

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В. КУРДЮМОВА

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

МЕЛЬНИК МАКСИМ ПЕТРОВИЧ

УДК 53.072; 535.33; 535.34; 537.311; 537.322; 539.21: 541.5; 548.31

ДИСЕРТАЦІЯ

**Електронна структура перовськітоподібних оксидів  
ванадію і нікелю з рідкоземельними елементами**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

М.П. Мельник

Науковий керівник: Уваров Віктор Миколайович, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор

Київ 2025

## АНОТАЦІЯ

Мельник М.П. Електронна структура перовськітоподібних оксидів ванадію і нікелю з рідкоземельними елементами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, 2025.

В дійсній дисертаційній роботі з використанням квантово-механічних розрахунків (програмний код Wien2k.), рентгеноелектронної та рентгенівської емісійної спектроскопії розроблена комплексна методологія для дослідження електронної структури оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ;  $Me = V, Ni$ ).

Отримано інформацію про будову валентних зон і зон провідності, про роль субвалентних електронних станів при формуванні міжатомних хімічних зв'язків в досліджуваних оксидах. З'ясовані зарядові стани атомів, що входять до складу досліджуваних сполук, та досліджено вплив окремих електронних оболонок атомів на механізм зарядопереносу. Досліджена спінова поляризація електронних станів та розглянуті механізми утворення магнітних моментів окремих атомів і їх вклади в загальні магнітні моменти комірок, які відповідають формульним одиницям оксидів.

В даній роботі отримано наступні наукові результати, які свідчать про те, що у верхній частині валентної зони оксидів  $LnMeO_3$  розташовані стани, що відображають ковалентні хімічні зв'язки атомів  $3d$ - металів з атомами кисню в основному за рахунок  $Me3d$ - і  $O2p$ -електронів. Тут же розташовані локалізовані  $Ln4f$ -електрони ( $Ln \neq Y, La$ ). Дно валентної смуги оксидів  $LnMeO_3$  сформовано гібридизованими станами, що переважно відображають хімічні зв'язки квазіостівних  $5p_{3/2,1/2}$ -,  $4p_{3/2,1/2}$ - і  $2s$ - електронів рідкоземельних елементів, атомів ітрію і кисню відповідно. Парціальний склад зони провідності згаданих оксидів складається в основному з  $Lnd$ - і локалізованих  $Ln4f$ - вакантних станів ( $Ln \neq Y$ ); від атомів ванадію і нікелю у формуванні цієї смуги приймають участь  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - стани і мала доля  $p$ -станів атомів кисню.

Досліджені ванадити  $LnVO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ) являють собою ізолятори. Значення ширин заборонених зон мінімальних енергій ( $E_g$ ) у випадках розподілу електронних станів зі спінами вгору суттєво менші в порівнянні зі станами, які характеризуються протилежно направленою спіноюю орієнтацією. Величини ( $E_g$ ) зростають при збільшенні порядкового номеру рідкоземельного елементу в складі ванадитів. Заборонені зони для електронів зі спіном вгору мають переважно  $Vd-Vd$  характер, тоді як ці зони для електронних станів зі спіном вниз переважно мають  $Op-Vd$  природу.

Заборонена зона в нікелатах  $LnNiO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ) присутня лише в енергетичному спектрі електронів зі спіном вниз, має  $p-d$  характер і в її утворенні беруть участь переважно валентні  $2p$ - стани атомів кисню і вакантні  $3d$ -орбіталі атомів нікелю. Підсистема електронів зі спіном вгору в згаданих нікелатах металізована що перетворює ці оксиди в типові напівметали (half metal) – матеріали, які можливо використовувати в пристроях спінтроники.

Зі збільшенням порядкового номеру рідкоземельного елементу в оксидах  $LnMeO_3$  спостерігається ріст зарядів лантаноїдів в основному за рахунок їх  $4f$  ( $Ln \neq Y, La$ )- електронів. Зарядові стани  $Me$ -атомів визначаються в основному заселеністю його валентних  $d$ - станів і практично залишаються незмінними при заміні на рідкоземельний елемент або ітрій. Постійними залишаються і заряди на атомах кисню для всіх оксидів  $LnMeO_3$ . Вони сформовані в основному кисневими  $p$ - електронами. Обмін атомами  $3d$ - металів в оксидах з фіксованим порядковим номером рідкоземельного елементу не призводить до змін в значеннях зарядових станів на атомах лантаноїдів і кисню.

Основний внесок в загальний магнітний момент комірок оксидів  $LnMeO_3$  і атомів лантаноїдів привносять його  $4f$  ( $Ln \neq Y, La$ )-стани. Виникнення магнітних моментів на атомах ванадію та нікелю пов'язано з їхніми  $3d$ -електронами і обумовлено спіноюю поляризацією відповідних станів. Ріст порядкового номеру рідкоземельного елементу в досліджуваних сполуках призводить до росту магнітного моменту в комірниці оксидів. Протилежна ситуація відбувається під час заміни  $3d$ -металу з ванадію на нікель при однаковому сорті рідкоземельного елементу. Зміна магнітного моменту на атомах  $3d$ - металу при варіації складу

атомів лантаноїду незначна. Для атомів кисню в оксидах  $LnMeO_3$  електронні стани з різно-орієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що і призводить практично до нульових магнітних моментів на них.

**Ключові слова:** ванадати, нікелати, рідкоземельні елементи, електронна структура, рентгеноелектронні спектри, рентгенівська емісійна спектроскопія, хімічні зв'язки, магнітні моменти, зарядові значення, ізолятори, напівметали (half metal).

### Список публікацій за темою дисертації

1. В.М. Уваров, М.В. Уваров, М.П. Мельник «Дослідження електронної будови оксидів  $NdVO_3$  і  $HoVO_3$ : рентгеноелектронні спектри і зонний розрахунок», Український Фізичний Журнал, т.56, №9, сс. 910-919 (2011)
2. В.М. Уваров, М.П. Мельник, М.В. Уваров, В.С. Михаленков, Т.Л.Сизова «Електронна структура оксидів  $GdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ): рентгеноелектронні, Рентгенові спектри та зонні розрахунки», Металофізика та новітні технології, т.35, № 2, сс. 279-294 (2013)
3. В.М. Уваров, М.П. Мельник, М.В. Уваров, М.В. Немошкаленко, С.А. Неділько «Електронна структура оксидів  $NdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) рентгеноелектронні спектри і зонні розрахунки», Металофізика та новітні технології, т.35, № 6, сс. 725-741 (2013)
4. М.П. Мельник, М.В. Уваров, В.М. Уваров «Дослідження електронної структури перовськітоподібних оксидів  $YMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ): рентгеноелектронні спектри та квантово-механічні розрахунки», Фізика і хімія твердого тіла, т. 14, №4, сс. 822-830 (2013)
5. В.Н. Уваров, М.П. Мельник, Н.В. Уваров, М.В. Немошкаленко «Дослідження електронної будови оксидів  $SmMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) за допомогою рентгеноелектронних спектрів і зонних розрахунків», Металофізика та новітні технології, т.36, № 11, сс. 1427-1442 (2014)
6. В.М. Уваров, М.П. Мельник, Ю.В. Кудрявцев, М.В. Уваров, Е.М. Руденко, М.В. Немошкаленко «Зонна структура нітриду Алюмінію та його твердих розчинів із Магнієм і Оксигеном», Металофізика та новітні технології, т.47, № 1, сс. 1-7 (2025)

## ABSTRACT

Melnyk M. P. Electronic structure of vanadium and nickel perovskite-like oxides with rare earths. Qualifying scientific paper printed as a manuscript.

Thesis for scientific degree of Sciences Candidate in Physic and Mathematics in specialty 01.04.07 – solid state physic, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, 2025.

A comprehensive methodology for studying the electronic structure of  $LnMeO_3$  oxides ( $Ln=Y, La, Nd, Sm, Gd$ ;  $Me=V, Ni$ ) was developed in the actual dissertation using ab initio calculations (program code Wien2k.), X-ray electron and X-ray emission spectroscopy.

Information was obtained about the structure of valence bands and conduction bands, about the role of subvalent electron states in the formation of interatomic chemical bonds for the investigated oxides. The charge states of the atoms that make up the studied compounds were clarified, and the influence of individual atoms electron shells on the charge transfer mechanism was investigated. The spin polarization of electron states was discovered and considered formation mechanisms of magnetic moments in individual atoms and their contribution to the total magnetic moments of the cell that correspond to oxide's formula units.

Obtained scientific results in this work indicate that in the upper part of  $LnMeO_3$  oxides valence band have states that reflect covalent chemical bonds of  $3d$ -metal atoms with oxygen atoms, which mostly belong to  $Me3d$ - and  $O2p$ -electrons. Localized  $Ln4f$  electrons ( $Ln \neq Y, La$ ) are also located in this band. The bottom of the valence band of  $LnMeO_3$  oxides is formed by hybridized states that mainly reflect the chemical bonds of quasi-stable  $5p_{3/2,1/2}$ -,  $4p_{3/2,1/2}$ - and  $2s$ - electrons of rare earth elements, yttrium and oxygen atoms, respectively. Partial composition the conduction zones of mentioned oxides consist of  $Lnd$ - and localized  $Ln4f$ - vacant states ( $Ln \neq Y$ ); from vanadium and nickel atoms,  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - states and a small proportion of  $p$ - states of oxygen atoms take part in the formation of this band too.

According to the result data vanadites  $LnVO_3$  ( $Ln=Y, La, Nd, Sm, Gd$ ) are insulators. The values of the minimum energies ( $E_g$ ) for the widths of the band gap in

electron states distribution with upward spins are significantly smaller compared to states characterized by the oppositely directed spin orientation. Values ( $E_g$ ) increase with increasing periodic number of rare earth elements in the composition of vanadites. The band gap for spin-up electrons are mostly presents  $Vd-Vd$ , while those bands for spin-down electron states are mostly formed  $Op-Vd$ .

The band gap in nickelates  $LnNiO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ) is present only in the energy spectrum of electrons with downward spin, it has a  $p-d$  character, and it's formed by valence  $2p$  states of oxygen atoms and vacant  $3d$  orbitals of nickel atoms. The subsystem of electrons with upward spin in the mentioned nickelates is metalized, which turns these oxides into typical half metals - materials that can be used in spintronics devices.

With an increase in the periodic number of the rare earth element in  $LnMeO_3$  oxides observed an increasing in lanthanide charges mainly due to their  $4f(Ln \neq Y, La)$ -electrons. The charge states of  $Me$ - atoms are determined by the population of its valence  $d$ - states and practically remain unchanged in a case of the same rare earth element or yttrium. The charges on oxygen atoms remain constant for all  $LnMeO_3$  oxides. They are formed mainly by oxygen  $p$ -electrons. The exchange of  $3d$ - metal atoms in oxides with a fixed periodic number of the rare earth element does not lead to changes in the values of charge states on lanthanide and oxygen atoms.

Its  $4f$  states make the main contribution to the total magnetic moment of the  $LnMeO_3$  cell and lanthanide ( $Ln \neq Y, La$ ) atoms. The emergence of magnetic moments on vanadium and nickel atoms is related to their  $3d$ -electrons and is caused by the spin polarization of the corresponding states. Increase of the rare earth periodic numbers in the studied compounds leads to an increasing magnetic moment in their cell. The opposite situation occurs when replacing the  $3d$ -metals from vanadium to nickel with the same type of rare earth element. The changes in the magnetic moment on the  $3d$ -metal atoms with the different variations of rare earth elements are insignificant. For oxygen atoms in  $LnMeO_3$  oxides, electron states with differently oriented spins are occupied approximately equally, which leads to practically zero magnetic moments on them.

**Key words:** vanadites, nickelates, rare earth elements, electronic structure, X-ray electron spectroscopy, X-ray emission spectroscopy, chemical bonds, magnetic moments, charge values, insulators, half metals.

### **List of publications relevant to the thesis**

1. V.M. Uvarov, M.V. Uvarov, M.P. Melnyk «*Investigation of the electronic structure of  $NdVO_3$  and  $HoVO_3$  oxides: X-ray electron spectra and ab initio calculation*», Ukrainian Journal of Physics, vol. 56, №. 9, pp. 910-919 (2011)
2. V.M. Uvarov, M.P. Melnyk, M.V. Uvarov, V.S. Mikhalekov, T.L. Syzova «*Electronic structure of  $GdMeO_3$  oxides ( $Me = V, Ni$ ): X-ray electron, X-ray spectra and ab initio calculations*», Metallophysics and Advanced Technologies, vol. 35, № 2, pp. 279-294 (2013)
3. V.M. Uvarov, M.P. Melnyk, M.V. Uvarov, M.V. Nemoshkalenko, S.A. Nedytko «*Electronic structure of  $NdMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) oxides, X-ray electron spectra and ab initio calculations*», Metallophysics and Advanced Technologies, vol. 35, № 6, pp. 725-741 (2013)
4. M.P. Melnyk, M.V. Uvarov, V.M. Uvarov «*Investigation of the electronic structure of perovskite-like oxides  $YMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ): X-ray electron spectra and ab initio calculations*», Physics and Chemistry of Solid State, vol. 14, № 4, pp. 822-830 (2013)
5. V.M. Uvarov, M.P. Melnyk, M.V. Uvarov, M.V. Nemoshkalenko, «*Investigation of the electronic structure of  $SmMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ) oxides using X-ray electron spectra and ab initio calculations*», Metallophysics and Advanced Technologies, vol. 36, № 11, pp. 1427-1442 (2014)
6. V.M. Uvarov, M.P. Melnyk, Yu.V. Kudravec, M.V. Uvarov, E.M. Rudenko, M.V. Nemoshkalenko «*Band structure of Aluminum nitride and its solid solutions with Magnesium and Oxygen*», Metallophysics and Advanced Technologies, vol. 47, № 1, pp. 1-7 (2025)

ЗМІСТ	Стор.
ВСТУП	10
1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД	16
1.1. Структура та умови стабільності оксидів 3d- металів з рідкоземельними елементами	16
1.2. Рентгеноелектронні спектри і електрона структура фторидів і оксидів рідкоземельних елементів	18
1.2.1. Трифториди рідкоземельних елементів	19
1.2.2. Оксиди лантаноїдів	22
1.3. Фізичні властивості рідкоземельних оксидів з 3d- металами	25
1.3.1. Структурно фазові перетворення в системі рідкоземельних оксидів з 3d- металами	25
1.3.2. Магнітні властивості оксидів $LnMeO_3$ ( $Ln$ – рідкоземельний елемент, $Me = Ni, V$ )	28
1.4. Модельне уявлення про будову енергетичних зон і електронної будови оксидів перехідних металів	31
2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	35
2.1. Експериментальні методи, використовувана апаратура	35
2.1.1. Рентгеноелектронна спектроскопія	35
2.1.2. Рентгенівська емісійна спектроскопія	39
2.2. Теорія функціоналу густини як методу рішення квантової задачі багатьох тіл	42
2.3. Методичні особливості досліджень електронної структури сполук оксидів ванадію та нікелю з рідкоземельними елементами	52
3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ВАНАДИТІВ $LnVO_3$ ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$ )	57
3.1. Електронна будова ванадиту лантану $LaVO_3$	57
3.2. Електронна будова ванадиту неодиму $NdVO_3$	66
3.3. Електронна будова ванадиту самарію $SmVO_3$	75
3.4. Електронна будова ванадиту гадолінію $GdVO_3$	83
3.5. Електронна будова ванадиту ітрію $YVO_3$	90
3.6. Вплив рідкоземельних елементів або ітрію на електронну будову ванадитів $LnVO_3$ ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$ )	97



4.	ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА НІКЕЛАТІВ $LnNiO_3$ ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ )	103
4.1.	Електронна будова нікелату неодиму $NdNiO_3$	103
4.2.	Електронна будова нікелату самарію $SmNiO_3$	111
4.3.	Електронна будова нікелату гадолінію $GdNiO_3$	118
4.4.	Роль рідкоземельних елементів при формуванні електронної структури нікелатів $LnNiO_3$ ( $Ln=Nd, Sm, Gd$ )	126
4.5.	Роль сорту $3d$ - металу в формуванні електронної структури оксидів $LnMeO_3$ ( $Ln = Nd, Sm, Gd, Me = V, Ni$ )	132
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	137
	СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	139

## ВСТУП

### Обґрунтування вибору теми дослідження

Складні оксиди  $LnMeO_3$  зі структурами близькими до класичних перовскитів  $ABO_3$ , де лантаноїд  $Ln$  (А) (рідкоземельний елемент або ітрій), а  $Me$  (В) – перехідний метал, характеризуються тривимірними кристалічними ґратками, у яких атоми  $Ln$  і  $Me$  чергуються з атомами кисню. Оксиди цього типу знаходять широке використання в науці і техніці завдяки їхньому унікальному поєднанню властивостей. Володіючи магнітними, оптичними, фероелектричними властивостями ці оксиди знаходять широке застосування при створенні матеріалів для сенсорів, пристроїв запису інформації і оптоелектроніки. Перовскітоподібні оксиди можуть володіти напівпровідниковими або металевими властивостями, що робить їх потенційно корисними для застосування в електроніці і електротехніці. Деякі із цих сполук можуть використовуватися як каталізатори для прискорення хімічних реакцій, особливо в області енергетики для каталітичної конверсії речовини. Ці оксиди використовуються в електрохімічних пристроях, таких як твердо тільні акумулятори, електролітичні і паливні елементи. Лантаноїдовмісні оксиди перехідних металів мають гарну термостійкість, що робить їх перспективними матеріалами для застосування у високотемпературних технологіях.

Властивості оксидів  $LnMeO_3$  у значній мірі визначаються їхньою електронною будовою, що у свою чергу залежить від хімічного складу, особливостей просторової структури, наявності магнітних іонів, станів окислювання атомів перехідних металів, дефектів кристалічних ґрат, ступеню їхнього допірування. Безпосередній вплив на механічні і теплові властивості матеріалів на основі оксидів  $LnMeO_3$  може впливати розмір кристалів з яких вони складаються.

