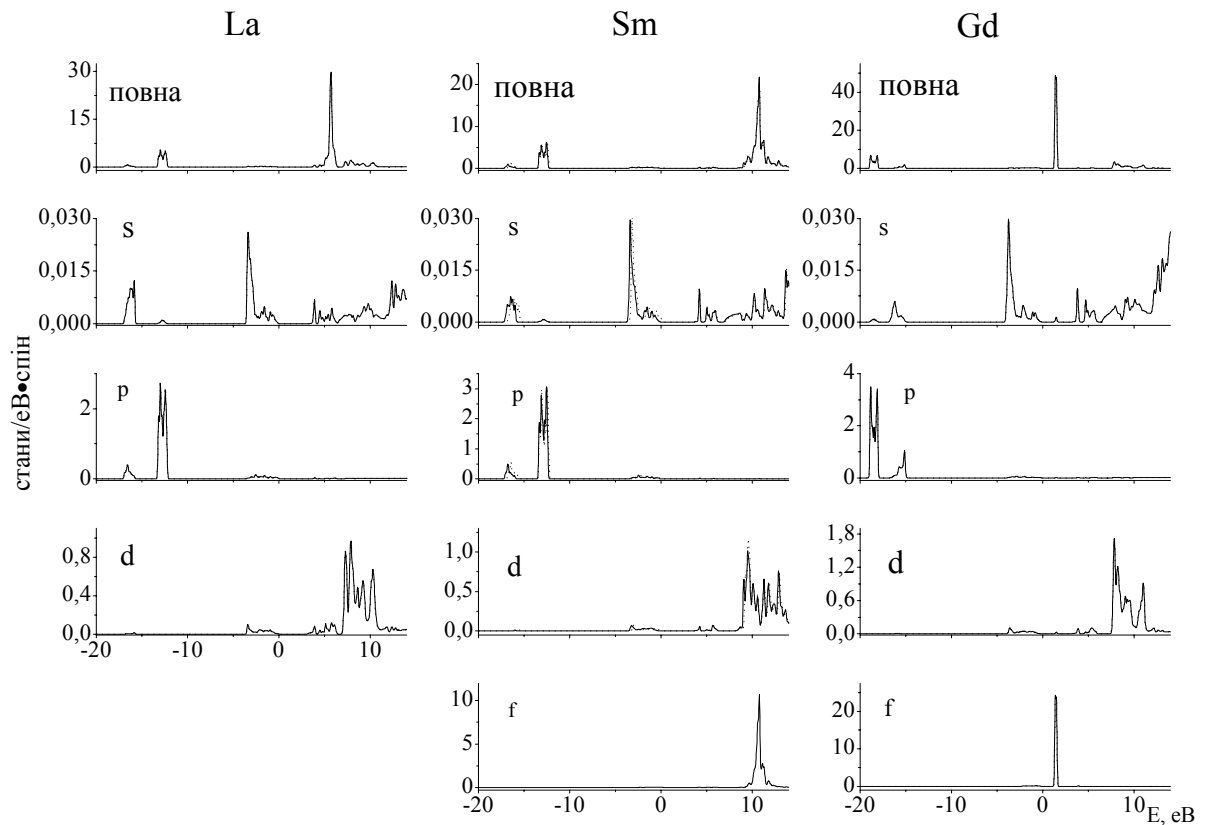
В області енергій -25 ÷ -6 еВ спостерігається складна структура, в якій найбільш чітко виражені два піки А, В. При переході від  $\text{LaVO}_4$  до  $\text{GdVO}_4$  піки А і В зміщуються у бік більших енергій зв'язку, а інтенсивність їх зменшується. Група компонентів, локалізованих поблизу значень енергії  $\sim -17$  еВ, є в основному результатом гібридизації станів атомів лантаноїдів та кисню. Атоми ванадію дають малий внесок у формування зазначеної частини валентної зони.

