

# ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ ОКСИДІВ $NdVO_3$ І $HoVO_3$ : РЕНТГЕНОЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ І ЗОННИЙ РОЗРАХУНОК

В.М. УВАРОВ, М.В. УВАРОВ, М.П. МЕЛЬНИК

УДК 537.531, 535.3  
©2011Інститут металофізики ім. Курдюмова НАН України  
(Бульв. Академіка Вернадського, 36, ГСП, Київ 03680; e-mail: max\_melnik@imp.kiev.ua)

За допомогою методів рентгеноелектронної спектроскопії та з використанням квантово-механічних розрахунків електронної структури проведено комплексне дослідження електронної структури та магнітних властивостей оксидів  $NdVO_3$  та  $HoVO_3$ . Отримано дані про розподіл повних та парціальних електронних станів у валентній зоні та смугі провідності, зарядових та спінових станів атомів, механізм формування хімічних зв'язків та забороненої щільності в енергетичному спектрі оксидів  $LnVO_3$  ( $Ln = Nd, Ho$ ).

властивостей таких ванадитів згадується власна провідність [1], але чітких ні експериментальних, ні теоретичних даних для стехіометричних оксидів щодо цього не наведено. Зазначимо також, що в цілому електронна будова ванадитів  $LnVO_3$  ( $Ln = La - Lu$ ) ще недостатньо вивчена, а саме: все ще існують протиріччя, щодо єдиної картини розподілу повних та парціальних електронних станів у валентній зоні та смугі провідності, зарядових та спінових станів атомів у складі сполук РЗЕ з 3d-металами, механізму формування хімічних зв'язків та розподілу магнітних моментів [2–6]. Тому дослідження електронної будови згаданих ванадитів могли би пролити світло на механізми формування багатьох їх властивостей.

## 1. Вступ

Матеріали на основі складних оксидів елементів з незаповненими  $d$ - і  $f$ -електронними оболонками знаходять широке застосування у різних областях науки і техніки завдяки цінному поєднанню в них електричних, магнітних, оптичних, сегнетоелектричних та інших корисних властивостей. Їх специфіка значно залежить від ступеня заповнення незаповнених електронних оболонок, довжини їх орбіталей, характеру участі електронів у хімічних міжатомних зв'язках.

Варіації цих параметрів приводить до трансформації типу провідності оксидів. Завдяки цьому в такому ряду присутні сполуки, які володіють характеристиками як ізоляторів і напівпровідників, так і провідних матеріалів. Завдяки цьому, велику популярність отримали оксиди ванадію з властивим їм унікальним фазовим переходом напівпровідник–метал. Серед них дуже цікавими є оксиди з загальною формулою  $LnVO_3$  ( $Ln = La - Lu$ ) і похідні від них лантанозамісні тверді розчини.

У широкому температурному інтервалі згадані ванадити демонструють напівпровідникову залежність електроопору з порівняно невеликими значеннями (близько декількох десятків електронвольт) енергії активації провідності. Найчастіше ця провідність має домішковий характер, що пояснюється [1] утворенням вакансій у катіонній підгратці оксидів  $LnVO_3$ . Серед можливих механізмів здійснення провідних

У даній роботі за допомогою методів рентгеноелектронної спектроскопії та з використанням квантово-механічних розрахунків електронної структури досліджено оксиди  $LnVO_3$  ( $Ln = Nd, Ho$ ). Основну увагу при цьому приділено будові субвалентних, валентних та вакантних станів ванадитів, характеру їхньої гібридизації, зарядовим і спіновим характеристикам атомів, механізмам утворення хімічних міжатомних зв'язків.

## 2. Методика досліджень

Кристалічні ґратки ванадитів  $LnVO_3$  ( $Ln = Nd, Ho$ ) відносяться до орторомбічної сингонії і характеризуються просторовою групою  $Pnma$  (№ 62), а їх фрагмент зображено на рис. 1.

Для дослідження електронної будови згаданих оксидів застосовано комплексний підхід, в основі якого використано рентгеноелектронні спектри та результати зонних розрахунків за допомогою лінійного методу приєднаних плоских хвиль (ЛППВ) [7] із градієнтною апроксимацією електронної густини (GGA-generalized gradient approximation) [8] із застосуванням програмного коду Wien2k [9]. Для розрахунку повної і парціальної густини станів, дисперсійних залежностей  $E(k)$  оксидів використано спін-

поляризований варіант ЛППВ-методу [9], що враховує спин-орбітальні взаємодії на всіх атомах ванадитів і кореляції  $Ln4f$ - і  $V3d$ -електронів у формалізмі  $LDA+U$  [10].

У ролі необхідних для розрахунків вихідних структурних даних використано сталі орторомбічної комірки і координати нееквівалентних атомів у ділянках відповідних ребер комірки:

– для  $HoVO_3$   $a = 5,614 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,626 \text{ \AA}$  і  $c = 5,303 \text{ \AA}$ ;  $Ho$  (0,574; 0,25; 0,021),  $V$  (0,0; 0,0; 0,0),  $O_1$  (-0,03; 0,25; -0,104),  $O_2$  (0,302; 0,051; 0,182) [11] і

– для  $NdVO_3$   $a = 5,461 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,580 \text{ \AA}$  і  $c = 7,762 \text{ \AA}$ ;  $Nd$  (0,987; 0,052; 0,25),  $V$  (0,5; 0,0; 0,0),  $O_1$  (0,085; 0,479; 0,25),  $O_2$  (0,702; 0,296; 0,048) [12].