Визначальне значення у формуванні електронної будови оксидів належить електронам частково заповнених  $d$ - і  $f$ - оболонки перехідних металів і рідкоземельних елементів відповідно. Особливе зацікавлення дослідників при цьому викликають оксиди з елементами початку і кінця ряду  $3d$ -перехідних металів, таких як ванадій і нікель. Оксиди першого із них мають малу заселеність

$d$ - оболонки ( $Vd^3$ ), тоді як конфігурація другого металу відповідає формулі  $Ni3d^8$ . Мала заселеність  $3d$ - оболонки дозволяє у ряді випадків не враховувати в зонних розрахунках поправки  $U$  (у формалізмі типу GGA+ $U$ ) до потенціалу взаємодії електронів ванадію, тоді як у випадку атомів нікелю такі поправки необхідно вводити. Аналогічні поправки необхідно використовувати і для електронів частково заповнених  $Ln4f$ - оболонок. Оцінка таких поправок може бути проведена, наприклад, з використанням даних рентгеноелектронної і рентгенівської спектроскопії. У свою чергу верифікація самих зонних розрахунків може бути забезпечена відповідністю їхніх характеристик до результатів отриманих в рамках згаданих та інших експериментальних методик.

Систематичні і комплексні дослідження сімейства оксидів  $LnMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ;  $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ) за допомогою згаданих методів зонних квантово-механічних розрахунків і високоенергетичної спектроскопії дотепер проведені не були, що в цілому не дозволяє зробити остаточний висновок про вичерпну повноту знань їхньої електронної будови. Необхідність одержання цих знань і визначає **актуальність** даної роботи.

### **Зв'язок з науковими програмами, темами, планами**

Дослідження, результати яких викладені в дисертаційній роботі, виконувались у лабораторії спектроскопії твердого тіла Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Вони узгоджені з науковими напрямками лабораторії та мають змістовний зв'язок з тематикою держбюджетних науково-дослідних робіт, які фінансуються НАН України, а саме:

– «Електронна структура і властивості перехідних металів зі змінними структурними та розмірними характеристиками», 2006-2010 рр., номер державної реєстрації «0106U000549».

– «Електронна структура і фізичні властивості матеріалів пристроїв спінтроники, плівкових і ультрадисперсних наносистем на основі перехідних металів», 2011-2015 рр., номер державної реєстрації «0111U003149».

– «Електронна будова та фізичні властивості сплавів Гойслера і дисперсних структур на модифікованій поверхні конструкційних сталей», 2021-2025 рр., номер державної реєстрації «0121U109852».

Також окремі дослідження виконувались за тематикою «Фізичні основи технології формування гетерогенних наноструктур для потреб спінтроники на основі напівметалевих феромагнетиків» в рамках Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» 2010-2014 рр., номер державної реєстрації «0110U006284».

### **Мета та завдання досліджень.**

Основною ціллю дисертаційної роботи було виявлення закономірностей формування валентних зон і зон вакантних станів, міжатомних хімічних зв'язків, зарядових і спінових станів атомів, магнітних характеристик оксидів  $LnMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ;  $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ).

Для досягнення зазначеної мети були поставлені наступні основні наукові завдання:

- дослідити будову валентних і зон вакантних станів та з'ясувати вплив на них заміни як рідкоземельного елемента або ітрію, так і заміни  $3d$ -металу;
- в'яснити роль субвалентних станів атомів на природу утворення хімічних зв'язків;
- отримати інформацію про зарядові стани атомів, що входять до складу досліджуваних сполук, та дослідити вплив окремих електронних оболонок атомів на механізм зарядопереносу при змінах складу оксидів;
- дослідити спінову поляризацію електронів та розглянути механізми утворення магнітних моментів окремих атомів і з'ясувати їх роль при формуванні загальних магнітних моментів елементарних комірок оксидів.

**Об'єкт досліджень** – атестовані зразки оксидів  $LnMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ;  $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ).

**Предмет досліджень** – вплив атомного складу на електронну будову та магнітні характеристики, а також, природу та фізико-хімічні властивості оксидів  $LnMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ;  $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ).

**Методи досліджень.** Комплексне використання рентгенівської емісійної, рентгеноелектронної спектроскопії і квантово-механічних розрахунків електронної будови згаданих об'єктів за допомогою програмного комплексу Wien

2к. Атестація просторової структури досліджуваних зразків оксидів проведена за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

З використанням експериментальних і розрахункових методик проведено систематичне дослідження електронної будови оксидів  $LnMeO_3$  ( $Me = V, Ni$ ;  $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ) з перовськітоподібною структурою і **вперше отримані наступні наукові результати:**

1. Зона валентних станів, що простягається на «глибину» до -8 еВ від рівня Фермі відображає ковалентні хімічні зв'язки між  $Me3d,4s$ - і  $O2p$ -електронам, в цій же самій енергетичній області локалізовані  $Ln4f$ -електрони ( $Ln \neq Y, La$ ); дно валентної смуги в околі енергій  $\sim -20$  еВ сформовано гібридизованими станами, що переважно відображають хімічні зв'язки квазіістівних  $5p_{3/2,1/2}$ -,  $4p_{3/2,1/2}$ - і  $2s$ - електронів рідкоземельних елементів, атомів ітрію і кисню відповідно.
2. Парціальний склад зони провідності згаданих оксидів складається в основному з  $Lnd$ - і локалізованих  $Ln4f$ - вакантних станів ( $Ln \neq Y$ ). Від атомів ванадію і нікелю у формуванні смуги провідності приймають участь  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - стани та мала доля  $p$ - станів атомів кисню. Структура валентних смуг і смуг провідності у згаданих оксидах спін-залежна.
3. Заборонені щілини мінімальних енергій ( $E_g$ ) які розділяють валентні і вакантні стани в енергетичному спектрі ванадитів  $LnVO_3$  присутні в енергетичному інтервалі обох типів спінової орієнтації, що характерно для ізоляторів. Тоді, як підсистема електронів зі спіном вгору в досліджених нікелатах  $LnNiO_3$  металізована, а система спінів з орієнтацією вниз має заборонену щілину, що перетворює ці оксиди в типові напівметали (half metal).
4. Заборонена зона в околі рівня Фермі для електронів зі спіном вгору у випадку ванадитів має переважно  $Vd-Vd$  характер, тоді як зони для електронних станів зі спіном вниз присутні в обох типах оксидів переважно мають  $Op-Med$  ( $Me = V, Ni$ ) природу. Значення ширини заборонених зон  $E_g$  залежать від сорту  $Ln$ - атомів.

5. Основний внесок в загальний магнітний момент комірок оксидів  $LnMeO_3$  і атомів рідкоземельних елементів привносять його  $4f$ -стани. Магнітні моменти на атомах ванадію та нікелю пов'язані з їхніми  $3d$ -електронами і обумовлені спіновою поляризацією відповідних станів. Для атомів кисню електронні стани з різно-орієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що і призводить практично до нульових магнітних моментів на них.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Результати, отримані в даній роботі, відображають нові уявлення про закономірності формування електронної будови оксидів  $LnMeO_3$  ( $Me = V, Ni; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ) з перовськітоподібною структурою. Вони можуть бути використані при створенні електронної теорії оксидів  $3d$ -металів з лантаноїдами. Крім цього, вони, безсумнівно, складають необхідну основу у вдосконаленні та розробці методів цілеспрямованого синтезу нових матеріалів – аналогів вивченим у цій роботі з покращеними фізико-хімічними параметрами. Зокрема, отримані дані про спінові стани атомів у складі досліджених нікелатів можуть бути використані при створенні нових матеріалів, придатних для використання у спінтроніці.

Прикладне значення має і розроблений в дисертації комплекс технічних та методичних засобів, спрямований на рентгеноелектронні і рентгеноспектральні дослідження та розрахунки електронної будови оксидів  $3d$ -металів з лантаноїдами.

### **Особистий внесок здобувача**

Особистий внесок здобувача в отримані результати полягає в наступному: аналіз літературних даних, участь у визначенні шляхів вирішення поставлених завдань; розробка методик отримання рентгеноелектронних та рентгенівських спектрів; одержання експериментальних даних, проведення зонних квантово-механічних розрахунків, участь в інтерпретації одержаних результатів.

Здобувач, як співавтор, брав активну участь у написанні статей та висвітлення результатів проведених досліджень на міжнародних конференціях.

### **Апробація результатів дисертації.**

За результатами досліджень опубліковано 6 наукових праць та зроблено 6 доповідей на міжнародних конференціях та на семінарах Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

### **Структура та обсяг дисертації**

Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Її обсяг складає 149 сторінок, 63 рисунки, 19 таблиць. Список використаних джерел містить 132 найменування.

## 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

В даному розділі дійсної дисертаційної роботи розглянуті наявні літературні дані щодо будови і властивостей оксидів з загальною формулою  $LnMeO_3$  (де  $Ln$  - рідкоземельний елемент (РЗЕ) або ітрій,  $Me$  – катіони  $3d$ -металів). Буде проведено аналіз складу сполук, їх стабільність, вплив зовнішніх факторів на їхні властивості. Також тут буде проаналізовано дані щодо досліджень електронної будови сполук, які за атомним складом і структурою близькі до досліджуваних об'єктів в дійсній роботі.

### 1.1 Структура та умови стабільності оксидів $3d$ - металів з рідкоземельними елементами

Аналоги досліджених в дійсній дисертаційній роботі оксидів ванадитів та нікелатів мають орторомбічну перовськітоподібну структуру (рис. 1.1) та представлені загальною хімічною формулою  $LnMeO_3$  ( де  $Ln$  - рідкоземельний елемент (РЗЕ), ітрій або катіон,  $Me$  -  $3d$ -металу). Атоми металу розташовані в центрі октаєдрів, а рідкоземельні елементи знаходяться між цими октаєдрами рис. 1.1.

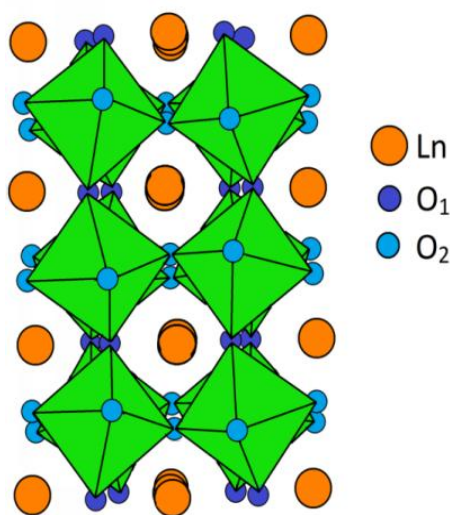


Рис. 1.1 Кристалічна структура оксидів  $LnMeO_3$ . Атоми  $3d$ -металу розташовані в центрах кисневих октаєдрів.



На відміну від класичного перовськіту  $\text{CaTiO}_3$ , який належить до кубічної сингонії (просторова група  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) [1], структура досліджуваних сполук утворює орторомбічну групу  $\text{Pbnm}$  [2-4] з нахиленими кисневими октаедрами та параметрами решітки  $a \approx b \approx c\sqrt{2}$ .

Одним із факторів для визначення стабільності структури перовскитів можливо використовувати коефіцієнт толерантності ( $t$ ) Голдшмідта. Формула для сполук  $\text{LnMeO}_3$  має вигляд:

$$t = \frac{(R_{\text{Ln}} + R_{\text{O}})}{\sqrt{2}(R_{\text{Me}} + R_{\text{O}})} \quad (1.1)$$

де,  $R_{\text{Ln}}$  - іонний радіус РЗЕ,  $R_{\text{Me}}$  - іонний радіус металу, та  $R_{\text{O}}$  - іонний радіус кисню. Згідно цієї формули при значеннях  $t=1$  ми отримуємо ідеальний перовскіт ( $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ). Проте все ще можливо отримати стабільний перовскіт при умовах  $0,75 < t < 1$ .

Оптимальне розташування катіонів та коефіцієнт толерантності в межах 0,75 та 1 все ще не гарантує стабільності орторомбічного перовськіту. Розмір катіону  $3d$ -металу також відіграє важливу роль. Зокрема, іонний радіус  $\text{V}^{3+}$  більше  $0,78\text{\AA}$  та  $\text{Ni}^{2+} \approx 0,69\text{\AA}$  [5] дає більшу стабілізацію сполуки в октаедрах, в той самий час, як менше значення могло б привести до гіршої стабільності.

Не меншу роль відіграє величина радіусу РЗЕ катіонів, вони привносять додаткову стабілізацію перовськіту. Він повинен бути досить великим, щоб стабілізуватись у правильних координатах, але також достатньо малим, щоб забезпечити хорошу оптимізацію  $\text{Me-O}$  зв'язку та запобігти утворенню гексагональних шарувань, які виникають при більших радіусах РЗЕ. Величина мінімального радіус в такому випадку становить  $0,90\text{\AA}$ , це відповідає атомам ітрію [5]. Коефіцієнт толерантності, який зростає при збільшені розміру атома РЗЕ або ітрію, завжди залишається менше 1.

Атоми нікелю та ванадію задовольняють більшість перерахованих вище умов, так як  $\text{Me}^{3+}$  віддають перевагу октаедричній координації, що призводить до стабільної підрешітки  $\text{MeO}_3$ . Катіон  $\text{Ln}$ -ділянок займає більші іонні проміжки між кутоподібними октаедрами  $\text{MeO}_6$ . Враховуючи, що коефіцієнт толерантності менше 1, зв'язки між  $\text{Me-O}$  стискаються, тоді як на зв'язках між  $\text{Ln-O}$  зростає

напруга. Це напруження в решітці призводить до часткового обертання кутового октаедра, та до стабілізації загальної структури. Вигин октаедра дозволяє оптимізувати довжину зв'язку  $Ln-O$ , та призводить до збільшення комірки та зменшення кута між  $O-Me-O$ . Також ці зміни впливають на атоми кисню, що призводить до оптимізації енергій зв'язку та досягненню максимальної ковалентності між  $Ln-O$  [6, 7].

Помічено що для сполук типу  $Ln_{1-x}Sr_xMeO_3$  ( $R(Sr^{2+}) = 1,44\text{\AA}$ ) та при впливі температур або тиску відбувається перехід від орторомбічної до кубічної та від тетрагональної до кубічної симетрії [8, 9]. Більше того, різні методи синтезу призводять до різних результатів в утворенні структур однорідних зразків [8]. Ці результати наявно демонструють важливість дотримання коефіцієнту толерантності, а також величини катіонів для стабільних орторомбічних структур перовськіту.

## **1.2 Рентгеноелектронні спектри і електрона структура фторидів і оксидів рідкоземельних елементів**

З точки зору рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РЕС) сполуки з рідкоземельними елементами володіють особливим інтересом в науці, оскільки рідкісні землі - перехідні елементи. Вивчення широкого ряду їхніх сполук методом РЕС дозволило з'ясувати закономірності впливу заповнення електронами  $Ln4f$ - оболонки на структури їхніх спектрів. Рідкоземельні елементи можуть також служити модельними об'єктами досліджень конфігураційної взаємодії, оскільки прояви цього ефекту в їхніх спектрах РЕС досить добре задовільняють співвідношенню між величинами енергій зв'язку електронів деяких внутрішніх оболонок. Дані сполуки є цікавими об'єктами для вивчення впливу зміни різниці енергій  $Ln5p$  і  $O2s$  атомних орбіталей на ефективність участі їх при утворенні внутрішніх валентних молекулярних орбіталей. Це стає можливим, так як при збільшенні порядкового номера  $Ln$  у його сполуках з киснем енергії зв'язку ( $E_{зв.}$ )  $Ln5p$ -електронів зростають у діапазоні 18,6 - 35,7 еВ, в середину якого приблизно потрапляє відповідна величина енергії зв'язку  $O2s$ -електронів кисню. Вивчення

електронної будови за допомогою методу PEC широко використовується у подібних дослідженнях [10-19].

В даний огляд включені данні щодо будови валентної смуги трифторидів та оксидів рідкоземельних елементів. Наявність РЗЕ в цих, здавалось би відмінних за атомним складом, структурах обумовлює схожість форм та кількісних характеристик їхньої валентної смуги, що, в багатьох випадках, і визначає аналогії в їхній електронній будові.

### 1.2.1 Трифториди рідкоземельних елементів

Дослідження трифторидів рідкоземельних елементів із загальною формулою  $LnF_3$ , де  $Ln = La-Lu$ , показали їхню відносну стійкість сполук, у яких іони атомів  $Ln^{+3}$  формально трьохвалентні [20-23].

Аналізуючи спектри PEC [24-29] досліджуваних сполук та отриманих даних про відповідність їхньої структури з їхніми властивостями дані спектри зручно умовно розділити на три області (рис. 1.2):

- 1. Область енергій зв'язку електронів в околі  $0 \div 15$  еВ. В цій області спектрів трифторидів рідкоземельних елементів проявляється слабо виражена структура, пов'язана з електронами зовнішніх валентних молекулярних орбіталей (ВМО) [30]. Ці ВМО утворені більшою мірою з недозаповнених валентних  $Ln5d$ -,  $6s$ - і  $F2p$ - атомних орбіталей. У цій області також виникає структура, обумовлена  $Ln4f$ -електронами.
- 2. Область енергій зв'язку електронів  $\sim 15 \div 50$  еВ. У цій області може виникнути структура з відносно явною інтенсивністю на спектрі, пов'язана вона з електронами внутрішніх валентних МО (ВВМО) [29,30]. Ці ВВМО в основному можуть складатися з низько-енергетичних заповнених  $Ln5p$ ,  $5s$  і  $F2s$  атомних орбіталей сусідніх атомів.
- 3. Електрони внутрішніх (остівних) МО проявляються в спектрах PEC у діапазоні енергій зв'язку електронів починаючи від  $\sim 50$  еВ і більше. У трифторидах рідкоземельних елементів у цій області проявляються електрони

внутрішніх атомних орбіталей. До них відносять  $Ln4d$ ,  $4p$ ,  $4s$ ,  $3d$ ,  $3p_{3/2}$  та  $F1s$  атомні орбіталі трифторидів.