При переході від  $\text{LaVO}_4$  до  $\text{GdVO}_4$  відбувається зміна форми енергетичних положень окремих піків, їх відносних інтенсивностей у рентгеноелектронних спектрах в області енергій зв'язку електронів -6 ÷ 0 еВ. в ортованадатах  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Спостерігається монотонне наростання відносних інтенсивностей компонентів групи ліній (пік С). Як видно з рис. 2, зазначена область сформована в основному гібридизованими станами ванадію та кисню, що вказує на існування ковалентних взаємодій між цими атомами. Внески станів лантаноїдів при цьому виявляються незначними, що свідчить про слабкість ковалентної взаємодії атомів лантаноїдів з атомами оточення.

Можна відзначити, що відбувається зміна ступеню поляризації електронів атомів оксидів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) при зростанні атомного



**Рис. 2.** Рентгеноелектронні спектри і результати розрахунків оксидів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Тут і далі ( — , - - - - ) – стани спин-вгору і спин-вниз відповідно.



**Рис. 3.** Повна і парціальна електронна щільність атомів P3E в оксидах  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ).

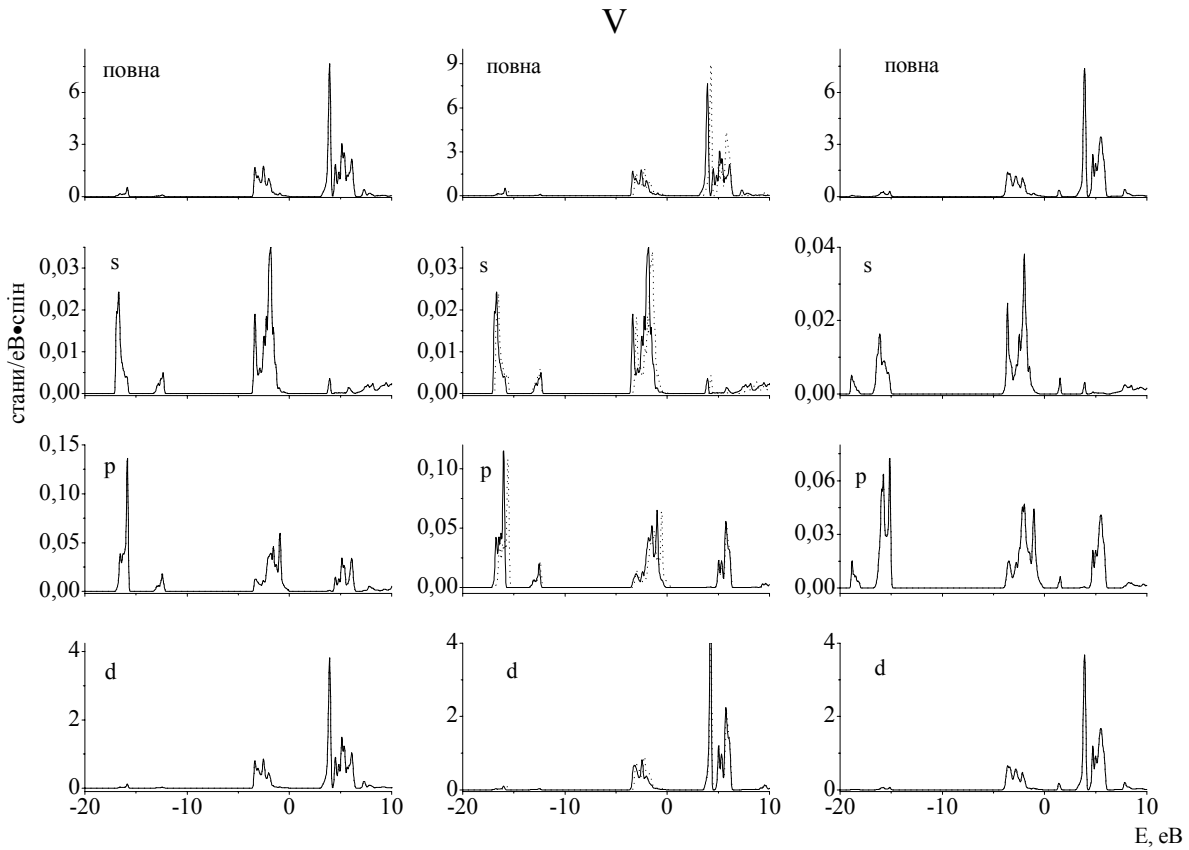


Рис. 4. Повна і парціальна електронна щільність атомів ванадію ванадатів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ).