Радіуси неперетинаючих МТ (muffin-tin) сфер для окремих сполук вибирали з урахуванням мінімізації розмірів міжсферної області. Таким чином, радіуси МТ сфер для  $Ln$  становили  $2,2 \text{ \AA}$ , для  $V$  –  $1,87 \text{ \AA}$  та для атомів кисню ( $O_1$  і  $O_2$ ) –  $1,75 \text{ \AA}$ . У розрахунках густини станів використовували 75 точок у непривідній частині зони Бріллюена сполук  $LnVO_3$ . Для апроксимації хвильових функцій  $Ln4f$ -,  $V3d$ - та  $O_{1,2}2p$ -електронів використано APW+lo-базиси, для хвильових функцій решти валентних електронів – базиси LAPW. Добуток радіуса мінімальної МТ-сфери ( $R_{MT}$ ) та максимального значення хвильового вектора плоских хвиль ( $K_{max}$ ) вибрано рівним шести, а максимальні значення квантового числа для парціальних хвиль всередині сфер  $l = 10$  та  $l = 4$  в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів. Найкращої відповідності результатів квантово-механічних розрахунків з експериментом (див. нижче) досягнуто при виборі параметра  $U_{eff.} = 0,580 \text{ Ry}$  та  $U_{eff.} = 0,2212 \text{ Ry}$  відповідно для атомів гольмію та ванадію в оксиді  $HoVO_3$ . Для атомів неодиму та ванадію у сполуці  $NdVO_3$   $U_{eff.} = 0,085 \text{ Ry}$  та  $U_{eff.} = 0,3075 \text{ Ry}$  відповідно ( $U_{eff.} = U - J$ , де  $U$  та  $J$  – кулонівський та обмінний параметри відповідно).

Рентгеноелектронні спектри валентних електронів ванадитів  $LnVO_3$  ( $Ln = Nd, Ho$ ) отримано на спектрометрі “Kratos” з алюмінієвим анодом. Відтворюваність результатів вимірів енергій зв’язку електронів у атомах становила  $\sim 0,2 \text{ eV}$ .

### 3. Обговорення результатів

На рис. 2 наведено рентгеноелектронні спектри валентних електронів ванадитів  $LnVO_3$  ( $Ln = Nd, Ho$ ) та криві їх густин, отримані в результаті розрахунку. Збіг останніх з експериментально отриманими спектрами відбувся по компонентах “ $A'$ ” та “ $A$ ” у випад-

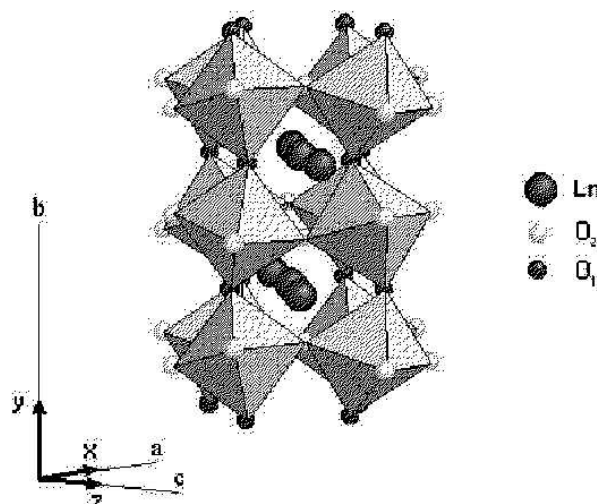


Рис. 1. Фрагмент кристалічної ґратки сполуки  $LnVO_3$  ( $Ln = Nd, Ho$ ). Літерами  $a, b, c$  позначено кристаліграфічні осі, а вектори  $X, Y, Z$  вказують на орієнтацію глобальної (зображено на рисунку) і локальних (атомних) прямокутних систем координат. Атоми ванадію знаходяться в кисневих октаедрах

ку оксиду гольмію, та “ $p$ ” і “ $p'$ ” для сполуки з ніодимом. Рентгеноелектронні спектри при цьому виявилися зміщеними на  $2,90 \text{ eV}$  та  $3,38 \text{ eV}$  у бік менших значень енергій зв’язку електронів для оксидів гольмію і неодиму відповідно. Завищені значення енергій зв’язку валентних електронів у порівнянні з розрахунковими пов’язані, очевидно, з електронними вакансіями в кінцевих (збуджених) станах, відповідних PEC.

У цілому спостерігається чітка відповідність у положенні основних піків у спектрах та повній густині електронних станів. Виключенням є деякі малоінтенсивні компоненти в PEC – відповідні їм особливості у повній густині електронних станів відсутні. Їхнє походження, можливо, пов’язано з поверхневими забрудненнями досліджуваних оксидів або зумовлено багатоелектронними ефектами, які не повністю враховано при розрахунках.

Відзначена обставина, по-перше, дозволяє з високою ступінню надійності проінтерпретувати основні особливості в рентгеноелектронних спектрах та, по-друге, свідчить про непогану якість виконаних розрахунків.

Як видно, найбільш глибокі компоненти в повній густині станів з енергіями, близькими до значення  $38 \text{ eV}$ , відображають стани атомів ванадію. Тут же розташовуються піки, що відповідають станам атомів неодиму. У рентгеноелектронному спектрі неодимів-