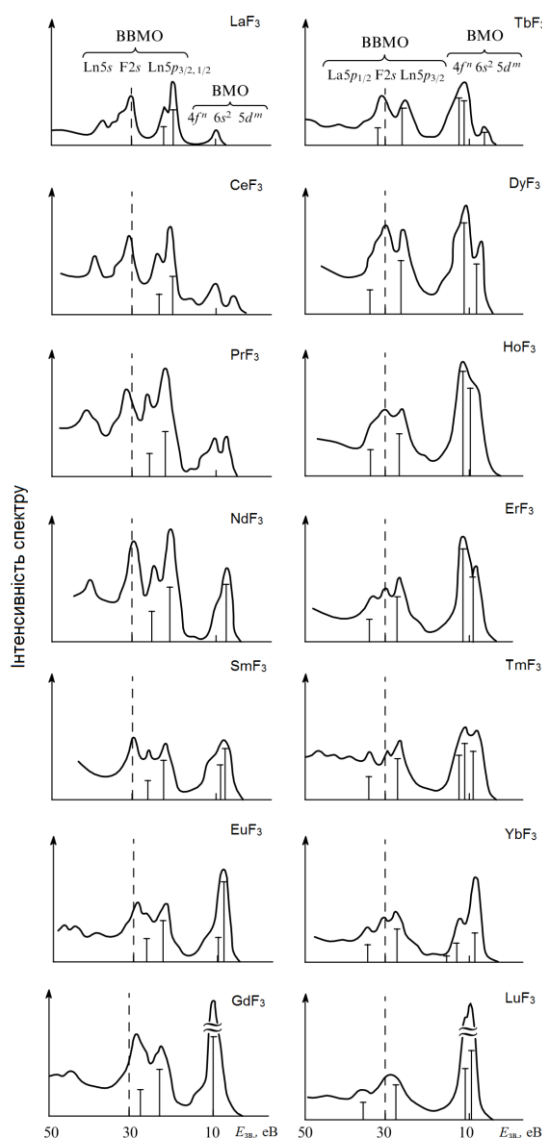


Рис.1.2 РЕС трифторидів рідкоземельних елементів [31]. Вертикальними суцільними лініями в області ВМО позначена структура спектрів  $Ln4f$ -електронів, отримана в іонному наближенні [32], а в області енергій ВВМО лініями наведені спектри  $Ln5p$ - і  $F2s$ -електронів [10]. Штрихованою лінією позначено положення  $F2s$ -електронів.

У спектрах трифторидів з рідкоземельними елементами, на лінії електронів розглянутих ВМО накладається спектр  $Ln4f$ -електронів (рис.1.2). В рідкоземельних елементах з ростом заряду ядра ( $Z$ ) металу інтенсивність спектру  $4f$ -електронів істотно зростає завдяки збільшенню кількості цих самих електронів.

Автори робіт [26, 28, 33] припускають, що  $Ln4f$ -електрони не беруть участь у ковалентних хімічних зв'язках розглянутих фторидів, та роблять висновок, що структура спектру визначається кінцевим станом іона, який утворився після фотоemisії  $Ln4f$ -електронів.

Лінія  $Ln4f$ -електронів на початку ряду лежить в околі більш низьких енергій зв'язку в порівнянні з лінією електронів ВМО. При цьому, починаючи з тербію, у спектрі  $Ln4f$ -електронів з боку менших енергій зв'язку від найбільш інтенсивної структури з'являється додаткова лінія, що, збільшуючись по інтенсивності, наближається до високоенергетичної компоненти при заповненні  $4f$ -оболонки. Під час фотоemisії  $4f$ -електрону виникає комплексний кінцевий стан, що призводить до ускладнення структури спектрів. Ця структура добре погоджується із системою рівнів, отриманих при теоретичному розгляді спин-орбітального розщеплення ліній  $4f$ -електронів  $Ln^{3+}$  іонів [34, 35]. Результати таких розрахунків наведені у вигляді вертикальних ліній під спектрами (рис.1.2). Структура спектрів цих електронів може служити характеристикою ступеню окислювання атома рідкоземельного елемента в сполуках. Так, для  $Lu^{3+}$  в  $LuF_3$  спостерігається розщеплення лінії  $Ln4f^{14}$ -електронів тільки на дві компоненти за рахунок спин-орбітальної взаємодії з величиною 1,2 eV.

Рентгеноелектронні спектри в області енергій зв'язку  $Ln5p$ - і  $F2s$ -електронів мають [31, 36] більш складну структуру ніж ту, яку варто було б очікувати при простому суміщенні ліній електронів атомних під-оболонк рідкоземельних елементів і фтору (рис. 1.2). Незважаючи на це в спектрах можна виділити окремі максимуми і у певному наближенні віднести їх до  $Ln5p_{3/2}$ - і  $Ln5p_{1/2}$ -компонентів дублета (рис.1.2). На підставі розглянутих у роботі [37] даних і за аналогією зі сполуками оксидів рідкоземельних елементів [30, 38-40], автори припускають, що однієї із причин виникнення складної структури в області спектрів  $Ln5p$ - і  $F2s$ -електронів розглянутих сполук рідкоземельних елементів можуть служити утворення ВВМО з  $Ln5p$  і  $F2s$  атомних орбіталей. Отримані дані мультиплетного розщеплення ліній  $Ln5s$ -електронів відповідають даним отриманим в результаті розрахунків, виконаних з використанням різних наближень [41-44], і вказують на той факт, що величина розщеплень ліній  $4s$ - і  $5s$ -

електронів характеризує число неспарених електронів іонів рідкоземельних елементів і, як наслідок, відображається в їхньому ступеню окислювання в сполуці.

Складна структура довжиною до 40 еВ спостерігається в спектрах  $Ln4d$ -електронів вивчених фторидів рідкоземельних елементів. Структура цих спектрів залежить від атомного номеру рідкоземельного елемента і має найбільш просту форму для  $LaF_3$  [31, 45-47] і  $LuF_3$ . У цих фторидах відсутні неспарені  $4f$ -електрони і у спектрах їхніх  $Ln4d$ -електронів спостерігаються явно виражені дублети, пов'язані зі спин-орбітальною взаємодією. Наявність неспарених  $4f$ -електронів в іонах рідкоземельних елементів інших сполук досліджуваного ряду приводить до мультиплетного розщеплення ліній  $4d$ -електронів [46, 48]. Автори відзначають, що згадана структура характерна для різних фторидів рідкоземельних елементів і може бути використана в окремих випадках при визначенні спінового стану іонів рідких земель і їхнього ступеню окислювання.

### 1.2.2 Оксиди лантаноїдів

Оксиди рідкоземельних елементів – найпоширеніші в природі сполуки серед усіх можливих сполук рідкоземельних елементів, які служать основним похідним матеріалом для одержання інших технологічно важливих сполук  $Ln4f$ -елементів. У зв'язку із цим, незважаючи на труднощі, що виникають при експериментальному та теоретичному дослідженні їхньої електронної структури, її вивченню присвячена велика увага. Ці труднощі зазвичай пов'язані зі складністю електронних конфігурацій рідкоземельних елементів, з низькою симетрією найближчого оточення атомів металу в решітках кристалів, а також із присутністю в деяких оксидах рідкоземельних елементів різного ступеню окислювання.

В спектрах РЕС електронів оксидів рідкоземельних елементів спостерігається дві групи ліній, що лежать в енергетичних інтервалах 0 - 16 та 15 - 50 еВ, які можна віднести до електронів ВМО і ВВМО відповідно (рис.1.3).

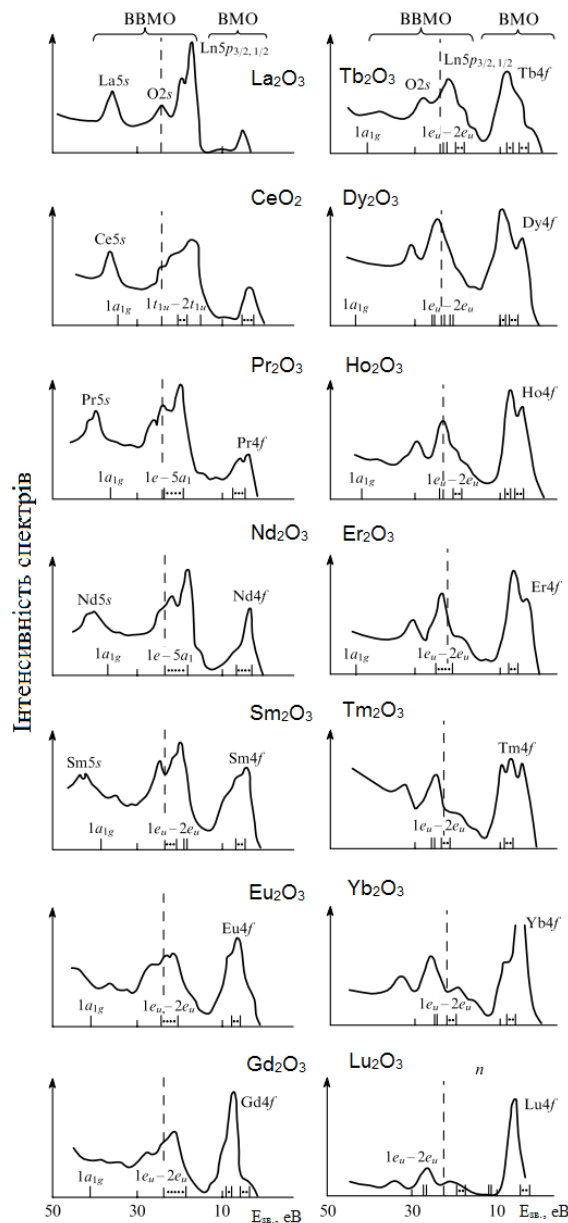


Рис.1.3 Спектри РЕС електронів оксидів рідкоземельних елементів [38, 39]. Вертикальними відрізками показані результати розрахунку електронної структури кластерів  $\text{CeO}_8^{12-}$  (група симетрії  $O_h$ ),  $\text{PrO}_7^{11-}$  і  $\text{NdO}_7^{11-}$  (група симетрії  $C_2$ ),  $\text{LnO}_6^{9-}$  (група симетрії  $D_{3d}$ ) для випадку інших оксидів [49, 50].

В області спектру електронів ВМО  $\text{La}_2\text{O}_3$  крім лінії в околі енергії  $5 \div 6$  еВ, в основному обумовленої  $\text{La}5d$ -,  $6s$ - і лінії  $\text{O}2p$ -електронів при 11 еВ спостерігаються два слабких максимуми, які виникають через домішки, що містять приблизно  $\text{CO}_3^{2-}$  групу – відповідна лінія  $\text{C}1s$ -електронів спостерігається при  $E_{\text{зв.}}=290,8$  еВ. У спектрах розглянутих сполук, іони рідкоземельних елементів які містять  $4f$ -електрони, спостерігається пов'язана з ними структура.

Інтенсивність ліній цих електронів поступово зростає зі збільшенням атомного номеру рідкоземельного елемента в розглянутих оксидах. Форма спектрів цих електронів в основних рисах збігається з відповідною структурою спектрів  $Ln4f$ -електронів трифторидів рідкоземельних елементів (рис.1.2). Відмінність полягає в тому, що лінія ВМО, яка відображає  $O2p$ - атомні орбіталі кисню в оксидах РЗЕ, лежить в околі більш низьких енергій зв'язку в порівнянні з лінією  $F2p$ -електронів у фторидах. Для оксидів можуть бути проведені такі ж міркування щодо природи виникнення структури ліній  $Ln4f$ -електронів, як і при розгляді спектрів цих електронів у випадку з фторидами РЗЕ. Для інтерпретації всіх особливостей згаданої структури необхідний розрахунок, що враховує повну конфігураційну взаємодію [32]. У цій роботі було показано, що основні особливості форми електронного спектру  $4f$ -оболонки рідкоземельного елемента може пояснити одно-конфігураційний розрахунок, який добре узгоджується зі спектрами всіх вищезгаданих сполук.

В області спектрів  $Ln5p$ - і  $O2s$ -електронів спостерігається структура, що приймає найбільш складну форму до середини ряду розглянутих оксидів РЗЕ. Тому що зростання  $Z_{Ln}$  величини енергії зв'язку  $Ln5p$ -електронів змінюється в інтервалі, в середину якого попадає значення енергії зв'язку  $O2s$ -електронів, також варто очікувати, що однієї з можливих причин виникнення складної структури в області  $Ln5p$ - –  $O2s$ -електронів є утворення внутрішніх валентних МО [49-54]. Ці ВВМО більшою мірою повинні бути обумовлені  $Ln5p$  та  $O2s$  атомними орбіталями сусідніх атомів РЗЕ і кисню. Автори [55] так само зробили висновок про можливу участь  $Ln4f$ - і  $O2p$ -електронів в утворенні ВМО.

Структура спектрів внутрішніх електронів оксидів рідкоземельних елементів володіє багатьма схожими рисами зі спектрами трифторидів у тих випадках, коли ступінь окиснення рідкоземельних елементів в розглянутих сполуках однакова, а механізми виникнення такої структури можуть бути розглянуті в іонному наближенні. Так у спектрах  $Ln5s$ - і  $4s$ -електронів оксидів  $Ln_2O_3$  так само, як і у спектрах відповідних електронів фторидів  $LnF_3$ , спостерігається мультиплетне розщеплення, яке обумовлює спіновий стан іонів рідкоземельних елементів у цих сполуках. Мультиплетне розщеплення в спектрах



*Ln4d*-електронів оксидів має більш складний характер, чим у спектрах *Ln5s*- і *4s*-електронів цих сполук, а обумовлена таким розщепленням структура в основних рисах збігається з відповідною структурою спектрів трифторидів.

В цілому структури рентгеноелектронних спектрів трифторидів і оксидів рідкоземельних елементів в багатьох випадках виявились схожими. Це визначається за рахунок високого перерізу іонізації *4f*-електронів в порівнянні з іншими аналогічними атомами розглянутих сполук [56] і, особливо важливо, те, що *4f*-електрони не приймають безпосередню участь у взаємодії з електронами атомів оточення.

### **1.3 Фізичні властивості рідкоземельних оксидів з *3d*-металами**

Завдяки унікальності поєднання в структурній будові і атомному складі сполук оксидів рідкоземельних елементів з *3d* металами ці матеріали знайшли широке використання їхніх специфічних властивостей в різних галузях приладобудування. Цілий ряд фізичних факторів таких як температура, механічний та оптичний вплив безпосередньо впливають на зміну їхніх електричних та структурних властивостей. З цього приводу існує багато літературних матеріалів досліджень, які в деякій мірі можуть пролити світло на механізм виникнення цих унікальних особливостей. В даному розділі роботи більш детально буде проаналізовано наявні літературні дані з приводу різноманітного існування фізичних властивостей даних сполук оксидів рідкоземельних елементів з *3d* металами.

#### **1.3.1 Структурно фазові перетворення в системі рідкоземельних оксидів з *3d*-металами**

На рисунку 1.4 приведені температурні залежності резистивних і об'ємних характеристик рідкоземельних оксидів з *3d* металами. Видно, що оксид нікелю з лантаном зберігає на протязі всього температурного інтервалу свій металевий тип провідності. В свою чергу, оксиди з празеодимом, неодимом та самарієм при

цілком певних температурах підвладні скачкоподібній зміні провідності типу метал-ізолятор (М-І), що і дає змогу використовувати ці оксиди в якості температурних датчиків, сенсорів і перемикачів в різних технічних приладах.

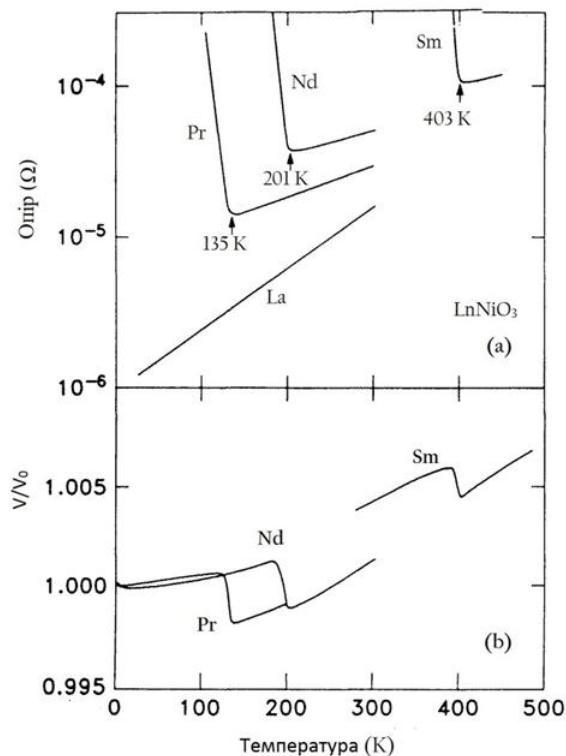


Рис. 1.4 (а) Електричний опір  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  та  $\text{SmNiO}_3$ , що показує перехід метал-ізолятор. (б) Температурна залежність відносного об'єму комірки, що показує аномалію при  $T_{M-I}$ .

Дослідження фазових перетворень [57-60], що представлені на рис. 1.4 (б) вказують на залежність температурних змін, які безпосередньо впливають на відносну величину елементарної комірки  $V/V_0$  (де  $V_0$  значення об'єму комірки при 1,5 К) для  $\text{PrNiO}_3$ ,  $\text{NdNiO}_3$  та  $\text{SmNiO}_3$ . Результати дослідів наглядно показують існування раптового (першого порядку) невеликого скорочення кристалічної решітки в області температур М-І переходу.

Результатом даних змін в об'ємі ґратки служать невеликі зміни в збільшенні відстані між Ni-O ( $\approx 0,2\%$ ) та в одночасному зменшенні кута  $\Theta$  (Ni-O-Ni) ( $\approx 0,4\%$ , рис. 1.5). Кут  $\Theta$  визначається як  $\Theta \approx \pi - 2\omega$ , де  $\omega$  - кут нахилу октаедру  $\text{NiO}_6$ . Колективне зміщення атомів кисню відповідає пов'язаним нахилам октаєдрів при збільшенні кута повороту навколо осей **b** та **c**. Тобто, структурні зміни полягають у посиленні структурного викривлення. Таким чином, в межах експериментальної

невизначеності, накладеної роздільною здатністю, кристалографічна структура при  $T < T_{M-1}$  описується просторовою групою  $Pbnm$ .

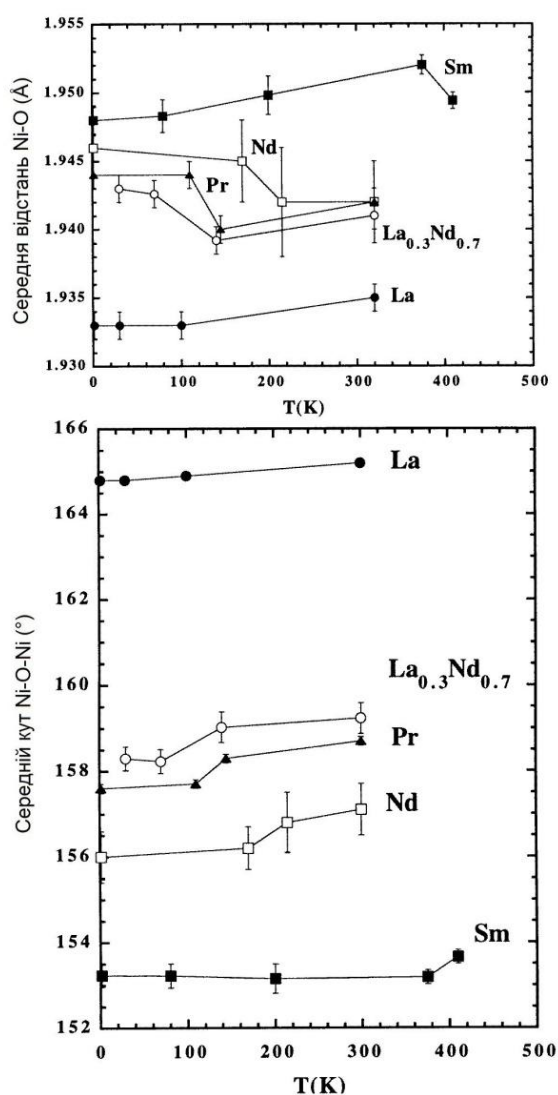


Рис. 1.5 Температурні зміни (а) середньої відстані Ni-O і (б) середнього кута Ni-O-Ni для нікелатів  $Ln = La, Pr, Nd, Sm$  та  $La_{0.3}Nd_{0.7}$ .