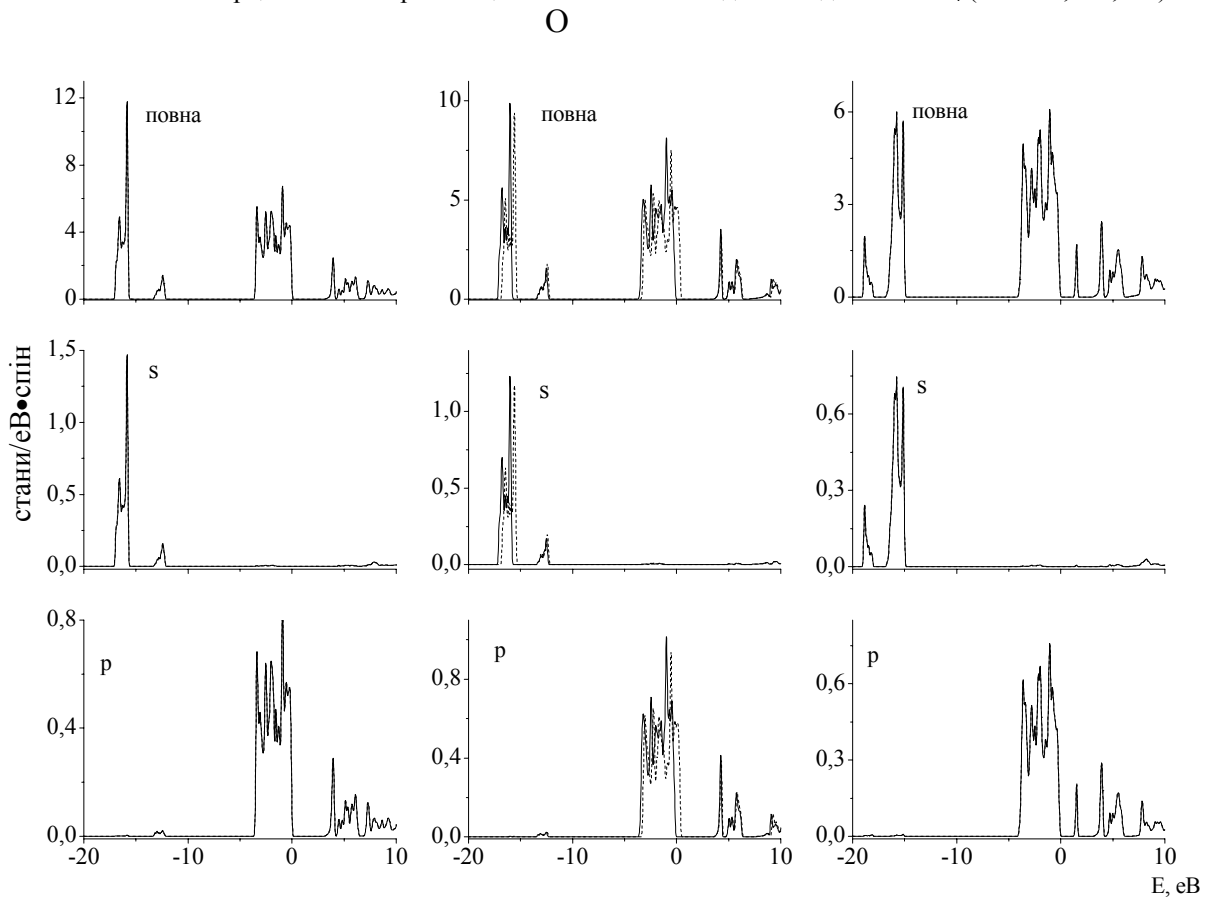


Рис. 5. Повна і парціальна електронна щільність атомів кисню ванадатів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ).