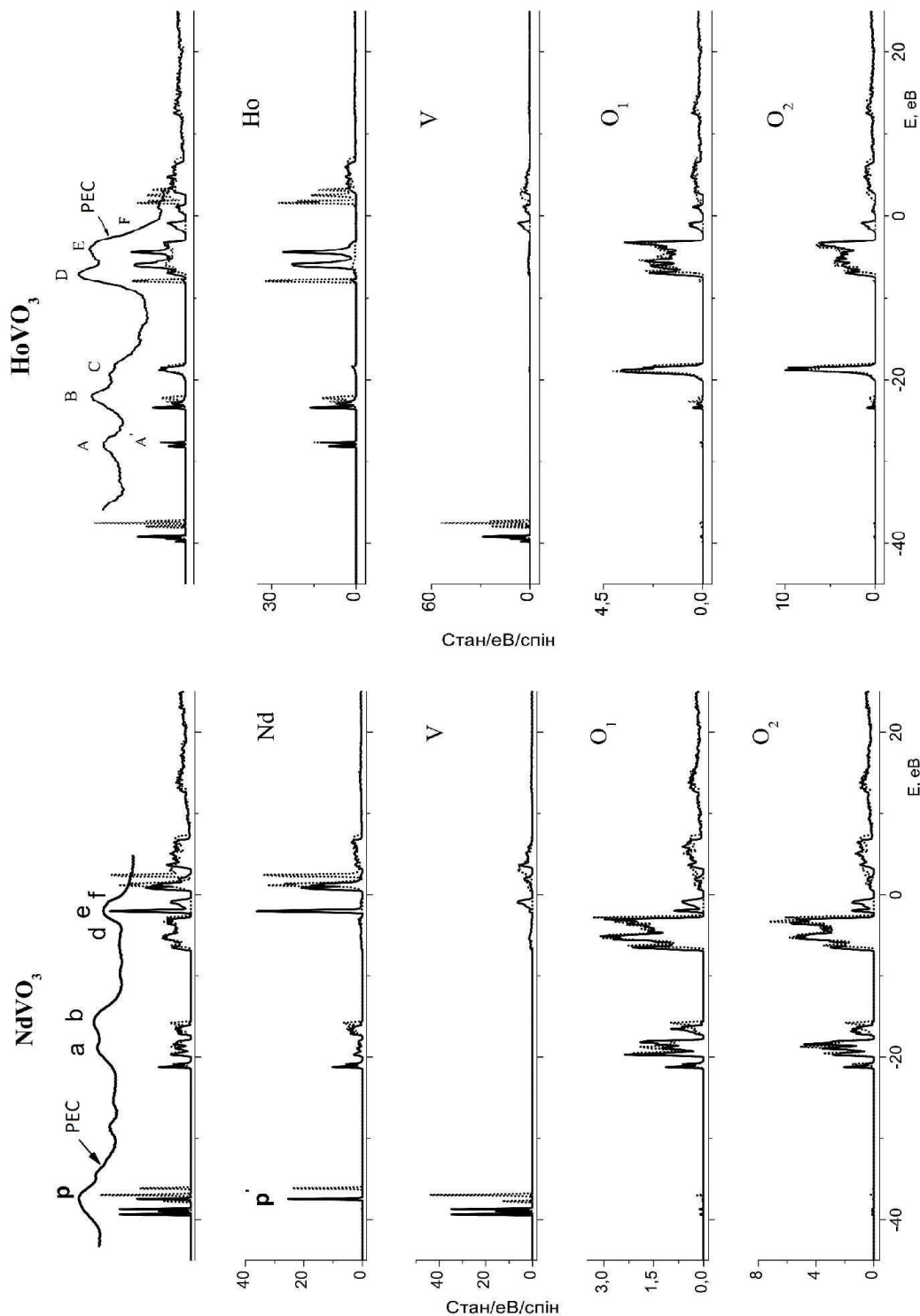


Рис. 2. Рентгеноелектронний спектр (ПЕС), повні електронні густини (верхня панель) і повні атомні електронні густини ванадів гольмію і неодиму. Тут і на рис. 2 і 3: (—) – електронна густина зі спіном вгору, (···) – зі спіном вниз. Нуль шкали енергії відповідає розрахованому положенню хімічного потенціалу

місткого оксиду вони формують пік “*p*”. Компонентам рентгеноелектронного спектра “*A*” (–28,06 eV) і “*B*” (–22,04 eV) оксиду  $\text{HoVO}_3$  відповідають особливості, що являють практично “чисті” стани атомів гольмію. Вони ж дають основний внесок у формування компонентів максимальної інтенсивності “*D*” (–7,16 eV) та “*E*” (–4,06 eV). У свою чергу, особливість “*C*” (–18,80 eV) в експериментальному спектрі значно пов’язана зі станами атомів кисню. Вони ж, але вже гібридизовані зі станами атомів ванадію, проявляються у незначному піку інтенсивності “*F*” (–1,10 eV) у спектрі, що розглядається. При переході до оксиду, який містить неодим, рентгеноелектронний спектр валентних електронів помітно змінюється: спостерігається трансформація трипікової структури “*A*”, “*B*”, “*C*” у двопікову “*a*” (–18,82 eV), “*b*” (–15,72 eV). З рис. 2 видно, що ця трансформація зумовлена гібридизацією станів атомів неодиму та кисню. Атом кисню вносить значний внесок у формування інтенсивності компоненти “*d*” (–6,22 eV) та прилеглому яскраво вираженому піку “*e*” (–2,02 eV), зумовленому, у свою чергу, станами атомів ніодима. Природа малоенергетичного плеча “*f*” (–1,02 eV) у спектрі  $\text{NdVO}_3$  фактично залишається такою самою, як і у гольмієвій сполуці.

Результати розрахунків показали, що дані сполуки мають незначну гібридизацію валентних станів атомів рідкоземельних елементів (РЗЕ) зі станами інших атомів. Ця обставина може свідчити про ослаблення ковалентних взаємодій РЗЕ-атомів та атомів оточення та, як наслідок, про можливість утворення вакансій у катіонній підґратці гольмію та неодиму в досліджуваних ванадатах [1]. При цьому спостерігається підвищення поляризація станів атомів металів.

Результати, наведені на рис. 3 і 4, уточнюють інтерпретацію розглянутих вище даних. Видно, що найглибші компоненти є нічим іншим як проявом  $Vp$ -станів, генетично зв’язаних із квазіостівними  $V3p_{1/2^-}$ ,  $V3p_{3/2^-}$  і (у випадку з’єднання з неодимом)  $\text{Nd}5s$ -атомними рівнями. Аналогічно цим двом групам піків у густині електронів, розташованих в області локалізації компонентів “*A*” і “*B*” у РЕС  $\text{HoVO}_3$ , можна співвіднести квазіостівні  $\text{Ho}5p_{1/2^-}$  і  $\text{Ho}5p_{3/2^-}$ -стани, надзвичайно слабо гібридизовані з  $\text{O}2s$ -станами. Останні формують пік, що відповідає компоненті “*C*” у рентгеноелектронному спектрі. Щодо оксиду з неодимом, компоненти “*a*” і “*b*” у РЕС відображають гібридизовані  $\text{Nd}5p_{1/2^-}$ ,  $\text{Nd}5p_{3/2^-}$  і  $\text{O}2s$ -стани. Ріст ступеня гібридизації зазначених станів при зміні гольмію на неодим пов’язаний, очевидно, з енергетичним зближенням квазіостівних  $\text{Ln}5p_{1/2^-}$ ,  $\text{Ln}5p_{3/2^-}$  і  $\text{O}2s$ -рівнів [13]. В області локалізації основних максимумів

(“*D*”, “*E*” і “*e*”) рентгеноелектронних спектрів домінують остівні  $4f_{5/2^-}$ ,  $4f_{7/2^-}$ -стани атомів лантаноїдів. Значна густина та досить великі значення перерізу іонізації [14] забезпечують високу інтенсивність компонентів в експериментально отриманих спектрах. Як видно з обговорюваних рисунків, значний внесок у цю енергетичну область вносять також валентні  $\text{O}2p$ -стани, тоді як внесок *s*- і *d*-станів атомів металів виявляється в цілому незначним.