Що стосується сполук з ванадієм, то авторами робіт [61-63] було з'ясовано, що  $LaVO_3$  серед інших ортованадитів РЗЕ має найменш спотворену перовськітоподібну комірку в інтервалі температур  $77 \div 1280$  К під час структурно-фазових перетворень. Подібний фазовий перехід, що можна спостерігати для  $LaVO_3$  в низькотемпературній області ( $\sim 140$  К), також можливо спостерігати і для  $CeVO_3$ .

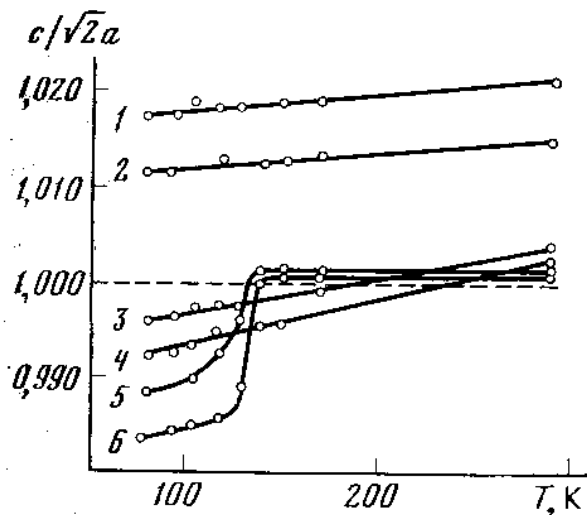


Рис. 1.6 Температурна залежність відношення параметрів  $c/\sqrt{2}a$  в елементарній комірці  $LnVO_3$  ( $Ln$ : 1 - Lu, 2 - Y, 3 - Nd, 4 - Pr, 5 - Ce, 6 - La)

При кімнатній температурі ортованадити  $LaVO_3$  мають кристалічну структуру типу перовськіт з відношенням параметрів кристалічної решітки  $c/\sqrt{2}a > 1$ . Таке співвідношення відповідає  $O$  ромбічній симетрії структури перовськіту ( $\sqrt{2}a < c < b$ ) [64]. Проте, з пониженням температури в ортованадитах легких РЗЕ (La, Ce, Pr, Nd) авторами роботи [62] встановлено, що в структурі перовськіту відбуваються зміни даного співвідношення до  $c/\sqrt{2}a < 1$  ( $O'$ -симетрія). Температурна залежність співвідношення  $c/\sqrt{2}a$  наведена на рис. 1.6. З рисунку видно, що у випадку  $YVO_3$ ,  $NdVO_3$  і  $PrVO_3$  з пониженням температури співвідношення  $c/\sqrt{2}a$  змінюється плавно, а для  $LaVO_3$  і  $CeVO_3$  можливо спостерігати стрибкоподібний ріст спотворення в околі температури  $\sim 140$  К. Ці дані вказують на збільшення ступеня тетрагональності в перовськітах  $LnVO_3$ , де  $Ln = La, Ce, Pr, Nd$ . В той же час важкі РЗЕ характеризуються значним збільшенням спотворень кристалічної структури.

### 1.3.2 Магнітні властивості оксидів $LnMeO_3$ ( $Ln$ – рідкоземельний елемент, $Me = Ni, V$ )

Не зважаючи на стрімкий рух в дослідження електронної будови оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln$  – рідкоземельний елемент,  $Me = Ni, V$ ) на початок 00-х років все ще

залишалась практично не вивченою магнітна структура сполук  $LnMeO_3$ . Для сполуки  $LnMeO_3$  у роботах [65, 66] наводилися дані з магнітної сприйнятливості і магнітної нейтронографії. Відповідно до них, за температур вище 10 К явного магнітного впорядкування виявлено не було. Авторами статей [67-69] було встановлено, що поведінка вищезгаданого ряду  $LnMeO_3$  може бути описана законом Кюрі-Вейсса. Різке збільшення  $\chi^{-1}$  при 130 К було проінтерпретоване як поява впорядкування магнітних моментів, локалізованих на атомах нікелю та ванадію. За уточненим значенням постійної Кюрі був зроблений висновок про те, що іони металу перебувають у тривалентній низькоспіновій  $t_{2g}^6 e_g^1$  конфігурації.

Авторами робіт було проведено виміри магнітної сприйнятливості оксидів  $YbVO_3$  [70],  $PrVO_3$  [71],  $EuNiO_3$  та  $GdNiO_3$  [72]. Однак через великі внески іонів рідкоземельного елементу інформацію про поведінку магнітних моментів на атомах металу виявити не вдалося.

Щодо робіт про магнітну сприйнятливість решти ряду досліджуваних оксидів на даний момент мало відомо, однак різке зменшення парамагнітної складової в експериментах з обертання спінів мюонів автори роботи [57] припускають виникнення тривимірного магнітного впорядкування при  $T=130$  К (Pr), 200 К (Nd), 225 К (Sm) і 205 К (Eu). Ці результати були підтверджені і нейтронографічними дослідженнями у випадку з оксидами  $PrNiO_3$ ,  $NdNiO_3$  [58, 73] та  $YbVO_3$  [70].

Дослідження проведені авторами робіт [74-79] дали змогу краще якісно оцінити механізми утворення магнітних властивостей для низки обговорюваних сполук. Виявлено, що величини магнітних моментів сполук перехідних металів залежать від внутрішніх незаповнених  $d$ - та  $f$ - оболонок. Неспарені  $d$ - електрони катіонів ванадію та нікелю в ряді окремих випадків обумовлюють магніто-упорядковані стани.

Поява декількох слабких рефлексів нижче  $T_{M-I}$  в сполуках нікелатів  $PrNiO_3$  і  $NdNiO_3$  була відзначена авторами робіт [58, 78] та була поділена на кілька магнітних структур. Ці піки були проіндексовані хвильовими векторами  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$  і  $\mathbf{k} = (1/4, 1/4, 1/4)$  у псевдокубічній вихідній перовськитній решітці. Такі ж результати були отримані і для сполук  $YNiO_3$  [73] та  $SmNiO_3$  [59]. Наявність цих

рефлексів малої інтенсивності проінтерпретовано авторами згаданих робіт, як існування магнітного порядку в обговорюваних оксидах.

Варто зауважити, що для нікелатів з  $T < T_{M-I}$  ( $Ln=Sm-Lu$ ) магнітно-впорядкований стан не порушується при зміні типу провідності. В свою чергу це демонструє залежність представлену на рис. 1.7 (функцію намагніченості від температури).

Деякі відповіді на питання можливості походження магнітно-впорядкованих структур дали автори роботи [57], базуючись на результатах розрахунків в наближенні сильних зв'язків [81]. В орторомбічній структурі  $Pbnm$  орбіталь  $e_g$  розділяється на дві не вироджені такі, як  $a_{1g}$  і  $a_{2g}$ , різниця енергій яких мала в порівнянні з енергією міжатомної феромагнітної взаємодії. Конкуренція між кореляціями внутрішньоатомного обміну та енергією отриманою електронами, які займають орбіталь з нижчою енергією, може призвести до основного стану, в якому решітка розпадається на дві підґратки, кожна з яких займає переважно одну з орбіталей  $a_{1g}$  і  $a_{2g}$ . Сусідні атоми нікелю з електронами на однакових орбіталях будуть спарені антиферомагнітно, тоді як атоми з різними заповненими орбіталями віддадуть перевагу вирівнюванню своїх спінів паралельно. Іншим механізмом пояснення орбітального впорядкування може бути ефект Яна-Теллера, що полягає у спотворенні кисневих октаедрів (тобто сильному подовженні вздовж однієї з діагоналей), за рахунок чого знімається виродження  $e_g$  орбіталей. Проте все ще існують питання щодо відповідності цих тверджень у випадку  $LnNiO_3$  [83].

В той час як в оксиді  $PrNiO_3$  не було виявлено магнітного упорядкування в підґратці Pr, різке зростання деяких магнітних відображень, що спостерігається приблизно нижче 30 K [78], вказує на існування індукованого магнітного впорядкування на атомах Nd в оксиді  $NdNiO_3$ . Нове [83-84], навіть більш різке зростання було виявлено при температурі 200 K. Існує кілька пояснень цього механізму. Перше [84], це взаємодії Nd-Nd, внаслідок чого зростають магнітні моменти на рідкоземельних елементах. Інше [85], друге, розглядає існування поляризації ядерних спінів Nd у надтонкому полі, створюваному електронними магнітними моментами Nd.

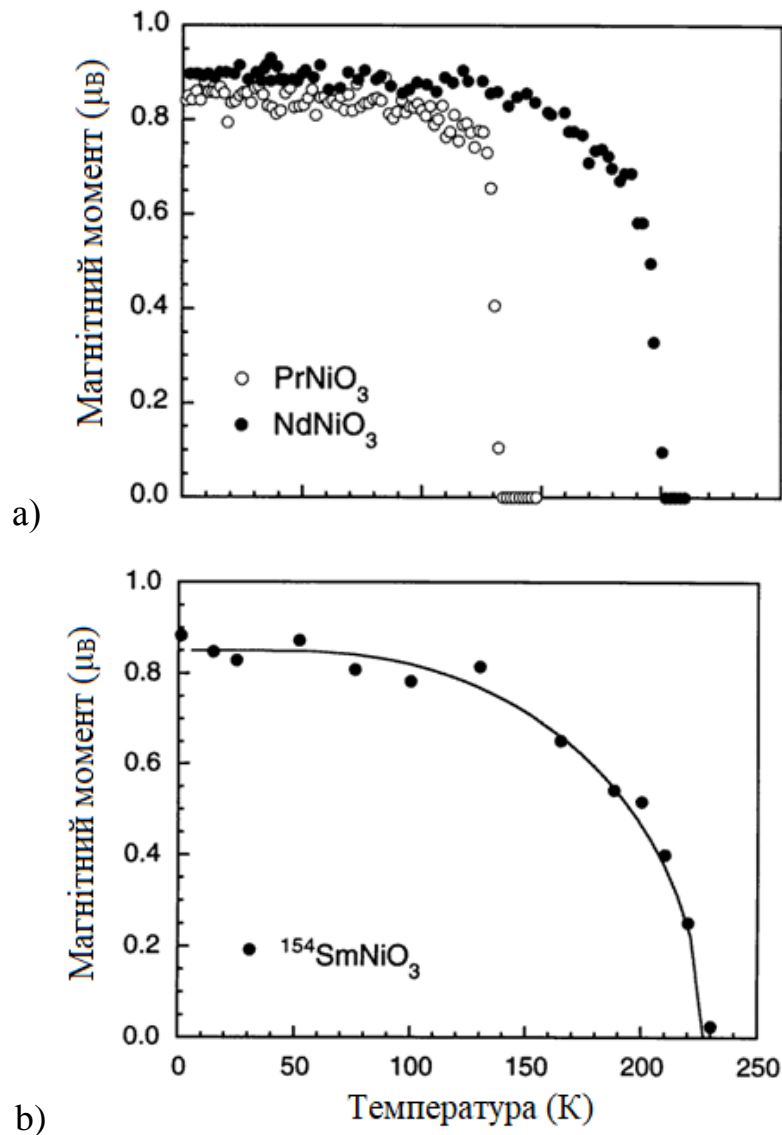


Рис.1.7 Температурна залежність магнітного моменту Ni [59, 78] в сполуках рідкоземельних оксидів (a)  $\text{PrNiO}_3$  ( $T_{M-I}=130$  K),  $\text{NdNiO}_3$  ( $T_{M-I}=200$  K) і (b)  $\text{SmNiO}_3$  ( $T_{M-I}=400$  K).

Через відсутність систематичних досліджень все ще існує ряд протиріч щодо загальної картини участі окремих атомів, досліджуваних сполук, та ролі їхніх окремих орбіталей при формуванні загального магнітного моменту оксидів  $\text{LnMeO}_3$  ( $\text{Ln}$  – рідкоземельний елемент,  $\text{Me} = \text{Ni}, \text{V}$ ).

#### 1.4 Модельне уявлення про будову енергетичних зон і електронної будови оксидів перехідних металів

Серед головних причин складності проведення зонних розрахунків електронної структури можна назвати врахування ефектів кореляції та магнітного впорядкування. Проте існує достатньо простий метод, описаний авторами роботи [86], який дозволяє вивчати електронну будову  $3d$ -металів. Щоб використовувати його потрібно врахувати декілька параметрів, зокрема:

- $d$ - $d$  кулонівської взаємодії  $U$ , яка визначається як енергія, необхідна для створення зарядових флуктуацій типу  $d_i^n d_j^n \leftrightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$  ( $i$  і  $j$  позначені позиції атомів  $3d$ -металу в решітці,  $n$  – зайнятість  $3d$ -орбіталі);
- енергія зарядопереносу  $\Delta$ , яка визначається  $E(d_i^{n+1} d_j^n \underline{L}) - E(d_i^n d_j^n)$ , де  $\underline{L}$  представляє дірку аніона (ліганду);
- ширини одноелектронних зон ліганду  $W$  і металу  $w$ . (рис. 1.8)

Використовуючи ці параметри ( $U$ ,  $\Delta$ ,  $W$ ,  $w$ ) можливо класифікувати оксиди як ізолятори (Мотта-Хаббарда) коли  $W < U < \Delta$ , для випадку зарядопереносу  $W < \Delta < U$ , а у випадку металевого стану якщо  $U = 0$ , для всіх  $\Delta$  і також при великому  $U$ , але  $\Delta < W/2$ .

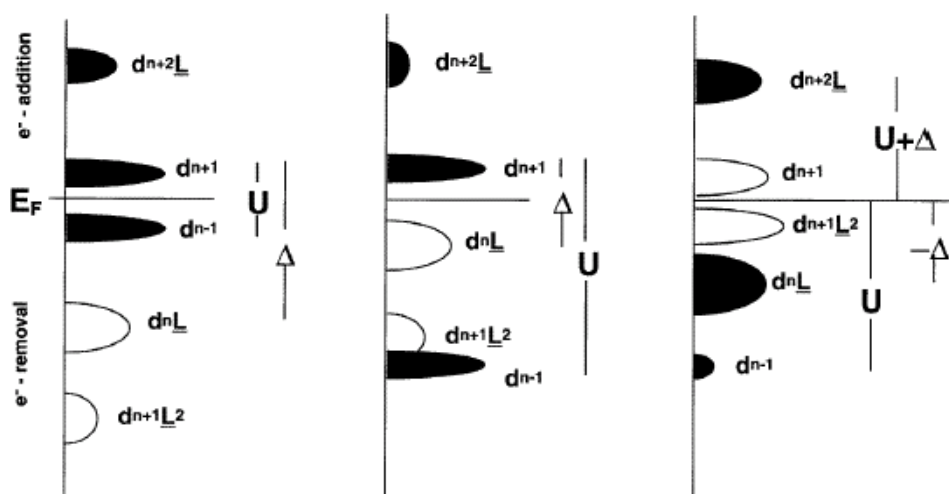


Рис.1.8. Схематичне подання одночастинкової густини станів (ГС) ізоляторів: (а) Мотта-Хаббарда; (б) зарядопереносного; (с) з негативною  $\Delta$ . Зафарбованим областям відповідають ГС  $3d$ -металу, порожнім – похідні від  $O2p$  ГС.

Стає зрозумілим, що для точного опису електронної будови і властивостей оксидів потрібно вірно визначити  $U$ ,  $\Delta$ ,  $W$ ,  $w$ . Тому потрібен метод для отримання точних значень вище згаданих параметрів. Даний метод (розроблений авторами роботи [87]) існує і він базується на використанні кристалографічних даних,



потенціалів іонізації газової фази і енергій Маделунга. Результати оцінок отриманих даних досліджень дозволяють віднести  $LnVO_3$  до ізоляторів-Мотта, тоді як сполуки  $LnNiO_3$  одночасно до зарядопереносних, так і до металевих сполук при малій  $\Delta$ . При температурах нижче  $T_{M-I}$  через менш ефективне перекриття  $O2p$ - і  $Ni3d$ -орбіталей, що зумовлене зменшенням над обмінного кута  $Ni-O-Ni$  в даних сполуках відбувається звуження смуги породженої  $O2p$ . Це у свою чергу породжує відкриття зарядопереносної щілини, що можливо спостерігати на схематичному рис.1.9.

Проте згідно даних авторів [88] в нікелатах  $\Delta$  може приймати дуже малі і навіть негативні значення. У цьому випадку конфігурація  $d^{n+1}\underline{L}$  може бути енергетично більш вигідною, ніж  $3d^n$ . Можна очікувати, що зарядові флуктуації в металевому стані будуть типу  $d^{n+1}\underline{L}d^{n+1}\underline{L} \Rightarrow d^{n+1}d^{n+1}\underline{L}$  тож існування щілини буде можливим лише за умови наявності  $O2p$ - $O2p$  діркових кореляцій, здатних розщепити  $O2p$ -зону ( $p$ - $p$  щілина). Простіше кажучи, існування  $p$ - $p$  щілини вимагає, щоб основним станом було  $3d^8\underline{L}(Ni^{2+}O^-)$  замість  $3d^72p^6(Ni^{3+}O^{2-})$ . Можливо оцінити внески вище згаданих конфігурацій в основний стан за допомогою рентгенівських спектрів поглинання [89-92] та рентгеноелектронних спектрів [91]. Проте проаналізувавши дані можливо прийти до суперечливих висновків, так як ці внески можуть коливатися від 30 до 70%. Тож можливо зробити висновки, що все ще існує ряд протиріч що до механізму формування та парціального складу зон провідності на границі формування станів метал-ізолятор.