номеру лантаноїда. Як видно з обговорюваного рисунка, максимальна поляризація станів характерна для оксиду  $\text{SmVO}_4$ , в той час як вона відсутня для станів ортованадатів  $\text{LaVO}_4$  та  $\text{GdVO}_4$ .

Результати розрахунку парціальних електронних щільностей, які наведені на рисунках 3 - 5, уточнюють інтерпретацію розглянутих вище даних. З рисунка 3 видно, що глибокі стани складається із двох груп компонентів для ортованадатів  $\text{LnVO}_4$ . Найбільший внесок у формування області глибоких станів атомів РЗЕ вносять  $\text{Ln}5p$ -електрони. Зазначені стани при переході від  $\text{LaVO}_4$  до  $\text{GdVO}_4$  у цій частині валентної зони зміщуються в низькоенергетичну область. На рисунку 4 наведені повні й парціальні щільності станів кисню для сполук  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm, Gd}$ ). Як видно із цього рисунка, найбільший внесок у формування смуги глибоких станів вносять  $2s$ -стани кисню. Для станів атомів кисню зі збільшенням атомного номера лантаноїда так само відбувається зсув у низькоенергетичну область. Таким чином, зона глибоких станів в ортованадатах  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm, Gd}$ ) сформована в основному гібридизованими  $\text{Ln}5p$ - і  $\text{O}2s$ -орбіталями.

Видно, що при заміні РЗЕ в ортованадатах  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm, Gd}$ ) структура стелі валентних станів незначно змінюється. У спектрі валентних станів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm, Gd}$ ) присутні схожі групи компонентів біля нульових значень енергії. Смуга в інтервалі енергій від  $-6$  до  $0$  еВ в ортованадатах  $\text{LnVO}_4$  сформована в основному  $\text{V}3d$ - і  $\text{O}2p$ -електронами. Внески інших станів у формування стелі валентної зони незначні. При переході від оксиду  $\text{LaVO}_4$  до  $\text{GdVO}_4$  зазначена група компонентів незначно зміщується в область низьких енергій. В оксиді  $\text{SmVO}_4$  поляризація станів самарію

практично відсутня. Однак, вона спостерігається для станів ванадію та  $2s$ -станів кисню. Як видно з рисунку 4, в нульовому значенні енергії є незначна електронна щільність поляризованих (униз)  $2p$ -станів кисню.

Як видно з рис. 2, 3, 4, структура зони вільних станів в інтервалі енергій від  $0$  до  $10$  еВ змінюється. Із цих же рисунків видно, що стани з найбільшими внесками в електронну щільність лежать у діапазоні енергій від  $3$  до  $10$  еВ. Зона вільних станів сформована в основному порожніми  $f$ -станами РЗЕ та  $d$ -станами ванадію. Також у формуванні зазначеної зони помітну роль відіграють і  $2s$ -,  $2p$ -симетрії електронів кисню.

Результати розрахунків зарядових станів атомів в оксидах  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm, Gd}$ ) наведені в таблиці 3. Як видно, при переході від лантана до гадолінія відбувається перерозподіл зарядів на атомах оксидів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm, Gd}$ ). Спостерігається збільшення зарядової щільності на  $s$ - і  $p$ -станах атомів РЗЕ і ванадію та зменшення заряду на  $s$ - і  $p$ -орбіталях атомів кисню при переході від оксиду  $\text{LaVO}_4$  до оксиду  $\text{GdVO}_4$ . Таким чином, при збільшенні атомного номера РЗЕ в оксидах  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm, Gd}$ ) зростає заселеність  $s$ - і  $p$ -станів атомів лантаноїдів і ванадію.