Цікавим є детальний розгляд картини розподілу станів атомів ванадію та кисню, що привносять найбільші внески у стани стелі валентної зони. На рис. 5 наведено криві розподілу електронної густини окремих гармонік  $V3d$ - і  $\text{O}2p$ -станів. Видно, що в спектрі валентних станів присутні дві групи компонентів, розділених забороненою зоною: одна центрована поблизу значення енергії –5,0 eV, а друга поблизу –1,0 eV. Остання, у свою чергу, відділена забороненою щільною від станів смуги провідності. Звертає на себе увагу енергетична сепарація внесків атомних станів по згаданим підсмугом. У першій з них більшість  $\text{O}2p$ -станів і тільки ~26,0% від їхніх внесків становить  $V3d$ -зарядова густина. Приблизно 55,0% від загального заряду  $V3d$ -оболонки зосереджено на хімічних зв’язках, описуваних гармоніками, що формують другу підсмугу. Тут внесок  $\text{O}2p$ -електронної густини на тлі загального заряду  $\text{O}2p$ -оболонки невеликий, ~2,8%, і в середньому становить 8,7% від заряду в  $V3d$ -оболонки.

Таким чином, пригранична зі смугою провідності валентна підсмуга має домінуючі внески  $V3d$ -станів. При переході до  $\text{HoVO}_3$  картина змінюється несуттєво: також присутня, зазначена вище, двосмугова структура в будові валентної зони та дотримується на якісному рівні сепарація внесків атомних станів.

На рис. 6 уточнено картину розподілу станів атомів кисню та ванадію поблизу нульових значень хімічного потенціалу  $\mu$ . Помітно, що валентні стани атомів ванадію, як загалом, і валентні стани атомів кисню сильно поляризовані та складаються з одного компонента зі спіном вгору електронної густини.

Незважаючи на відзначену слабо гібридизацію станів ванадію та атомів кисню, можна вказати на тип хімічних зв’язків між ними. Як видно (див. орієнтацію осей координат на рис. 1), мова може йти про утворення слабких ковалентних зв’язків  $\sigma$ -типу атомів кисню першого типу з атомами ванадію за допомогою комбінації  $\text{O}12py$ -,  $V3dx^2-y^2$ -орбіталей. Що стосується атомів кисню другого типу, то вони переважно утворюють  $\pi$ -зв’язки з атомами ванадію. Ці зв’язки організуються за участі пар орбіта-