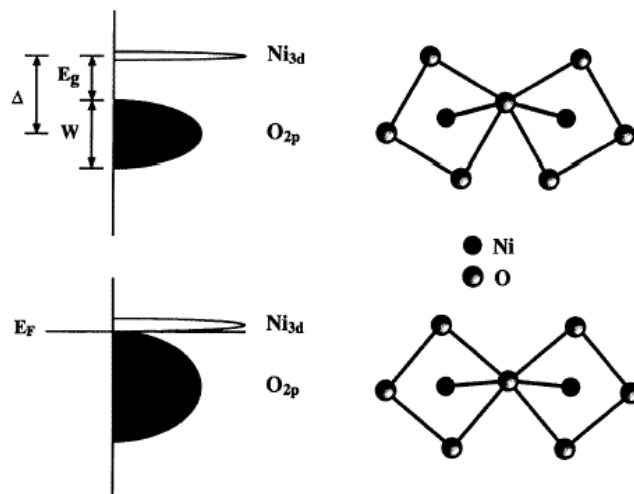


Рис.1.9. Перехід метал-ізолятор за схемою зарядопереносу.

Завершуючи огляд літературних даних, зупинимося на обговоренні тих основних проблем, які стосуються електронної структури серії оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ;  $Me = V, Ni$ ). В методичному плані на сьогоднішній день відсутні систематичні дослідження цих оксидів з одночасним використанням методів рентгеноелектронної, рентгенівської емісійної спектроскопії і зонних розрахунків. За межами цитувань в оглядовій частині даної роботи залишились нез'ясованими ряд питань, що стосуються електронної структури згаданих оксидів. А саме, відсутня інформація про їхні енергетичні характеристики, спінові і зарядові стани атомів, невідомою залишилась природа міжатомних хімічних зв'язків, структура валентних зон і зон провідності, відсутні відомості про залежності цих характеристик від атомного складу сполук.

Для вирішення поставлених питань були сформовані наступні основні наукові завдання:

- дослідити будову валентних і зон вакантних станів та з'ясувати вплив на них заміни як рідкоземельного елементу або ітрію, так і заміни  $3d$ -металу;
- вияснити роль субвалентних станів атомів на природу утворення хімічних зв'язків;
- отримати інформацію про зарядові стани атомів, що входять до складу досліджуваних сполук, та дослідити вплив окремих електронних оболонок атомів на механізм зарядопереносу при змінах складу оксидів;
- дослідити спінову поляризацію електронів та розглянути механізми утворення магнітних моментів окремих атомів і з'ясувати їх роль при формуванні загальних магнітних моментів елементарних комірок оксидів.

## 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даному розділі, присвяченому методам досліджень електронної структури оксидів, в стислій формі аналізуються можливості методів рентгеноелектронної спектроскопії та рентгенівської флуоресцентної спектроскопії при вивченні оксидів ванадію і нікелю з рідкоземельними елементами або ітрієм. Тут же приведені математичні викладки формалізму зонних розрахунків в наближенні функціоналу електронної густини, реалізовані в програмному пакеті Wien 2k [93, 94], який використано в дійсній роботі в розрахунках електронної структури досліджуваних сполук.

### 2.1 Експериментальні методи, використовувана апаратура

В даному розділі будуть розглянуті основні методи дослідження зразків: рентгеноелектронна спектроскопія, рентгенівська емісійна спектроскопія, а також методи отриманих експериментальних даних. Будуть обговорені переваги та недоліки методів, а також розглянуті основні способи спільного використання цих методів.

#### 2.1.1 Рентгеноелектронна спектроскопія

Обговоримо принципи і можливості даного методу. Детальне викладення основних принципів методу наведено в монографіях [95-99].

В основі рентгеноелектронної спектроскопії (РЕС) лежить фотоефект з використанням рентгенівського випромінювання, що дозволяє визначати енергію електронних рівнів ґрунтуючись на отриманих вимірах кінетичної енергії електронів. Теорія методу випливає з рівняння для фотоефекта, написаного ще у 1905 р. А. Ейнштейном:

$$h\nu = \Delta E_{\text{зв.}} + \Delta E_{\text{кін.}} \quad (2.1)$$

де  $h\nu$  – енергія кванта рентгенівського випромінювання;  $\Delta E_{\text{зв.}}$  – енергія зв'язку валентного або внутрішнього електрона в речовині;  $\Delta E_{\text{кін.}}$  – кінетична енергія електрона після фотоіонізації.

Знаючи  $h\nu$  і  $\Delta E_{\text{кін.}}$ , легко розрахувати  $\Delta E_{\text{зв.}}$  – енергію зв'язку або іонізації, яка характеризує хімічний зв'язок в сполуці. Метод рентгеноелектронної спектроскопії дозволяє досліджувати без руйнування поверхню зразка твердих тіл, в тому числі адсорбовані на ньому молекули, і процеси, що протікають на поверхні.

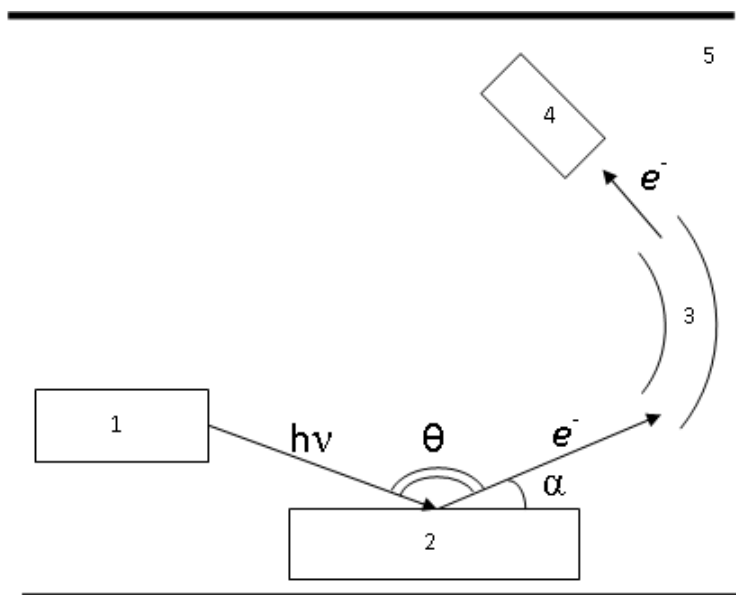


Рис. 2.1. Схема рентгеноелектронного спектрометра:

1 – рентгенівська трубка; 2 – зразок; 3 – електронний монохроматор; 4 – детектор; 5 – захист від магнітного поля Землі.

Принципова схема експериментальної установки показана на рис. 2.1. Рентгенівське випромінювання  $h\nu$  із трубки 1 попадає на зразок 2, поміщений поблизу вхідної щілини монохроматора (аналізатора) 3, і вибиває внутрішні і валентні електрони. Вибиті електрони надходять в електронний монохроматор 3 високої роздільної здатності для визначення їхньої кінетичної енергії і фокусування. Сфокусований пучок електронів, який відповідає певній лінії спектру досліджуваного елемента, надходить у детектор електронів 4.

РЕС дозволяє досліджувати і визначати в хімічній сполуці всі елементи, крім водню, у будь-якому агрегатному стані. Експеримент звичайно проводять із твердими речовинами у вигляді порошків або пластинок. Для дослідження легко летючих зразків використовують заморожування. Мінімальна маса елемента в зразку, яку можна досліджувати, становить близько  $10^{-5}$  г. Межа виявлення

елемента досягає  $10^{-7}$  і навіть  $10^{-9}$  г. Наприклад, завдяки даному методу виявлено, що кисень має лінію, пов'язану з  $1s$ -елекtrонами в області  $\sim 530$ - $534$  еВ, а атом фтору в районі  $\sim 684$ - $686$  еВ. Хоча і існує деякий діапазон в енергетичному спектрі положень  $1s$ -рівня елемента ( $\sim 5$  еВ) в різних хімічних сполуках, проте різниця енергій  $1s$ -ліній сусідніх елементів, наприклад кисню та фтору ( $\sim 150$  еВ), набагато більша даного розкиду. Це дозволяє використовувати даний метод для досліджень якісного складу зразка. [101, 102]

Зазвичай маса зразка коливається в межах від 10 до 100 мг. Зразки можна охолоджувати до температури рідкого азоту або нагрівати до кількох сотень градусів Цельсія. Основні вимоги до зразка досліджуваної речовини зводяться до двох вимог: речовина не повинна розкладатися у вакуумі і під впливом рентгенівського випромінювання. Переважна більшість хімічних речовин відповідає цим вимогам.

#### *Джерело рентгенівського випромінювання*

Джерелом рентгенівського випромінювання в лабораторних приладах зазвичай служать рентгенівські трубки, а в останні десятиліття в спеціалізованих спектральних станціях використовують синхронне випромінювання. В різних типах спектрометрів трубки працюють при анодних напругах і струмах  $V = 8 \div 15$  кВ,  $i = 20 \div 200$  мА. В якості збудника для досліджуваної речовини використовують характеристичне випромінювання анода. Анод зазвичай виготовляють з Al або Mg. Енергія  $K\alpha$ -ліній даних металів дорівнює 1486,6 і 1253,6 еВ відповідно.

Для поліпшення роздільної здатності приладу необхідне монохроматичне рентгенівське випромінювання для вибивання електронів із зразка. З цією метою іноді використовують тонкі фільтри між трубкою і зразком.

У якості безперервного (і поляризованого) рентгенівського випромінювання для енергій, зазвичай, до 350 еВ (а в ряді випадків і вище) використовують випромінювання синхротрона. Воно особливо ефективно при вивченні валентних рівнів.

Також існує методика використання потоку електронів з електронної гармати замість рентгенівського випромінювання для вибивання електронів із

зразка. Перевагою цього методу є легкість фокусування електронного пучка і можливість безупинно міняти енергію збудження. Треба, однак, врахувати два істотних недоліки електронного збудження: помітне розсіювання падаючих електронів, що істотно підвищує фон, особливо у твердих тілах, а також розкладання більшості речовин при електронному бомбардуванні.

#### *Роздільна здатність приладу*

Роздільна здатність приладу є однією з найважливіших характеристик. Вона залежить від ширини  $\Delta E_{\text{д}}$  лінії рентген електронного спектру. Величина  $\Delta E_{\text{д}}$ , вимірювана на половині інтенсивності лінії, залежить від наступних складових:

$$\Delta E_{\text{д}} = \Delta E_{\text{рив}} + \Delta E_{\text{ап}} + \Delta E_{\text{hv}} + \Delta E_{\text{н.з.}} \quad (2.2)$$

де  $\Delta E_{\text{рив}}$  – ширина енергетичного рівня, з якого іонізується реєстрований в подальшому електрон;  $\Delta E_{\text{ап}}$  – апаратне розширення, пов'язане з неможливістю здійснення ідеального фокусування електронів;  $\Delta E_{\text{hv}}$  – ширина на напіввисоті використаної рентгенівської лінії;  $\Delta E_{\text{н.з.}}$  – розширення, пов'язане з нерівномірною зарядкою частин порошку.

Значення  $\Delta E_{\text{рив}}$  змінюються в широких межах від десятих до сотих долей електрон-вольта. Оскільки ширина внутрішніх електронних рівнів зростає при переході від зовнішніх оболонок до більш глибоких, зазвичай вивчають внутрішні рівні з головним квантовим числом на 1-2 одиниці меншим, ніж у валентних електронах.

Значення  $\Delta E_{\text{ап}}$  в різних приладах в залежності від умов зйомки спектра коливається від 0,3 до 2 еВ. Зазвичай воно складає біля 1% від кінетичної енергії електронів, які поступають до монохроматора. Значення  $\Delta E_{\text{hv}}$  дорівнює 0,6-0,8 еВ для Mg  $K_{\alpha}$ - і Al  $K_{\alpha}$ -лінії.

Значення  $\Delta E_{\text{н.з.}}$  може досягти декількох десятих долей електрон-вольта. Для зменшення  $\Delta E_{\text{н.з.}}$  при підготовці зразка рекомендується досягати по можливості гладких і однорідних плівок досліджуваного порошку на поверхні зразка або опромінювати зразок повільними електронами.

Таким чином, значення  $\Delta E_{\text{д}}$  в середньому не перевищує 2-3 еВ. Роздільна здатність сучасних спектрометрів дозволяє розрізняти атоми одного і того ж елементу з різними ступенями окислення в одній і тій же сполуці.

Основною областю використання РЕС є випромінювання внутрішніх електронних рівнів атомів в речовині, однак, цей метод широко використовують і для дослідження валентних рівнів. Вже в перших працях по рентгеноелектронній спектроскопії було встановлено, що енергії зв'язку внутрішніх електронів чутливі до зміни атомів оточення. Хімічні зсуви цих рівнів використовують для досліджень хімічного стану атома в речовині. Зокрема, дослідження зсувів рентгеноелектронних ліній в ряді сполук дають цінну інформацію про ефективний заряд атомів і донорно-акцепторні властивості окремих фрагментів кристалу. Щодо рентгеноелектронних спектрів валентних електронів, то їх незалежність від правил відбору у відповідних електронних переходах призводить до того, що згадані спектри відображають електрони всіх симетрій, тобто, повну густину зайятих електронних станів сполук.

### 2.1.2 Рентгенівська емісійна спектроскопія

Одним з найбільш ефективних методів дослідження електронної структури твердого тіла є рентгенівська емісійна спектроскопія [103-105]. Рентгенівські смуги, отримані в результаті переходу електрона з зайнятої частини валентної зони на внутрішні рівні атомів, дозволяють судити про енергетичну протяжність цих зон, також про величенту енергетичних інтервалів, що містять електрони з хвильовими функціями різної симетрії, і про розташування особливих точок енергетичного розподілу електронної густини. При використанні рентгеноелектронних даних по енергіям зв'язку остівних електронів атомів даний метод дає змогу отримати інформацію про локалізацію парціальних станів відносно рівня Фермі. В той же час випромінювання енергетичних розташувань в рентгенівських спектрах дозволяє оцінити зарядові стани атомів в речовині.

Інтенсивність рентгенівських емісійних смуг можливо виразити інтегралом

$$I(v) = v^2 \int_{S(E)} \frac{|eM_{0v}|^2}{|\nabla E(k)|} dS \quad (2.3)$$

по ізоенергетичній поверхні  $S(E)$ , де для квадрату модуля матричного елемента вірогідність переходу (валентна зона, зона провідності  $\rightarrow$  остівні стани) можливо використовувати дипольне приближення в якому

$$P_v = |eM_{0v}|^2 = A \int \psi_v^*(k, r)(e\nabla)\psi_0(k, r)dv \quad (2.4)$$

де  $e$  – напрямок вектора потенціалу  $A=Ae$ ,  $\psi_v(k, r)$  – хвильова функція зовнішнього електрону, а  $\psi_0(k, r)$  – хвильова функція електрону остівного стану.

У випадку двокомпонентних кристалічних твердих тіл  $\psi_0(k, r)$  є сильно локалізованою функцією в околі вузлів кожного компонента. Інтеграл в формулі (2.4) визначається тільки тою областю зміни зонної хвильової функції  $\psi_v(k, r)$ , в якій  $\psi_0(k, r)$  помітно відрізняється від нуля. Якщо величина  $P_v$  для різних ізоенергетичних поверхонь  $S(E)$  є функцією, не залежною від  $\mathbf{k}$  в межах кожної ізоенергетичної поверхні, то в формулі (2.3) її можливо винести за знак інтегралу

$$I(E) = v^2 |eM_{0v}|^2 \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla E(k)|}, \quad (2.5)$$

де  $\int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla E(k)|} = N(E)$  – густина станів, і тоді:

$$I(E) = v^2 P(E) N(E) \quad (2.6)$$

В зв'язку з тим, що розподіл інтенсивності в рентгенівських емісійних смугах залежить від двох параметрів, виникло два напрямлення в інтерпретації рентгенівських даних. Відповідно до першого напрямлення передбачається, що немонотонний хід енергетичної залежності інтенсивності в смугах обумовлений складним характером розподілу зовнішніх електронів по енергіям, тобто  $N(E)$ - кривою, згідно другого – через складну залежність матричних елементів вірогідність переходу від енергії і квазіімпульсу електрона не дозволяє встановити деталі  $N(E)$ - кривої по розподілу інтенсивності в рентгенівських емісійних смугах. Кінцеве питання про достовірність того чи іншого підходу може бути вирішена тільки на основі широкого співставлення форми рентгенівських емісійних смуг з результатом відповідних теоретичних розрахунків. Крім того, співставлення спектрів різних серій як по формі, так і по основним параметрам – спектральному положенню, ширині, асиметрії,



інтенсивності – дозволяє, якщо не виключити, то, у всякому випадку, враховувати вплив вірогідності переходу.

В даній дисертації рентгенівські емісійні спектри отримані на автоматизованому рентгеноспектральному комплексі САРФ-1 (спектрометр автоматизований рентгенівський флуоресцентний). Розглянемо його технічні характеристики і можливості, методики виготовлення зразків і отримання конкретних спектрів досліджуваних оксидів рідкоземельних елементів.

#### *Призначення та технічні дані рентгенофлуоресцентного спектрометра САРФ-1*

Рентгенівський флуоресцентний спектрометр САРФ-1, призначений для виміру спектрів в ультра м'якій рентгенівській області в діапазоні 0,5 - 9,5 нм. Даний прилад широко використовується в науково-дослідній роботі для розшифрування структури електронних станів у ближній до рівня Фермі зоні валентної смуги, також для отримання результатів про парціальні внески станів різної симетрії в енергетичний розподіл повної електронної густини станів у валентній смузі зразків.

Перерахуємо ряд технічних характеристик спектрометра:

1. Відтворюваність визначення положення спектральних ліній: *не гірше 0,1 eV.*
2. Схема фокусування: *за Йоганном.*
3. Радіус вигину кристалів: *500 мм.*
4. Кристал-аналізатор: *RbAP ( $2d=26,136^{\circ}$ ).*
5. Основна абсолютна похибка визначення енергії лінії спектру *не перевищує  $0,8 \cdot 10^{-19}$  Дж (0,5 eV).*
6. Тиск, Па (мм рт. ст.), не перевищує  
*в об'ємі рентгенівського джерела  $6,5 \cdot 10^{-5}$  ( $5 \cdot 10^{-7}$ )*  
*у спектрометричному об'ємі  $6,5 \cdot 10^{-4}$  ( $5 \cdot 10^{-6}$ )*
7. Живлення спектрометра здійснюється від трифазної мережі змінного струму частотою 50 Гц, напругою 380/220 В.
8. Живлення рентгенівської трубки здійснюється від окремого блоку, його номінальна вихідна потужність становить 10 кВт (10 кВ, 1 А);

9. Витрата рідкого азоту: *на 8-10 годин роботи не перевищує 16 л.*

10. Детектори випромінювання: *проточно-пропорційний газовий лічильник; інтервал робочої напруги детекторів при атмосферному тиску газу наповнювача 1700 – 2200 В; максимальна швидкість рахунку  $5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ;*

## **2.2 Теорія функціоналу густини як методу рішення квантової задачі багатьох тіл**

В даному розділі будуть розглянуті можливості зонних розрахунків при вивченні електронної структури кристалів, будуть наведені данні про методи відбору необхідних параметрів для проведення конкретних розрахунків при дослідженні розглянутих в даній дисертації оксидів.