Розглянемо зміну магнітного моменту в ортованадатах  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm, Gd}$ ). Дані про магнітні моменти наведені в таблиці 2. Як видно з таблиці, магнітні моменти в оксидах  $\text{LaVO}_4$  і  $\text{GdVO}_4$  практично відсутні. Цей факт свідчить, що електронні стани з різноорієнтованими спінами заселені однаково, що підтверджує вище відзначена відсутність поляризації. Значення магнітних моментів на атомах РЗЕ, сформованих валентними

Таблиця 2

Повний заряд валентних електронів ( $Q$ ) і їхні парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) атомів оксидів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd}$ )

	$\text{LaVO}_4$			$\text{SmVO}_4$			$\text{GdVO}_4$		
	La	V	O	Sm	V	O	Gd	V	O
Q	6,8894	9,6725	5,0185	7,2667	9,6612	4,9698	7,8090	10,4946	4,84225
s	1,8146	2,0134	1,5596	1,9093	2,0144	1,5716	1,9611	2,0146	1,5575
p	4,7222	5,7012	3,4422	5,1029	5,7025	3,3809	5,3827	5,7030	3,2657
d	0,2322	1,9298	-	0,1944	1,2917	-	0,2924	1,8920	-

Таблиця 3

Магнітні моменти ( $M$ ,  $\mu_B$ ) структурних компонентів оксиду  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd}$ ), сформовані їхніми валентними електронами

	$\text{LaVO}_4$	$\text{SmVO}_4$	$\text{GdVO}_4$
Елементарна комірка	0,00092	2,01277	-0,00003
Ln	0,00000	0,00695	0,00036
V	-0,00010	-0,0905	-0,00085
O	0,00004	0,23046	0,00039
Міжсферна область	0,00086	0,33486	-0,00074

електронами, у сполуках  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) виявляється практично нульовими. Основну участь у формуванні магнітного моменту в сполуці  $\text{SmVO}_4$  беруть участь глибокі f-стани самарію, а також стани атомів ванадію й кисню. Причому, у валентній смузі

найбільший вплив мають 2p-стани кисню. Наявність магнітного моменту на атомах сполуки  $\text{SmVO}_4$  підтверджує раніше відзначену поляризацію атомів цієї сполуки.

- [1] Н.И.Лазукова, В.А.Губанов, М.П.Буцман и др. // *Журнал структурной химии*, **21**(3), с. 41 (1980).
- [2] F.W.Kutzler, D.E.Ellis, D.J.Lam et al // *Phys. Rev. B*, **29** 1008 (1984).
- [3] М.В.Рыжков, М.Я.Ходонос, И.А.Губанов // *Неорганические материалы*, **24**, 1530 (1988).
- [4] М.В.Рыжков, М.Я.Ходонос, И.А.Губанов и др. // *Неорганические материалы*, **22**, 126 (1986).
- [5] В.С.Chakoumakos, М.М.Abraham, L.A.Boatner // *J. Solid State Chem.*, **109**, 197 (1994).
- [6] D. Singh *Plane waves, pseudopotentials and LAPW method*, Kluwer Academic, (1994).
- [7] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof // *Phys.Rev.Let.* **77**, 3865 (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, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

G.V. Korencova<sup>1</sup>, O.M. Scherbatiy<sup>2</sup>, O.H. Tadeush<sup>1</sup>, S.A. Nedilko<sup>3</sup>  
A.Y. Senkevich<sup>2</sup>, V.M. Uvarov<sup>2</sup>

### Electronic Structure of Oxides $\text{LnVO}_4$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )

<sup>1</sup>*Pivdennooucrainskiy state pedagogical university the named by K.D.Ushinscogo  
Staroportofrancivsca Sts, 26, 65091, Odessa, E-mail: [allforme@eurocom.od.ua](mailto:allforme@eurocom.od.ua)*

<sup>2</sup>*Physics of metal institute name by G.V.Courdyomova NAS of Ukraine, bouly. Acad. Vernadscogo, 36, 03680, Kiev,  
<sup>3</sup>Kiev National University named by T.Shevchenco of, Volodimirsca Str., 62a, 01033, Kiev,*

Electronic structure of the  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) ortovanadates 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 oxides  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) has been receipt.

**Key words:** electronic structure, vanadate, X-ray spectras, LAPW- calculations.