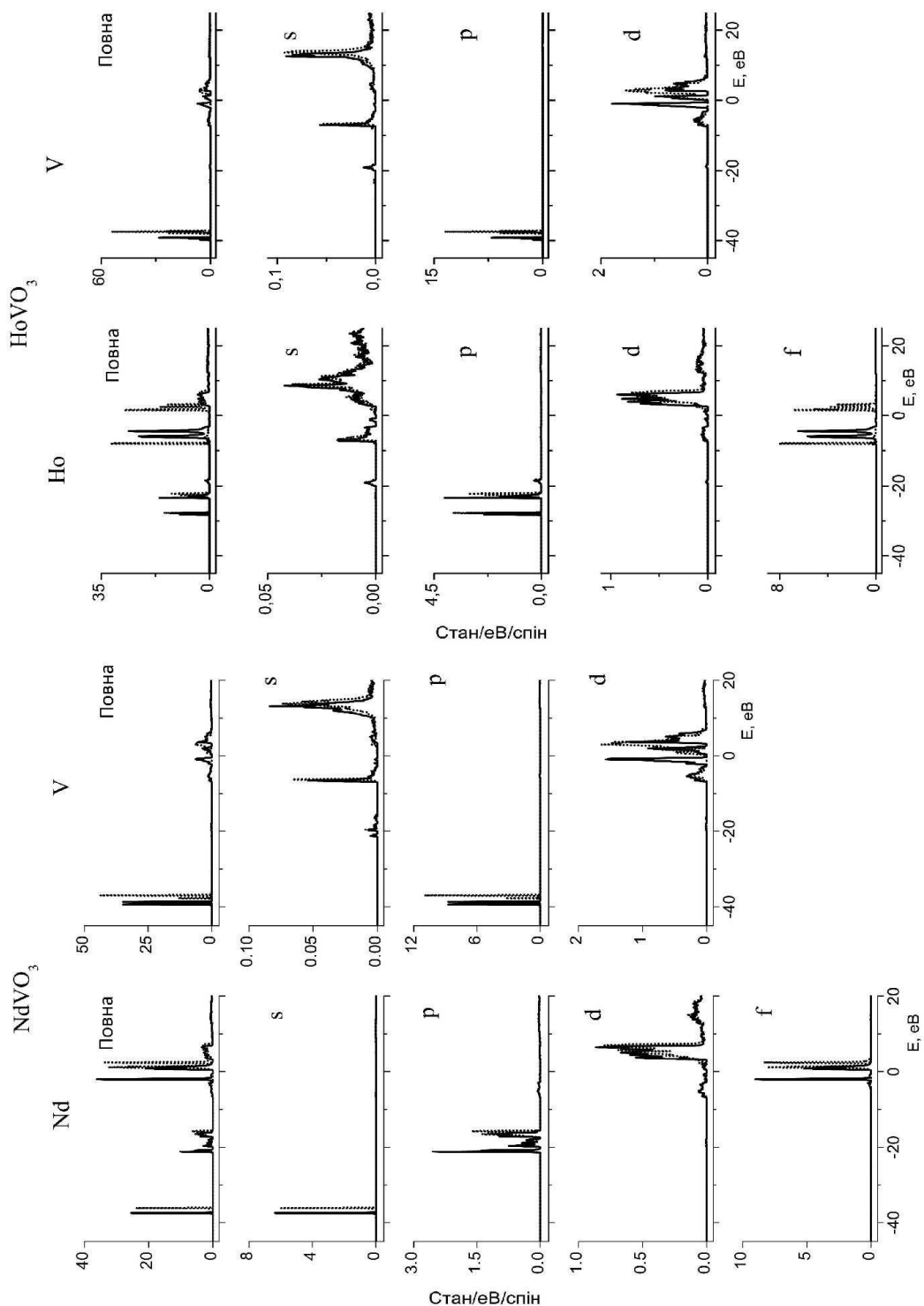


Рис. 3. Повні і парціальні електронні густини атомів гольмію, неодиму і ванадію в оксидах

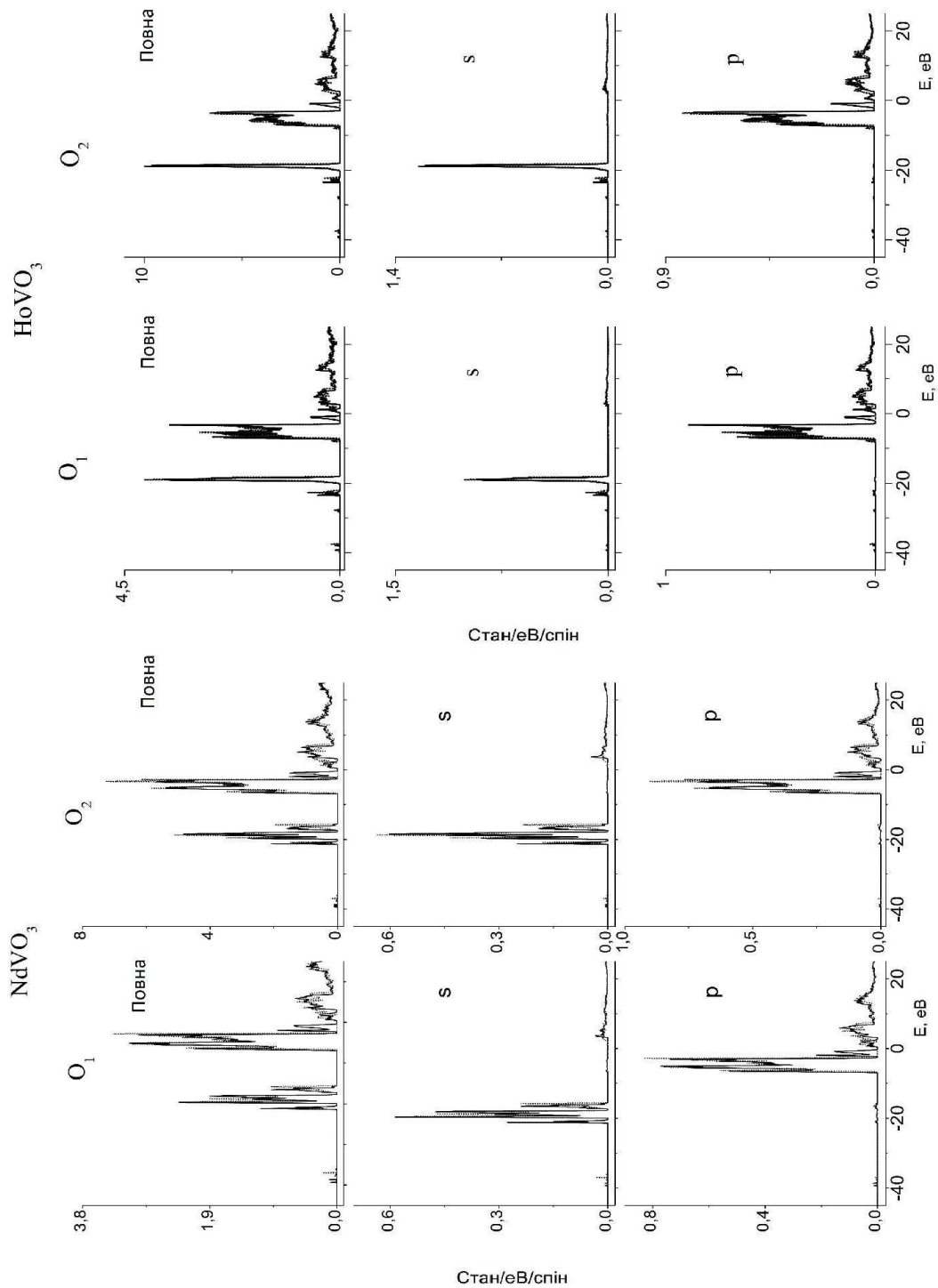


Рис. 4. Рентгеноелектронний спектр (РЕС), повні електронні густини (верхня панель) і повні атомні електронні густини ванадитів гольмію і неодиму. Тут і на рис. 2 і 3: (—) – електронна густина зі спіном вгору, (---) – зі спіном вниз. Нуль шкали енергії відповідає розрахованому положенню хімічного потенціалу