Метод функціоналу електронної густини, заснований на теорії функціоналу густини (DFT) Хохенберга-Шэма, є одним з основних першопринципних методів досліджень структури речовини. Хохенбер-Шэм показали, що повну енергію основного стану багато електронної системи можна однозначно виразити у вигляді функціоналу густини зарядів. Кон і Шэм потім показали, що густина зарядів може бути отримана із самоузгодженої системи рівнянь Хатрі-Фока, що містить деякий ефективний потенціал, що є функціоналом густини, вигляд якого заздалегідь невідомий. У наближенні локальної густини (LDA) цей ефективний функціонал виражається через густину обмінно-кореляційної енергії електронного газу, причому електронна густина вважається приблизно однорідною і постійною на місці одного електрона. Це наближення виявилось доволі точним і стало найбільш популярним.

*Перейдемо до стислого розгляду його основних положень.*

За загальною теорією, тверде тіло можливо представити у вигляді сукупності важких - позитивно заряджених часток (ядер) і легких - негативно заряджених (електронів). При розгляді системи з  $N$  ядер, маємо справу із задачею на  $N+ZN$  частинок, які електромагнітно взаємодіють між собою ( $Z$ - це атомний номер частинки). Введемо точний багаточастковий Гамільтоніан для такої системи:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|}, \quad (2.7)$$

де  $M_i$ - маса ядра, що перебуває в точці  $\vec{R}_i$ , електрони мають маси  $m_e$  і координати  $\vec{r}_i$ . Перший доданок виразу являє собою кінетичну енергію ядер, а другий - електронів. Останні три доданки описують електрон-ядерну, електрон-електронну і ядерно-ядерну Кулонівські взаємодії. Нажаль точного рішення даного рівняння (2.7) знайти поки що не вдалося, тому для спрощення задачі необхідно зробити принаймні 3 рівні наближення.

Для першого рівня використаємо наближення Борна-Оппенгеймера. Він полягає в тому, якщо прийняти ядра набагато важчими за електрони, то, виходячи з цієї причини, їх можливо вважати нерухомими. В такому припущенні одержуємо задачу з  $NZ$  взаємодіючих негативних частинок, що рухаються в потенціалі ядер.

Такий метод вирішення задачі одержав назву наближення Борна-Оппенгеймера для Гамільтоніану. В цьому наближенні ядра нерухомі, тобто мають нульову кінетичну енергію, тож перший доданок в (2.7) дорівнює нулю, а останній перетворюється в константу. Залишилися кінетична енергія електронів, потенціальна енергія електрон-електронної взаємодії та потенціальна енергія електронів у (вже зовнішньому для них) потенціалі ядер. Формально це записується так:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.8)$$

Варто відзначити, що складові кінетичної енергії електронів і енергії електрон-електронної взаємодії в (2.8) залежать тільки від факту, що ми працюємо із багато електронною системою. Це означає, що немає залежності від вигляду окремих багато електронних систем, будь то молекули  $\text{Br}_2$  або  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}$  або  $\text{Fe}$ , ОЦК- $\text{Fe}$  або ГЦК- $\text{Fe}$ . Ця частина універсальна. Індивідуальна інформація про систему (які ядра і на яких позиціях) повністю задається за допомогою  $\hat{V}_{ext}$ .

Далі, для другого рівня наближення, використаємо теорію функціоналу густини. Хоча отримана квантова задача багатьох тіл (наближення Борна-Оппенгеймера) набагато простіше початкової, проте все ще до тепер є дуже складною для розв'язання. Для полегшення вирішення задачі з Гамільтоніаном у формі (2.8) існують кілька доречних наближень. Одним із них виявився дуже доречним і важливим метод Хартрі-Фока, його опис можливо знайти у багатьох книгах з конденсованого стану речовини (як наприклад, роботи [106-108]). Цей метод добре виконується для атомів і молекул, і тому отримав широке застосування у квантовій хімії. Проте існує недолік у випадку твердих тіл, а саме його не достатня точність. Зупинимось, та не станемо докладно розглядати метод Хартрі-Фока, а, скоріше, пояснимо більше сучасний і, можливо, більш могутніший метод такий, як теорію функціоналу густини (*Density Functional Theory* - *DFT*). Хоч історія методу простирається до початку 21 століття, формально *DFT* була розвинена ще у 1964 році на основі двох теорем, доведених Хохенбергом і Коном [109-111].

Теореми Хохенберга і Кона наступні:

Теорема 1. *Існує взаємно однозначна відповідність між густиною електронів основного стану  $\rho(\vec{r})$  багато електронної системи (атом, молекула, тверде тіло) і зовнішнім потенціалом  $\hat{V}_{ext}$ . Прямим наслідком теореми є те, що математичне очікування будь-якого вимірного оператора  $\hat{O}$  основного стану є однозначно визначений функціонал електронної густини основного стану:*

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho], \quad (2.9)$$

де  $\Psi$ - хвильова функція основного стану системи.

Теорема 2: *Якщо  $\hat{O}$  є Гамільтоніаном  $\hat{H}$  основного стану, то функціонал повної енергії  $H[\rho] = E_{V_{ext}}[\rho]$  здобуває наступний вигляд:*

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

де  $F_{HK}[\rho]$  функціонал густини Хохенберга-Кона, універсальний для будь-яких багато електронних систем. А  $E_{V_{ext}}[\rho]$  досягає мінімального значення

(рівного повної енергії основного стану) при густині основного стану, що відповідає  $\hat{V}_{ext}$ .

Звернемо увагу на деякі ключові наслідки, що випливають із сформульованих вище положень: *оборотність* (взаємно однозначна відповідність  $\rho \leftrightarrow V_{ext}$ ), *універсальність* і *варіаційний підхід* (мінімальне значення).

Перше, відповідність між густиною основного стану і зовнішнім потенціалом стає взаємно однозначною. Стає зрозумілим, що будь-яка досліджувана багато електронна система має особливий зовнішній потенціал, що разом з Гамільтоніаном (2.8) і рівнянням Шрьодінгера призводить до особливої багато електронної хвильової функції основного стану. Знаючи цю хвильову функцію, легко одержати відповідну електронну густину. Зовнішній потенціал відіграє важливу роль на шляху до густини основного стану, що взаємодіє з ним. Можливо вирішити, що густина містить менше інформації про систему, ніж хвильова функція. В цьому випадку потрібно було б шукати єдиний зовнішній потенціал, за умови що дана лише густина основного стану. Проте перша теорема Хохенберга і Кона саме стверджує, що це можливо. Густина містить багато інформації за умови, що відома хвильова функція. Це дає змогу дізнатися все про атом, молекулу або тверде тіло. На основі густини можливо отримати всі спостережувані величини, представивши їх у вигляді функціоналу густини.

Друге, універсальність функціоналу густини Хохенберга-Кона  $F_{HK}[\rho]$ . Рівняння (2.11) можна легко виразити через оператор густини, та при відомій густині основного стану можна (однозначно) визначити внесок зовнішнього потенціалу в повну енергію системи. Проте зазначимо, що явного вираження для функціоналу Хохенберга-Кона  $F_{HK}[\rho]$  не відомо, тому що  $F_{HK}[\rho]$  не містить інформації про ядра та їхні положення, це універсальний функціонал, що можливо застосувати для будь-якої багатоелектронної системи. В принципі, існує такий вираз для  $F_{HK}[\rho]$ , що може застосовуватися до будь-яких атомів, молекул або твердих тіл, які можна собі представити.

Отже, оператор густини  $\hat{\rho}(\vec{r})$  для системи з  $N$  часток виглядає так

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r})$$

таким чином, що оцінка для багаточасткової хвильової функції  $\Psi$  дає густину:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi(\vec{r}, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (2.12)$$

$$= \langle \Psi(\vec{r}, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \right| \Psi(\vec{r}, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (2.13)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_i \dots d\vec{r}_N \quad (2.14)$$

Третє, друга теорема дозволяє застосувати варіаційний принцип Релея-Рітца для пошуку густини основного стану. Існує безкінечна кількість густин, проте тільки один мінімальний функціонал енергій  $E_{V_{ext}}[\rho]$  може бути густиною основного стану та зовнішнього потенціалу системи  $V_{ext}(\vec{r})$ . Звісно що це можливо, тільки якщо буде відомий  $F_{HK}[\rho]$ . Проте знаючи  $\rho$ , можливо вважати, що відомо всю інформацію про систему.

Варто ще раз підкреслити зміст функціонала енергії  $E_{V_{ext}}[\rho]$ . Коли він обчислюється для густини  $\rho$ , що відповідає потенціалу твердого тіла  $V_{ext}$ , це дає змогу отримати енергію основного стану. Проте, якщо його обчислити для будь-якої іншої густини, значення, що отримано, не має ніякого фізичного змісту.

*Рівняння Кона-Шема.*

В 1965 році було опубліковано рівняння Кона-Шема, що перетворило DFT у практичний інструмент [112]. Це практичні процедури, що дають можливість одержати густину основного стану. В даному рівнянні кореляційна енергія описується як частина повної енергії, представлена в точному рішенні, але відсутня у розв'язку Хартрі-Фока. Отже, функціонали повної енергії  $E_e[\rho]$  і  $E_{HF}[\rho]$ , що відповідають точному Гамільтоніану і Гамільтоніану Хартрі-Фока відповідно приймають вигляд:

$$E_e = T + V \quad (2.15)$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{V_H + V_x}_V \quad (2.16)$$

Тут  $T$  і  $V$  - точні функціонали кінетичної енергії і енергії електрон-електронного потенціалу,  $T_0$  - функціонал невзаємодіючого електронного газу,  $V_H$  представляє внесок Хартрі, а  $V_x$  - обмінна взаємодія. Підставляючи (2.16) в (2.15), отримаємо, що функціонал обмінної взаємодії приймає вигляд:

$$V_c = T - T_0 \quad (2.17)$$

Відповідний внесок обмінної взаємодії в повну енергію визначається як частина, що присутня у рішенні Хартрі-Фока, але відсутня в рішенні Хартрі. Очевидно, якщо функціонал Хартрі має вигляд:

$$E_H = T_0 + V_H, \quad (2.18)$$

він може бути виражений як

$$V_x = V - V_H \quad (2.19)$$

Маючи це, можливо переписати функціонал Хохенберга-Кона в такий спосіб:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H = T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \end{aligned}$$

де  $V_{xc}$  - функціонал обмінно-кореляційної енергії. Для нас він не відомий, тому що містить тільки внесок складного обміну і кореляційний. Якщо припустити, що ми знаємо  $V_{xc}$ , то можливо записати функціонал енергії як:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.20)$$

Використаємо другу теорему Хохенберга-Кона, щоб знайти густину основного стану. Для цього розглянемо вищезгаданий вираз також і як функціонал енергії невзаємодіючого класичного електронного газу, який піддали дії двох зовнішніх потенціалів: ядер і обмінно-кореляційного. Відповідний Гамільтоніан, так званий Гамільтоніан Кона-Шема, отримає вигляд:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.21)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.22)$$

де обмінно-кореляційний потенціал наведений як похідна функціоналу

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.23)$$

Отже, теорему Кона-Шема можна сформулювати так: *точна густина основного стану  $\rho(\vec{r})$   $N$ -електронної системи приймає вигляд*

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (2.24)$$

де одно електронні хвильові функції  $\phi_i(\vec{r})$  - це  $N$  рішень рівняння Кона-Шема з нижчими значеннями енергій

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.25)$$

Тож для пошуку густини основного стану більше не потрібно використовувати другу теорему Хохенберга-Кона. Достатньо використати рішення одночасткових рівнянь для часток, що не взаємодіють, подібних до рівнянь Шрьодінгера. Використання стандартного рівняння Шрьодінгера привело б до набагато більш складних парних систем диференціальних рівнянь, які враховують електрон-електронну взаємодію.

Зауважимо, що одночасткові хвильові функції  $\phi_i$  - це не хвильові функції електронів. Ці функції описують математичні квазічастинки, які не мають безпосереднього фізичного змісту. З упевненістю можна сказати, що загальна густина цих квазічастинок дорівнює істинній електронній густині. Також одночасткові енергії  $\epsilon_i$  - це не енергії окремих електронів.

Як обмінно-кореляційний оператор  $V_{xc}$ , так і оператор Хартрі  $V_H$  залежать від густини  $\rho(\vec{r})$ , яка, у свою чергу, залежить від шуканих  $\phi_i$ . Це означає, що ми отримали проблему самоузгодження: рішення ( $\phi_i$ ) визначають вихідне рівняння ( $V_H$  і  $V_{xc}$  в  $H_{KS}$ ), і рівняння не може бути записано та вирішено поки не буде відомо його розв'язання. Аби вирішити дані труднощі, використовують ітераційний підхід. Підбирається якась початкова густина  $\rho_0$ , відповідно до якої



формується Гамільтоніан  $H_{KS1}$ . Ведеться пошук власних значень, за якими складається ряд  $\phi_1$ , що дозволяє визначити густину  $\rho_1$ . Напевно  $\rho_0$  буде відрізнятися від  $\rho_1$ . Потім за густиною  $\rho_1$  будують Гамільтоніан  $H_{KS2}$ , що дасть  $\rho_2$  і т.д. Цю процедуру можливо побудувати таким чином, що послідовність зможе зійтися до якоїсь  $\rho_f$ , що призведе до Гамільтоніану  $H_{KSf}$ , що знову дасть рішення  $\rho_f$ : тоді ця кінцева густина буде погодженою з Гамільтоніаном.

Розглянемо далі обмінно-кореляційний функціонал. Описана вище схема Кона-Шема є строгою. В цій схемі ніяких припущень, окрім наближення Борна-Оппенгеймера, зроблено не було. Проте у ній знехтували фактом про відомість обмінно-кореляційний функціоналу. Саме тут доведеться ввести основні наближення.

Саме таким наближенням є наближення локальної густини (LDA), яке припускає, що обмінно-кореляційний функціонал отримає вигляд:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.26)$$

Функція  $\epsilon_{xc}(\rho)$  для однорідного електронного газу визначається за рахунок вираховування кінетичної енергії газу, що не взаємодіє з енергії Хартрі, і чисельно відома. Це положення означає, що обмінно-кореляційна енергія, обумовлена відповідною густиною  $\rho(\vec{r})$ , може бути знайдена шляхом поділу матеріалу на нескінченно малі об'єми з постійною густиною. Кожен з цих внесків в обмінно-кореляційну енергію, такий що, якби всі ці об'єми були заповнені однорідним електронним газом, що має густину, рівну загальній електронній густині вихідного матеріалу в цьому об'ємі.

При побудові можливо чекати, що LDA буде добре працювати для систем з повільно мінливою густиною. Проте виявляється, що це наближення дуже точне для багатьох інших випадків.

Наступним логічним кроком буде поліпшення LDA. Для цього потрібно зробити обмінно-кореляційний внесок кожного нескінченно малого об'єму залежним не тільки від локальної густини в цьому об'ємі, а, також, і від густини в

сусідніх об'ємах. Інакше кажучи, в цій системі буде відігравати роль ще і градієнт густини. Таким чином, це наближення називається узагальненим градієнтним наближенням (*GGA-generalized gradient approximation*). Взагалі GGA представляє густину трохи краще, ніж LDA, проте існує кілька неточностей. Так, як існує лише один LDA обмінно-кореляційний функціонал, тому що  $\epsilon_{xc}$  визначається однозначно. Проте існує певна доля у виборі градієнту густини, а тому можливе існування декількох версій GGA (це перша неточність). Так як, на практиці часто підганяють кандидата GGA-функціоналу за допомогою вільних параметрів для численних експериментальних даних на атомах та молекулах. Функціонал готовий для використання у твердому тілі, коли найкраще підігнані параметри зафіксовані. Тому таке припасування обчислення GGA, чесно кажучи, емпіричне, так, як використовує експериментальну інформацію (друга неточність). Проте, варто зазначити, що не існує GGA, в яких би не було б параметрів.

Детальніше перейдемо до розгляду третього рівня наближення. Незважаючи на те, що ми використовували ХФ або DFT на 2 рівні наближень, все закінчується нескінченною кількістю одноелектронних рівнянь (m-ціле число, що нумерує рівняння) типу :

$$\underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right)}_{\hat{H}_{SP}} \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (2.27)$$

В рівнянні  $\hat{H}_{SP}$  позначено одночастковий Гамільтоніан. Для ХФ  $V_\alpha$  - оператор обміну.  $\phi_m$  - істинні одно електронні (або одночасткові) орбіталі. Обмін розглядається точно, але кореляційні ефекти не включаються взагалі. Вони лише можуть додаватися в доробках до методу Хартрі-Фока.

У випадку для DFT  $V_\alpha$  - це обмінно-кореляційний оператор в *L(S)DA* (*Local Spin Density Approximation* – наближення локальної спінової густини), GGA або іншому наближенні. В системі розглядається і обмін, і кореляція, але обидва тільки приблизно.  $\phi_m$  - розрахункові одночасткові орбіталі.

В рівняннях Хартрі-Фока і Кона-Шема подібність означає, що і вирішити їх можна такими самими ж методами. Під терміном «вирішення» мається на увазі,

що більшість методів полягає у знаходженні коефіцієнтів  $c_p^m$  в розкладанні  $\phi_m$  по даному базису  $\phi_p^b$ :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (2.28)$$

Хвильові функції  $\phi_m$  належать до функціонального простору нескінченної розмірності, тому  $P$ , в принципі, нескінченно. Проте на практиці працюють із кінцевим рядом базисних функцій. Такий обмежений базис не можливо точно описати  $\phi_m$ , але можна спробувати відшукати базис, що буде добре наближати функцію  $\phi_m$ .