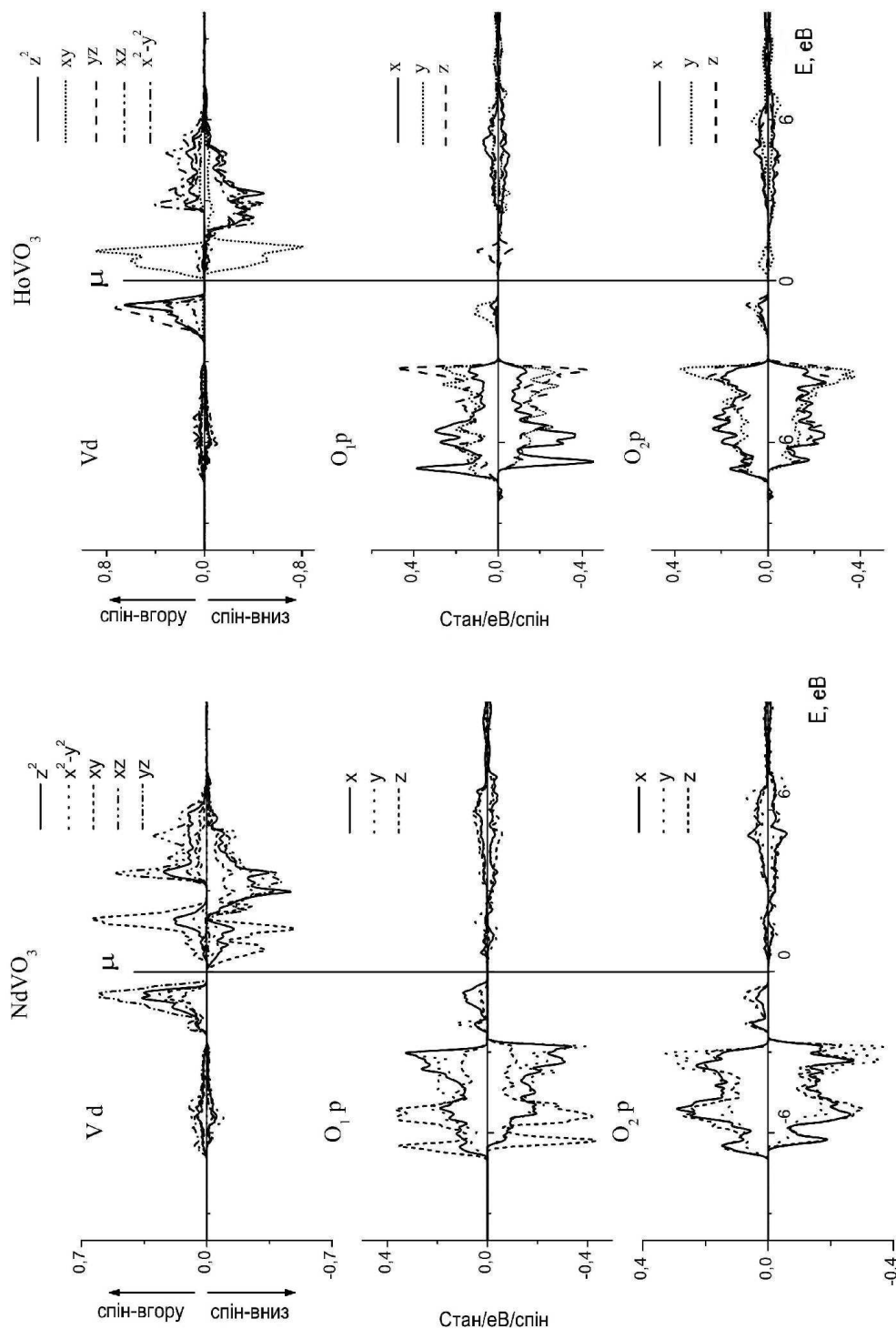
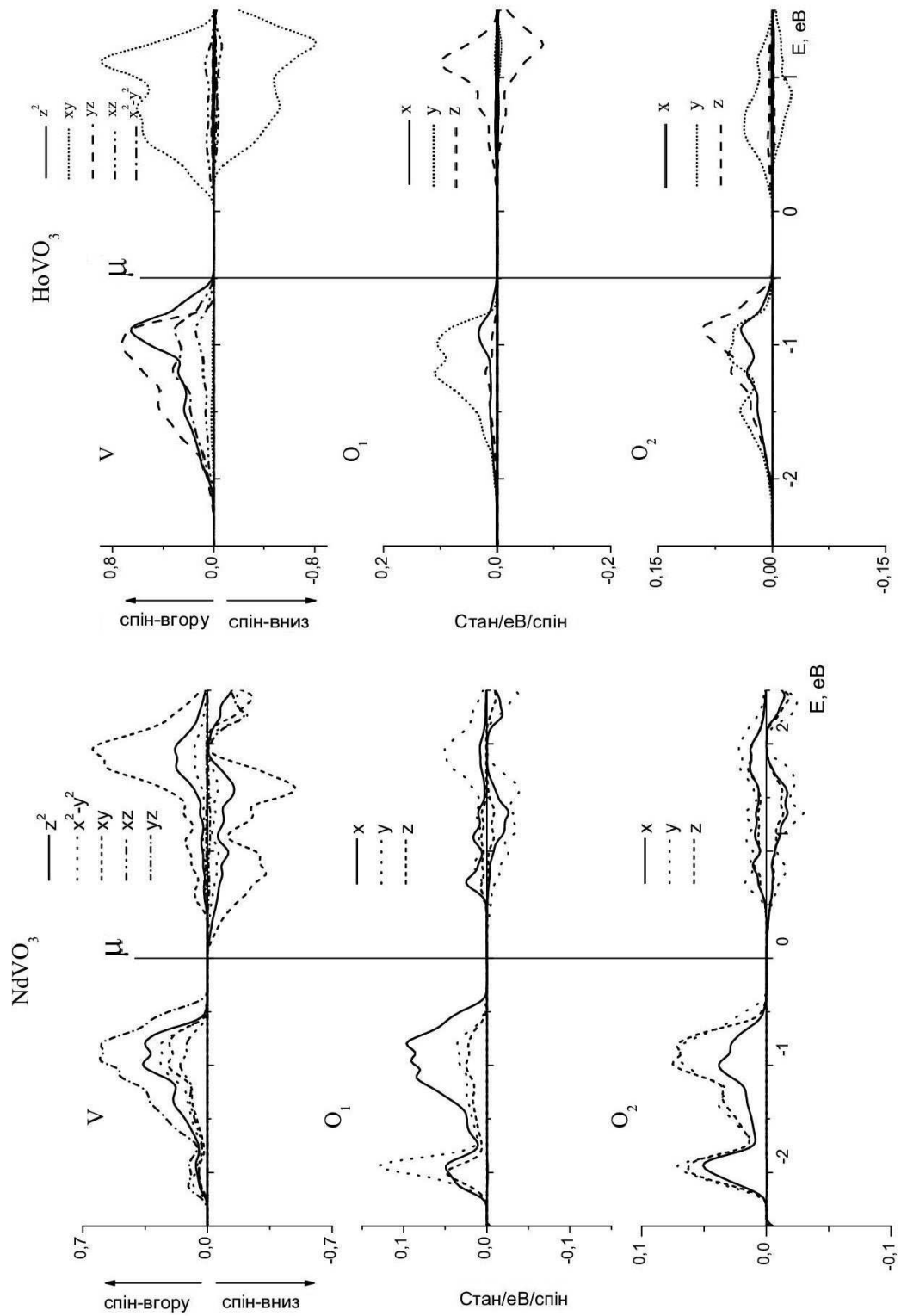


Рис. 5. Парціальні електронні густини атомів ванадію і кисню сполук  $\text{NdVO}_3$  і  $\text{HoVO}_3$ , розкладені на гармоніки  $dx^2-y^2$ ,  $dz^2$ ,  $dxu$ ,  $dxz$ ,  $duz$  і  $px$ ,  $py$ ,  $pz$  ( $Vs$ ,  $p$ -електронні густини через їхні малі значення не наведено). Вертикальну пряму тут і далі, відзначено літерою  $\mu$ , що відображає енергетичне положення хімічного потенціалу

Рис. 6. Будова валентної зони і зони провідності в околі забороненої щілини оксидів  $\text{LnVO}_3$



**Т а б л и ц я 1.** Повний заряд валентних електронів ( $Q$ ) і їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $\text{HoVO}_3$  для станів електронів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ )

Атом	Спін	$Q$	$s$	$p$	$d$	$f$	$px$	$py$	$pz$	$pz^2$	$px^2 - y^2$	$dxy$	$dxz$	$dyz$
Ho	$\uparrow$	10,87	1,00	2,77	0,21	6,89	0,81	0,80	0,80	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
	$\downarrow$	6,92	1,00	2,75	0,17	3,00	0,78	0,77	0,78	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04
V	$\uparrow$	5,89	1,03	2,95	1,91	0,01	0,03	0,03	0,02	0,51	0,45	0,09	0,21	0,65
	$\downarrow$	4,38	1,02	2,94	0,41	0,01	0,03	0,03	0,02	0,06	0,12	0,07	0,11	0,05
$O_1$	$\uparrow$	2,83	0,84	1,98	0,01	0,00	0,68	0,65	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\downarrow$	2,80	0,84	1,95	0,01	0,00	0,65	0,65	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$O_2$	$\uparrow$	2,84	0,84	1,98	0,01	0,00	0,66	0,66	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\downarrow$	2,80	0,84	1,95	0,01	0,00	0,65	0,65	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Т а б л и ц я 2.** Повний заряд валентних електронів ( $Q$ ) і їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $\text{NdVO}_3$  для станів електронів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ )

Атом	Спін	$Q$	$s$	$p$	$d$	$f$	$px$	$py$	$pz$	$pz^2$	$px^2 - y^2$	$dxy$	$dxz$	$dyz$
Nd	$\uparrow$	6,60	0,95	2,53	0,17	2,95	0,50	0,50	0,50	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04
	$\downarrow$	3,68	0,94	2,51	0,14	0,09	0,43	0,43	0,43	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
V	$\uparrow$	5,88	1,03	2,94	1,90	0,01	0,03	0,03	0,03	0,37	0,37	0,24	0,26	0,67
	$\downarrow$	4,39	1,02	2,94	0,42	0,01	0,03	0,03	0,02	0,07	0,11	0,06	0,12	0,05
$O_1$	$\uparrow$	2,84	0,84	1,99	0,01	0,00	0,68	0,65	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\downarrow$	2,79	0,84	1,94	0,01	0,00	0,65	0,64	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$O_2$	$\uparrow$	2,84	0,84	1,98	0,01	0,00	0,66	0,66	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	$\downarrow$	2,78	0,84	1,93	0,01	0,00	0,65	0,64	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

лей  $O_2 2py$ -,  $V 3dx^2-y^2$ ;  $O_2 2py$ -,  $V 3dyz$ ;  $O_2 2px$ -,  $V 3dxz$ ;  $O_2 2pz$ -,  $V 3dz^2$ . У спектрі станів смуги провідності присутня, як видно з обговорюваного рисунка, компонента обох напрямків спіну.

Неважко бачити те, що заборонена щілина, яка відокремлює електронні стани валентної зони та зони провідності, має переважно  $V 3dz^2$ -  $V 3dxy$ -характер у випадку ванадита гольмію і  $V 3dyz$ -  $V 3dxy$ -характер для сполуки з неодимом. Як показує детальний аналіз розрахунків, заборонена щілина виникає тільки при врахуванні в  $LDA+U$ -наближенні додаткових кореляцій електронів  $Ho 4f$ -,  $V 3d$ -оболонок. Мінімальна оптична щілина розташовується при цьому в точці  $\Gamma$  зони Брілюена для досліджуваних ванадитів і становить 0,67 еВ для  $\text{HoVO}_3$  та 0,50 еВ для  $\text{NdVO}_3$ . Згідно з експериментальними даними [1], ширини заборонених щілин для  $\text{HoVO}_3$  і  $\text{NdVO}_3$  становлять 0,66 і 0,5 еВ відповідно. Так, спостерігається практичний збіг цих значень з величинами заборонених щілин, отриманих у результаті розрахунку.

Обговоримо питання формування магнітних моментів і зарядових станів атомів у досліджуваних оксидах.