Якщо вибрати кінцевий базис (та, відповідно, обмежене значення  $P$ ), то можна сформулювати рівняння (2.27) у вигляді задачі на відшукування власних функцій. При заданому  $m$ , підставляючи рівняння (2.28) в (2.27) та помноживши зліва на  $\langle \phi_i^b |$  ( $i = 1, \dots, P$ ), отримаємо:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \in_m \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

Стають помітними матричні елементи одночасткових Гамільтоніанів основних станів і елементи матриці перекриття  $S_{ij}$  (вона буде одиничною, якщо базисні функції ортогональні). Діагоналізація Гамільтонової матриці дасть  $P$  власних значень і  $P$  рядів коефіцієнтів, які виражають кожну з  $P$  власних функцій у даному базисі (якщо потрібно більше власних функцій, потрібно збільшити  $P$ ). Чим більше  $P$ , тим краща апроксимація власної функції, але таким чином доведеться більше розрахункового часу для діагоналізації матриці в рівнянні (2.29).

Стає помітно, що символ  $m$  залишається і для квантових чисел  $(n, \vec{k})$ . Буде можливо і більш зручно використати для кожного  $\vec{k}$  різні базисні набори, що істотно зменшить  $P$ , але приведе до такого ж зростання рівнянь для пошук власних значень, як число  $\vec{k}$ -векторів.

Постає питання, який набір базисних функцій буде найкращим? У випадку, коли функції з базисного набору дуже схожі з  $\phi_m$ , то для гарного наближення  $\phi_m$  досить невеликої кількості, і таким чином,  $P$  і розмір матриці будуть малі. Такий базис можна вважати ефективним. Проте це припущення, що ми знаємо рішення ще до початку пошуку. Тому набір базисних функцій не може бути універсальним: у деяких особливих випадках він швидко приведе до рішення, але в більшості випадків він опише хвильові функції не досить добре. Через поганий базис губиться частина істинної інформації, і такий набір базисних функцій стає неефективним.

### **2.3 Методичні особливості досліджень електронної структури сполук оксидів ванадію та нікелю з рідкоземельними елементами**

Щоб підтвердити одно фазність досліджуваних зразків і відповідність їх параметрів кристалічних решіток літературним даним було проведено рентгеноструктурний аналіз сполук. Підтверджено, що кристалічні ґратки сполук  $LnMeO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ;  $Me = V, Ni$ ) належать до орторомбічної сингонії та характеризуються просторовою групою  $Pbnm/Pnma$  (№ 62).

Для дослідження електронної будови згаданих оксидів застосований комплексний підхід, заснований на використанні рентгеноелектронних і рентгенівських спектрів, а також зонних розрахунків у наближенні лінійного методу приєднаних плоских хвиль (ЛППВ) із градієнтною апроксимацією електронної густини (GGA-generalized gradient approximation) при застосуванні програмного коду Wien2k.

Що стосується рентгеноелектронних спектрів досліджуваних оксидів, які використані в експериментальній частині даної дисертаційної роботи, то вони отримані на спектрометрі SERIES 800XPS англійської фірми Kratos Analytical. Збудження рентгенівських фотоелектронних спектрів здійснювалося за допомогою  $AlK_{\alpha}$ -рентгенівського випромінювання з енергією фотонів 1486,6 eV. Температура досліджуваних зразків в процесі отримання рентгеноелектронних спектрів підтримувалась близькою до кімнатної. Точність визначення енергії

зв'язку електронів склала – 0,1 еВ. Врахування зарядки зразків під час зйомки відбувалося за допомогою калібрування шкали по положенню 1s- рівня вуглецю (285,0 еВ).

Також, для вирішення поставлених завдань даної роботи об'єктами спектральних досліджень були обрані найбільш інформативні рентгеноемісійні смуги сполук. Так, вивчення емісійних кисневих  $K\alpha$ -смуг, що відповідають переходу  $2p \rightarrow 1s$ , разом з рентгеноелектронними O1s-спектрами дозволяє одержувати інформацію про розподіл валентних O2p-електронів.

Рентгенівські флуоресцентні  $OK\alpha$ - спектри рідкоземельних оксидів перехідних металів отримані на спектрометрі САРФ-1 з кристалом аналізатором RbAP і проточним пропорціональним лічильником, використаним як детектор випромінювання.

Для розрахунку повної та парціальних густин станів, дисперсійних залежностей  $E(\vec{k})$  оксидів використаний спінополяризований варіант методу з врахування кореляцій Ln4f- і Me3d- електронів у формалізмі GGA+U [113, 114].

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 [115-121] (Таблиця 2.1)

Таблиця 2.1 Структурні характеристики досліджуваних оксидів.

<i>Ln</i>		<i>Me</i>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	Параметри решітки (Å)	
LaVO <sub>3</sub>						
x	0,029	0,5	0,488	0,283	a	5,555
y	0,250	0,0	0,250	0,039	b	7,848
z	0,995	0,0	0,071	0,717	c	5,553

NdVO <sub>3</sub>						
x	0,052	0,0	0,479	0,296	a	5,580
y	0,250	0,0	0,250	0,048	b	7,762
z	0,987	0,5	0,085	0,702	c	5,461
NdNiO <sub>3</sub>						
x	0,034	0,0	0,492	0,284	a	5,389
y	0,250	0,0	0,250	0,038	b	7,610
z	0,994	0,5	0,070	0,715	c	5,381
SmVO <sub>3</sub>						
x	0,513	0,5	0,201	0,593	a	5,394
y	0,943	0,5	0,299	0,469	b	5,582
z	0,750	0,5	0,449	0,250	c	7,684
SmNiO <sub>3</sub>						
x	0,992	0,5	0,071	0,706	a	5,324
y	0,045	0,0	0,481	0,298	b	5,419
z	0,250	0,0	0,250	0,046	c	7,560
GdVO <sub>3</sub>						
x	0,064	0,0	0,469	0,299	a	5,620

y	0,250	0,0	0,250	0,051	b	7,643
z	0,983	0,5	0,101	0,695	c	5,35
GdNiO <sub>3</sub>						
x	0,063	0,0	0,477	0,297	a	5,485
y	0,250	0,0	0,250	0,047	b	7,511
z	0,985	0,5	0,089	0,704	c	5,261
YVO <sub>3</sub>						
x	0,431	0,0	0,96	0,304	a	5,606
y	0,75	0,0	0,25	0,056	b	7,574
z	0,981	0,0	0,889	0,191	c	5,278

$\alpha=90$     $\beta=90$     $\gamma=90$    Просторова група   Pbnm/Pnma (62)

Радіуси непересічних атомних МТ (muffin-tin) сфер вибиралися з міркувань мінімізації розмірів міжсферної області в оксиді з найменшим об'ємом елементарної комірки. Такий методичний прийом дозволяє коректним чином враховувати перерозподіл електронних густин у МТ-сферах структурно однотипних атомів при розгляді питань про зміни їхніх зарядових станів у сполуках різного атомного складу. У результаті дотримання умов такого підходу радіуси МТ-сфер для атомів ітрію і ряду рідкоземельного елементу досліджуваних оксидів виявилися рівними 2,29 Å, для металів ( $Me=V, Ni$ ) – 1,92 Å і для атомів кисню ( $O_1$  і  $O_2$ ) – 1,69 Å. У розрахунках густини станів використовувалося 75 точок у не привідній частині зони Бріллюена досліджуваних сполук. Для апроксимації хвильових функцій  $Ln4f$ -,  $Me3d$ - і  $O_{1,2}2p$ -

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 восьми, а для максимальних величин орбітального квантового числа парціальних хвиль у середині сфер і в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів прийняті відповідно значення  $l=10$  і  $l=4$ .

Значення  $U_{эфф.} = U - J$  ( $U$  та  $J$ - кулонівський і обмінний параметри відповідно) для атомів рідкоземельних елементів, ітрію, ванадію і нікелю вибиралися таким чином, щоб значення енергій зв'язку електронів, отримані з рентгеноелектронних спектрів, були близькі до значень енергій одержаних з розрахунків. Співставлення результатів експерименту з розрахунковими даними проводилися по основним максимумам електронних густин.

Найкраща відповідність результатів квантово-механічних розрахунків з експериментом досягнуто при виборі параметра  $U_{эфф.}$  (Ry) для досліджуваних оксидів:

Таблиця 2.2 Значення параметрів  $U_{эфф.}$  (Ry), які були використані при розрахунку електронної структури оксидів  $LnMeO_3$  в моделі GGA+  $U_{эфф.}$

$LnMeO_3$	V		Ni	
	(Ln)4f-	(V)3d-	(Ln)4f-	(Ni)3d-
La	0,000	0,14197	-	-
Nd	0,716	0,209	0,75	0,45
Sm	0,493	0,200	0,65	0,45
Gd	0,640	0,260	0,91	0,45
Y	0,000	0,236	-	-



### 3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ВАНАДИТІВ $LnVO_3$ ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$ )

В даному розділі дисертаційної роботи будуть обговорені сполуки оксидів ванадію з рідкоземельними елементами та ітрієм. Проведено детальний аналіз отриманих даних як теоретичних розрахунків, так і експериментальних спектрів ванадитів. В якості експериментальних даних обговорюється форма та енергетичні особливості отриманих рентгеноелектронних спектрів, а також, отримані дані співставляються з повними густинами станів, які були отримані в результаті зонних розрахунків. Співставлення теоретичних та експериментальних викладок несе в собі двояке спрямування: по-перше, отримані зонні розрахунки в повній мірі дають можливість інтерпретувати отримані експериментальні дані, та по-друге, це дає можливість достовірного обґрунтування отриманих теоретичних розрахунків. Що стосується самих зонних розрахунків, то завдяки їм виникає можливість більш детально проаналізувати електронну будову оксидів, та механізми утворення хімічних зв'язків в досліджуваних сполуках. Основну увагу при розгляді досліджуваних сполук в даному розділі дисертаційної роботи приділено будові валентної зони та зони провідності, зарядовим, спіновим та магнітним характеристикам даних оксидів.

#### 3.1 Електронна будова ванадиту лантану $LaVO_3$

Електронна конфігурація вільних атомів лантану  $La[Xe]5d^16s^2$  не містить в своєму складі заповнених  $4f$ -станів. Завдяки цьому вони, як було розглянуто в оглядовій частині роботи [39], не проявляють себе в фотоелектронних смугах валентних станів сполук з лантаном. Це суттєво спрощує структуру самих смуг і дозволяє практично в «чистому вигляді» розглядати процеси гібридизації інших електронних станів атомів. У повній мірі це повинно відноситись і до розглянутого в цьому розділі дисертації ванадиту лантану  $LaVO_3$ . Крім того, для серії сполук ванадиту з рідкоземельними елементами ванадит лантану є фактично «стартовим», цей факт дозволяє прослідкувати вплив ефектів заповнення

електронами 4*f*-оболонки лантаноїдів на електронну структуру згаданих у назві розділу серії оксидів.

Аналіз результатів досліджень варто розпочати з розгляду експериментальних даних, щоб оцінити ступінь їх згоди з проведеними зонними розрахунками. На рис. 3.1 зображений рентгеноелектронний спектр (РЕС) ванадиту  $\text{LaVO}_3$ , а також приведені криві повної густини його валентних станів, які отримані в результаті виконаних в даній роботі зонних розрахунків. Поєднання структури РЕС та кривих, що відображають густину станів електронів, проведено за характерними максимумами, які проявляються на обох типах кривих.

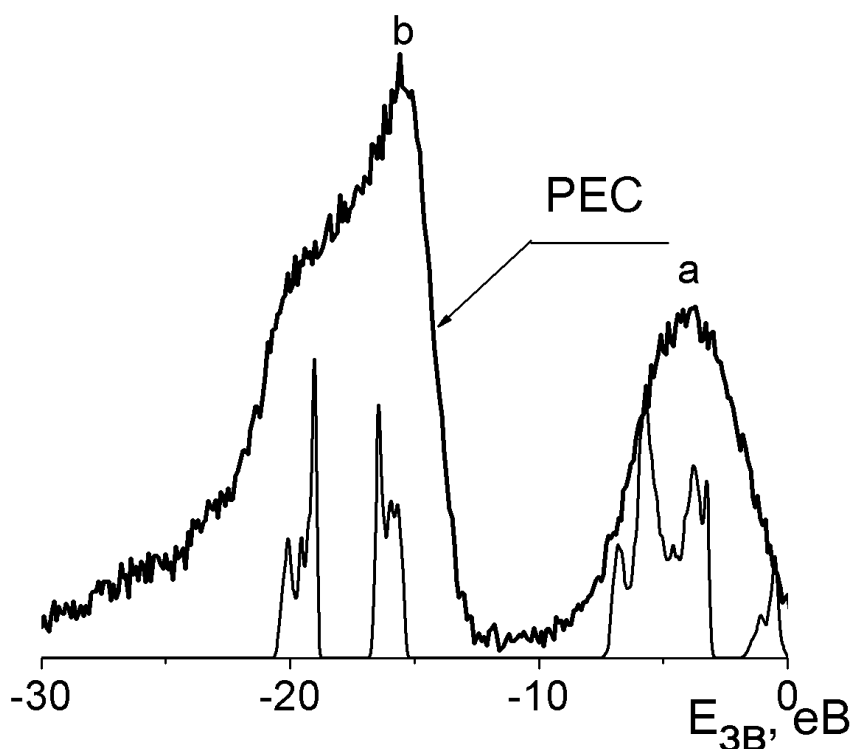


Рис. 3.1 Рентгеноелектронний (РЕС) спектр оксиду  $\text{LaVO}_3$  і повна густина його валентних електронів (тонка лінія). Тут і далі в аналогічних рисунках з рентгеноелектронними спектрами на осі абсцис відкладені значення енергій зв'язку ( $E_{\text{зв}}$ ) електронів.

На експериментальному спектрі виділяються дві яркі особливості *a* і *b*. Перша з них по шкалі енергій зв'язку електронів простягається на «глибину» порядку до -10 еВ, тоді як інша знаходиться в околі енергій -13.2 ÷ -25.0 еВ. Що стосується інтенсивностей компонентів, то, як видно з обговорюваного рисунка,

для смуги  $a$  в спектрі характерно її занижене значення. Згадані енергетичні характеристики і відношення інтенсивностей компонентів  $a$  і  $b$  у цілому залишаються такими ж як і для аналогічних спектрів полуторних оксидів лантану і його фторидів [24, 39], що, звичайно, обумовлено відсутністю електронів в  $4f$ -оболонці атомів лантану в  $\text{LaVO}_3$ . Повна густина валентних електронних станів, що приведена тут же, на обговорюваному рисунку, відповідає експериментально отриманому спектру. Особливо, наглядно це проявляється при співпадінні структурних особливостей смуг  $a$  і  $b$  з формами відповідних їм повних густин.

Співпадіння результатів розрахунків і експерименту дозволяє зробити висновок про те, що, по-перше, запропонована у другому розділі дисертації методика розрахунків електронної структури ванадиту лантану виявилась вірною і, по-друге, вважати вірними розглянуті нижче отримані розрахункові данні. Проаналізуємо їх.

В структурі електронних густин зайнятих станів досліджуваного оксиду (Рис. 3.2а), можна виділити дві характерні особливості, які, як і в РЕС, помічені буквами  $a$ ,  $b$ . Перша з них розташована біля рівня Фермі в області енергій ( $0,0 \div -7,6$  eV). Як видно з отриманих даних вона переважно утворена гібридизованими станами атомів ванадію і кисню (Рис. 3.2а). Зазначимо, що ця структура відображає основні ковалентні міжатомні взаємодії в досліджуваних оксидах.

Як видно з рисунків 3.2а та 3.2б внески, як в повну густину станів так і в парціальні стани атомів лантану, надзвичайно малі в розглянутій енергетичній області. В свою чергу правило зарядового сполучення атомів, що входять в склад оксиду  $\text{LaVO}_3$ , призводить до висновку про те, що лантан знаходиться в стані  $\text{La}^{3+}$ . Ці обидві обставини вказують на те, що хімічний зв'язок атомів лантану з атомами оточення в решітці обговорюваного ванадиту є в основному іонним. Не виключено, що відносна слабкість такої взаємодії і є причиною того, що утворення твердих розчинів на основі обговорюваного оксиду «прямує» по лінії заміщення атомів лантану – дійсно, відома система оксидів  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_3$ , де А – атоми елементів заміщення [8, 9, 122, 123].

Оцінімо вклади окремих атомних парціальних станів в формування структури «приферміївської» особливості *a*. Як видно з рисунків 3.2 і 3.3 в області *a* найбільша густина відповідає  $V3d$ - та  $O_{1,2}2p$ - електронам.