Розрахунки показали, що повний магнітний момент елементарної комірки досліджуваних оксидів, в яку входить по 4 атоми гольмію, ванадію, атомів ки-

сно першого типу та 8 атомів кисню другого типу, становить 24,0 і 19,2 магнетона Бора ( $\mu_B$ ) для  $\text{HoVO}_3$  і  $\text{NdVO}_3$  відповідно. Розподіл магнітних моментів у МТ-сферах атомів виявився таким: Ho – 3,98  $\mu_B$ , V – 1,53  $\mu_B$ ,  $O_1$  – 0,002  $\mu_B$ ,  $O_2$  – 0,02  $\mu_B$  для гольмійвмісткого оксиду і Nd – 2,92  $\mu_B$ , V – 1,49  $\mu_B$ ,  $O_1$  – 0,05  $\mu_B$ ,  $O_2$  – 0,05  $\mu_B$  для неодимвмісткого оксиду. Частина магнітного моменту локалізована в області міжсфер – на ній отримано 1,80  $\mu_B$  і 1,63  $\mu_B$  для Ho і Nd відповідно.

Походження моментів у МТ-сферах і зарядових густин на атомах можна зрозуміти, проаналізувавши дані, наведені в табл. 1.

З них випливає, що, як і очікувалося, переважний внесок у формування магнітного моменту в  $\text{HoVO}_3$  на атомах гольмію вносять його  $4f$ -електрони. Дуже слабка роль у цьому  $Ho d$ -електронів, і вона зовсім знехтувана для його електронів  $s$ - і  $p$ -симетрії. Походження магнітного моменту на атомах ванадію забезпечується його поляризованими  $d$ -електронами. Ролі електронів окремих орбіталей при цьому виявляються нееквівалентними: магнітний момент на атомах ванадію в основному забезпечується сильною поляризацією  $3dyz$ - і  $3dz^2$ - станів, у меншій мірі – поляризацією  $3dx^2-y^2$ - і  $3dxz$ - орбіталей, а  $V 3dxy$ - електрони практично і зовсім залишаються інертними до проце-

су утворення магнітного моменту. Для атомів кисню електронні стани з різноорієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що і приводить практично до нульових магнітних моментів на них.

Щодо NdVO<sub>3</sub>, то якісно картина розподілу магнітних моментів окремих атомів залишається такою ж, як для HoVO<sub>3</sub> за деякими кількісними відмінностями (табл. 2).

Помітно з обговорюваних таблиць переходів від ванадита гольмію до ванадита неодиму, що практично не змінюється зарядовий стан атомів ванадію і кисню. Деякі відмінності спостерігаються хіба що в заселеностях окремих *d*-гармонік атомів ванадію.

#### 4. Висновки

У ванадатах  $L_nVO_3$  ( $L_n = Nd, Ho$ ) валентні електронні стани атомів металів поляризовані і слабо гібридизовані як між собою, так і зі станами атомів кисню. У верхній межі валентної зони локалізовані сильно поляризовані  $V3d$ - і  $O2p$ - стани, що переважно відображають слабкі ковалентні хімічні  $\pi$ -зв'язки атомів ванадію та кисню, розташованих поблизу площин паралельних кристалографічній площині *a*, *c*.

Мінімальна оптична щільність досліджуваних оксидів розташовується в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена, має кореляційну природу і домінуючий  $V3d$ -характер.

Магнітні моменти в МТ-сферах атомів лантаніду ( $Nd$  і  $Ho$ ) і ванадію зумовлені, відповідно, поляризацією електронів  $4f$ - і  $3d$ -оболонки.

1. Г.В. Базуев, Г.П. Швейкин, *Сложные оксиды элементов с достраивающимися d- и f-оболочками* (Наука, Москва, 1985).
2. J. van Elp, *Ph.D. thesis* (University of Groningen, 1991).
3. A.W. Webb, K.H. Kim, and C. Bouldin, *Solid State Commun.* **79**, 507 (1991).
4. G.R. Rao, M.S. Hedge, D.D. Sarma, and C.N.R. Rao, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 2147 (1989).
5. J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre, and J.B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
6. F. Mehran, T.R. Mcguire, J.F. Bringley, and B.A. Scott, *Phys. Rev. B* **43**, 11411 (1992).
7. D.J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method* (Kluwer Academic, Boston, 1994).
8. J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
9. P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen *et al.*, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program*

*for Calculating Crystal Properties* (Techn. Univ. Wien, Austria, 2001).

10. M.T. Czyzyk and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
11. A. Bombik, B. Lesniewska, and A. Oles, *Phys. Status Solidi A* **50**, 17 (1978).
12. В.Г. Зубков, И.Ф. Бергер, З.М. Песина, Г.В. Базуев, Г.П. Свейкин, *ДАН СССР* **288**, 881 (1986).
13. М.А. Блохин, И.Г. Швейцер, *Рентгеноспектральный справочник* (Наука, Москва, 1982).
14. J.H. Scefled, *J. Electron. Spectros. Rel. Phenom.* No. 8, 129 (1976).

Одержано 16.03.11

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОКСИДОВ NdVO<sub>3</sub> И HoVO<sub>3</sub>: РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЗОННЫЙ РАСЧЁТ

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

#### Резюме

С помощью методов рентгеноэлектронной спектроскопии и с использованием квантово-механических расчётов электронной структуры было проведено комплексное исследование электронной структуры и магнитных свойств оксидов NdVO<sub>3</sub> и HoVO<sub>3</sub>. Получены данные о распределении полных и частичных электронных состояний в валентной зоне и полосе проводимости, зарядовых и спиновых состояний атомов, механизмов формирования химических связей и запрещённой щели в энергетическом спектре оксидов  $L_nVO_3$  ( $L_n = Nd, Ho$ ).

#### RESEARCH OF ELECTRONIC STRUCTURE IN NdVO<sub>3</sub> AND HoVO<sub>3</sub> OXIDES: X-RAY ELECTRON SPECTRUM AND AB INITIO CALCULATION OF BAND STRUCTURE

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

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(36, Academician Vernadskyi Blvd., Kyiv 03680, Ukraine;  
e-mail: max\_melnik@imp.kiev.ua)

#### Summary

Complex researches of the electron structure and magnetic properties of NdVO<sub>3</sub> and HoVO<sub>3</sub> oxides have been carried out with the use of the X-ray electron spectroscopy and *ab initio* numerical calculations. Data have been obtained concerning the distributions of total and partial electron densities of states in the valence and conduction bands, the charge and spin states of atoms, the mechanism of chemical bond formation, and the band gap in the energy spectra of the oxides under consideration.