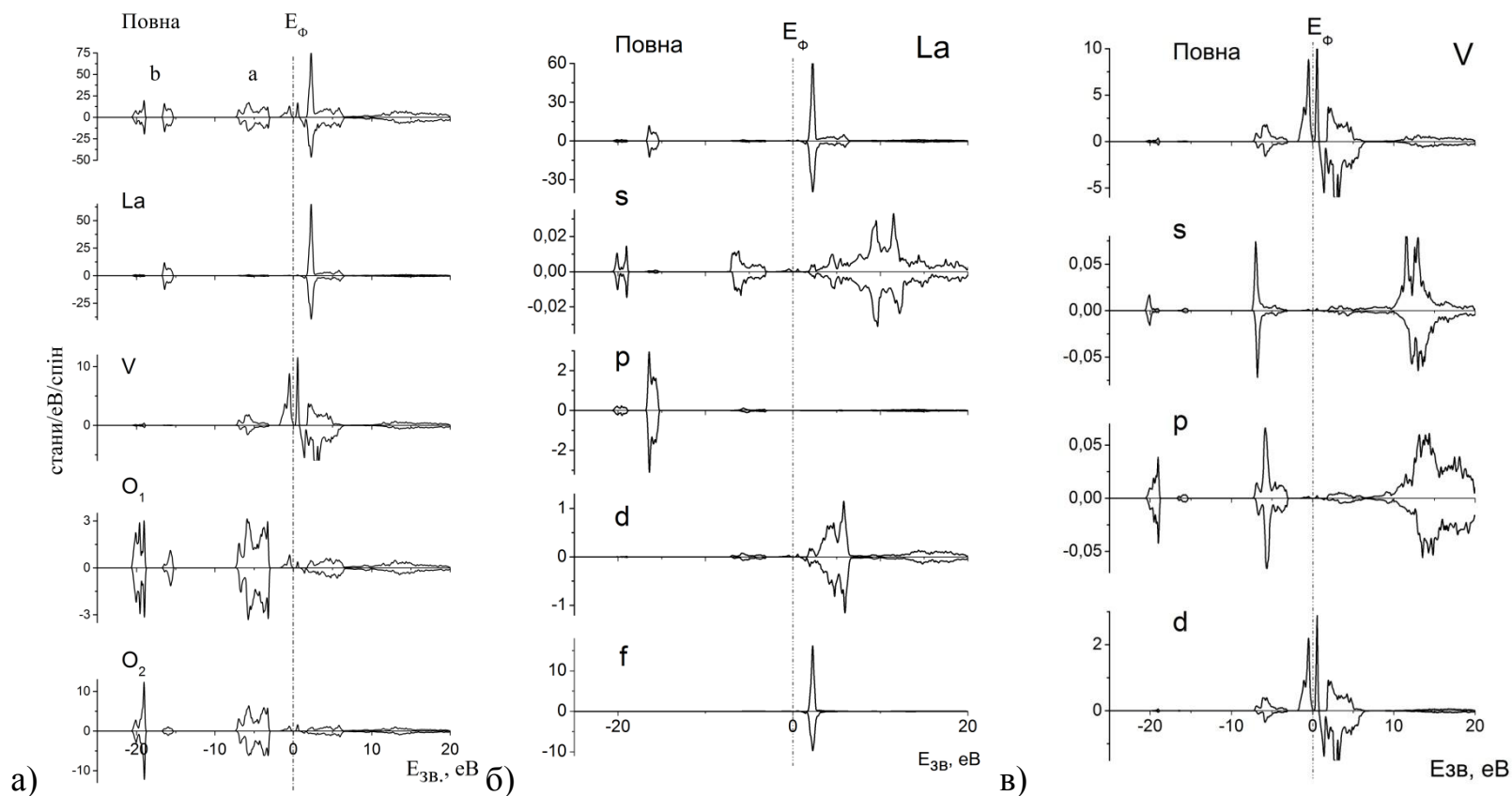


Рис. 3.2 Повна (а) електронна густина атомів в оксиді  $\text{LaVO}_3$  і повні та парціальні (б, в) електронні густини атомів лантану і ванадію. Тут і далі в аналогічних рисунках для електронних спінів, орієнтованих «вгору» густини приймають додатні значення, а спін «вниз» – від’ємні значення по осі ординат відповідно. Нуль шкали енергій відповідає розрахованому положенню рівня Фермі. Тут і далі в аналогічних рисунках по осі абсцис відкладені значення енергій ( $E_{\text{зв}}$ ) електронів, а на осі ординат – стани/еВ/спін.

Це свідчить про утворення ковалентних хімічних зв'язків між атомами металу та кисню саме за рахунок згаданих електронів.

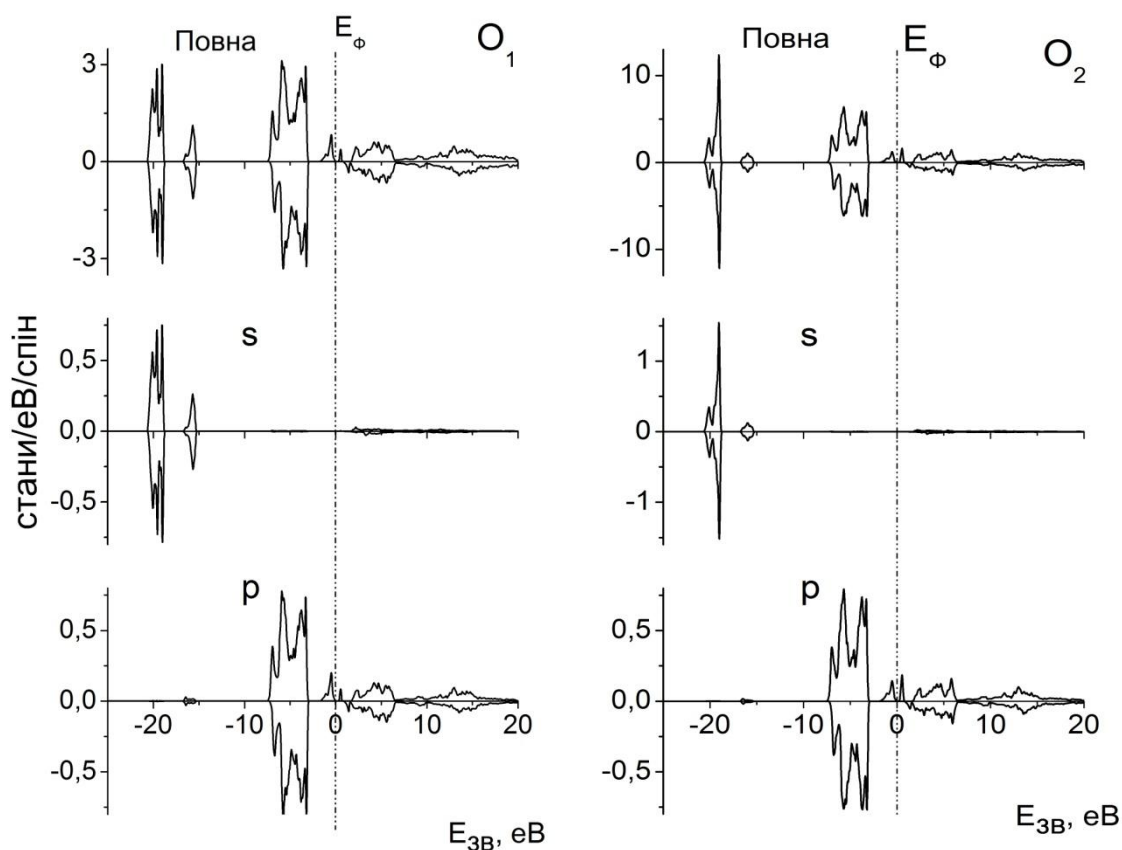


Рис. 3.3 Повні і парціальні електронні густини атомів кисню першого ( $O_1$ ) та другого ( $O_2$ ) роду в оксиді  $LaVO_3$ .

У свою чергу, область глибоких станів, яка знаходиться в околі енергій -15,2 ÷ -20,8 eV (компонента *b*) представлена переважно гібридизованими станами атомів лантану та кисню. Зокрема ярко вираженою електронною густиною  $La p$ - та  $O s$ - симетрій, генетично пов'язаних з  $La 5p_{3/2,1/2}$ - і  $O 2s$ - електронами.

Звертає на себе увагу розподіл енергетичної густини для вакантних станів електронів. Зокрема, з рисунку 3.2 видно, що основний розподіл інтенсивності припадає на  $4f$ - і  $3d$ -стани відповідно для атомів лантану і ванадію. Внески інших парціальних станів атомів  $3d$ -металу і лантаноїду незначні. Малі внески у структуру смуги провідності для оксиду  $LaVO_3$  в повній мірі можливо віднести і до станів атомів кисню (рис. 3.3).

З обговорюваних рисунків випливає важливий висновок про те, що в спектрах електронних густин присутня зона заборонених енергій, що розділяє валентні та вакантні електронні стани і, тим самим, дозволяє віднести оксид  $\text{LaVO}_3$  до сімейства ізоляторів. В наглядній формі будову смуги заборонених енергій можливо прослідкувати, проаналізувавши зону структуру ванадиту лантану. Вона представлена на рисунку 3.4 у вигляді дисперсійних залежностей  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії в оберненому просторі зон Бріллюена досліджуваного оксиду. З отриманих даних видно, що структура, яка відповідає спіновим станам вгору представляє собою ізолятор з шириною забороненої щілини (тут і далі мінімальної енергії)  $E_g = 0,3$  еВ. Це значення підтверджується експериментальними даними електропровідності отриманими авторами роботи [124], де енергія активації становить  $E = E_g/2 = 0,24$  еВ. Ця щілина є непрямою і розташована між точкою  $\Gamma$  (стея валентної зони) і точкою дна зони вакантних станів, яка розташована на відрізку  $Z$ - $\Gamma$  поблизу відмітки  $Z$ . Заборонена щілина, яка представлена станами зі спінами вниз, значно більша, її енергія становить 3,7 еВ. Вона є прямою і розташована в центрі зони Бріллюена (точка  $\Gamma$ ).

Доцільно розглянути також структуру станів, розташованих поблизу нульових значень енергій, в тому числі і відповідальних за формування забороненої щілин в енергетичному спектрі оксиду  $\text{LaVO}_3$ . На рисунку 3.5 приведені криві розподілу електронної густини окремих гармонік  $V3d$ - і  $O2p$ - станів.

Видно, що в спектрі валентних станів ванадиту зі спінами направленими вгору присутні дві групи компонентів, розділених забороненою зоною: одна центрована поблизу значень енергії -5,0 еВ, а інша – біля -0,5 еВ. Остання, в свою чергу, відділена забороненою щілиною від станів смуги провідності. Важливим є той факт, що вплив окремих гармонік на формування вказаної забороненої щілини неоднаковий. Зокрема, основний внесок у формування цієї забороненої щілини валентних електронів належить  $Vd_{xy}$ -,  $d_z^2$ - та  $d_{yz}$ - густині і в меншій мірі  $d_{x^2-y^2}$ -,  $d_{xz}$ -. Що до зони провідності, то тут основні внески пов'язані з гармоніками

атомів ванадію  $d_{yz}$ -, в меншій мірі його  $d_{x^2-y^2}$ - та  $d_z^2$ -орбіталями і зовсім малими внесками  $d_{xy}$ - та  $d_{xz}$ -складових.

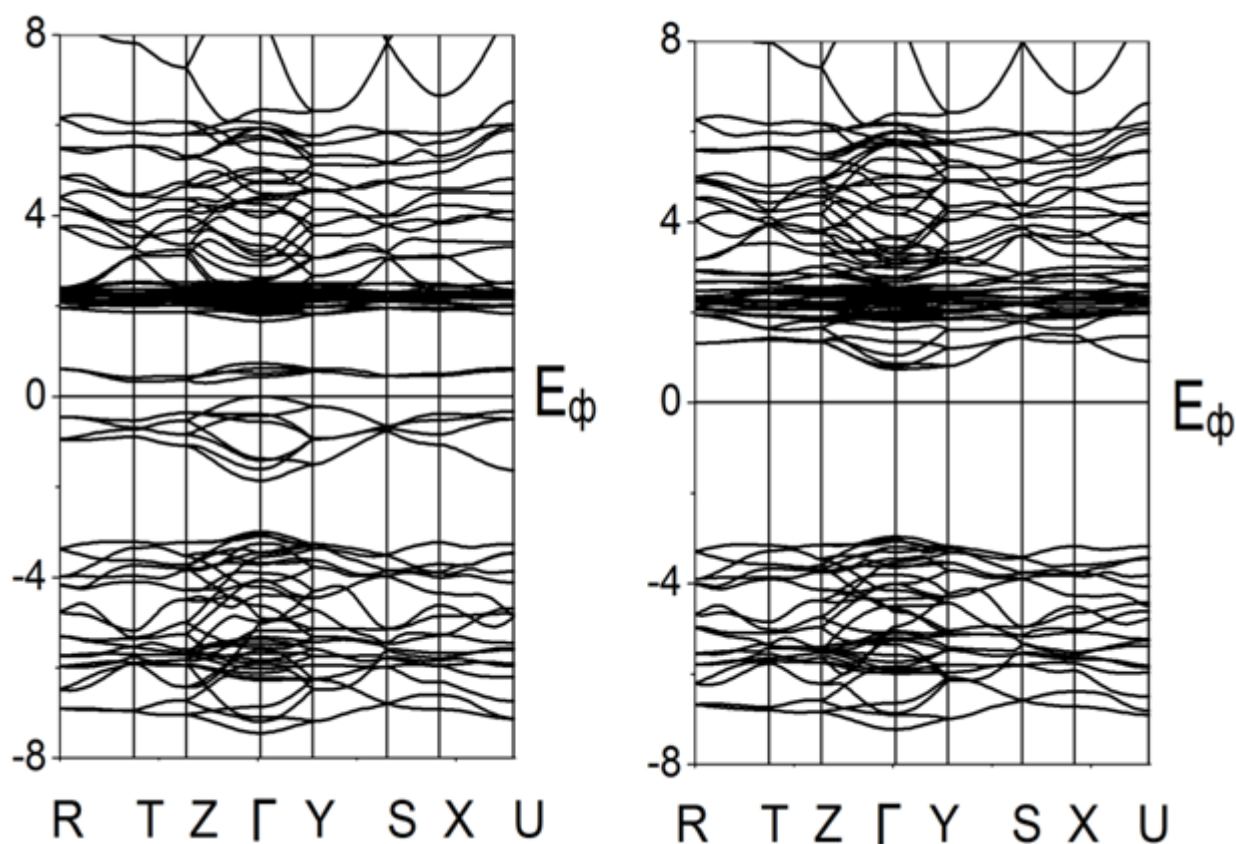


Рис. 3.4 Дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполучі  $\text{LaVO}_3$ . Зліва представлені стани зі спіном вгору, а справа зі спіном вниз. Тут і далі в аналогічних рисунках  $E_F$ —положення рівня Фермі.

З розподілу електронних густин досліджуваних оксидів по окремим гармонікам можливо також бачити, що заборонена зона ванадиту, що відокремлює зайняті стани від вакантних має в основному  $d-d$  характер.

Характер розподілу окремих гармонік при формуванні щілини для електронів зі спіном вниз дещо інший. Основні внески в валентній зоні привносять атоми кисню першого та другого роду. Вклад окремих орбіталей обох типів кисню рівноцінний. Що до випадку вакантних станів, то тут картина розподілу для електронних станів зі спіном вниз схожа з картиною розподілу раніше обговорених станів зі спіном вгору. Основні вклади у формування

забороненої щілини в більшій мірі привносять вакантні стани атома ванадію, зокрема його  $d_{yz}$ -, та в меншій мірі  $d_{x^2-y^2}$ - та  $d_z^2$ -орбіталі. Цей факт дає змогу судити про утворення щілини для станів зі спіном вниз  $p$ - $d$  характеру.

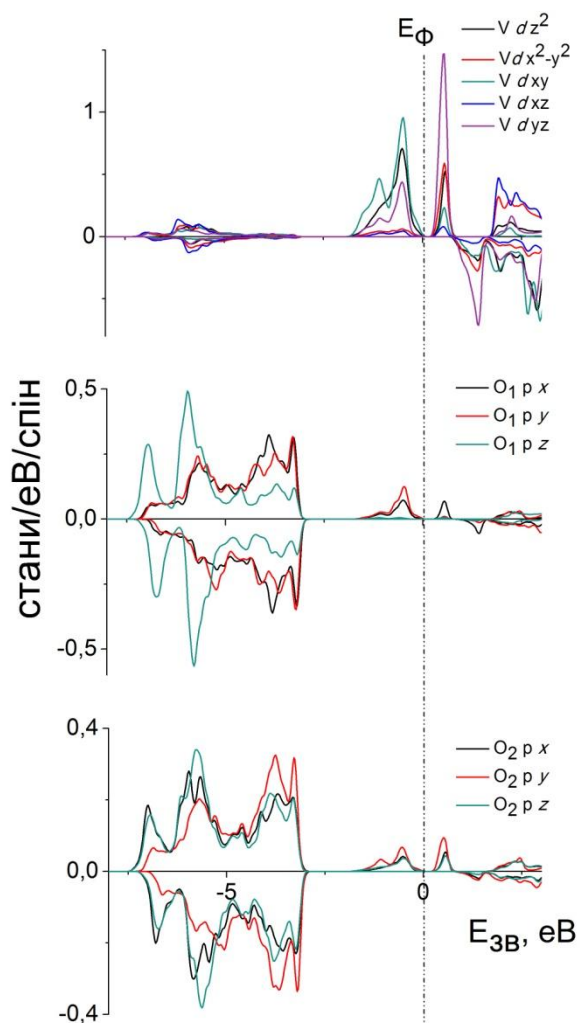


Рис. 3.5 Будова валентної зони і зони провідності в околі забороненої щілини  $\text{LaVO}_3$ .

Обговоримо питання формування магнітних моментів і зарядових станів атомів в лантаноїді. Саме існування атомних магнітних моментів на окремих атомах ванадиту обумовлено поляризацією їх електронних станів, що вже на якісному рівні проявляється у відмінностях як по формі, так і в «інтенсивності» різноспінових електронних густин. Дійсно, виходячи вже з цього, що було обговорено з рисунків 3.2, 3.3 і навіть 3.5, можливо зробити попередній висновок про те, що визначальний вклад у формування магнітного моменту ванадиту



привносять атоми ванадію. Підтвердженням цього судження є дані, що приведені в таблиці 3.1. Тут наведені результати розрахунків магнітних моментів в атомних МТ-сферах і області між ними, а також сумарний магнітний момент, розрахований на формульну одиницю оксиду  $\text{LaVO}_3$ . Видно, що магнітні моменти, дійсно, переважно локалізовані на атомах ванадію, а також в міжсферній області. Вони мають однакове спрямування, дають визначальні внески в формування магнітних моментів усієї комірки оксиду. Менші внески в магнітний момент елементарної комірки мають атоми кисню першого та другого роду, а також атоми лантану.

Таблиця 3.1 Магнітні моменти ( $M$ - в магнетонах Бора –  $\mu_B$ ) оксиду  $\text{LaVO}_3$ : в атомних МТ- сферах, в міжсферній області ( $M_{\text{мс}}$ ) і комірці ( $M_{\text{ком}}$ ). Тут і далі в подібних таблицях значення магнітних моментів  $M_{\text{мс}}$  і  $M_{\text{ком}}$  розраховані на формульну одиницю оксидів.

МТ	La	V	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	$M_{\text{мс}}$	$M_{\text{ком}}$
M	0,0326	1,5944	0,0263	0,004	0.3388	2,0000

Походження моментів в МТ-сферах і зарядовій густині на атомах можна зрозуміти, проаналізувавши дані, представлені в таблиці 3.2. Цікаво що, переважний внесок у формування магнітного моменту на атомі ванадію в оксиді  $\text{LaVO}_3$  дають його сильно поляризовані  $3d$ -електрони. З отриманих даних про розподіл окремих гармонік  $d$ -оболонки можливо судити, що внески окремих орбіталей у формування загального магнітного моменту атома ванадію неоднаковий. Магнітний момент на атомі ванадію забезпечується, головним чином, сильною поляризацією  $d_{yz}$ - та  $d_x^2 - y^2$ -станів і в меншій мірі поляризацією електронів  $d_z^2$ - і  $d_{xy}$ -оболонки та слабо поляризованими  $3d_{xz}$ -станами ванадію. Магнітні моменти атомів кисню обох типів, а також магнітний момент лантану в

досліджуваному оксиді мають практично нульові значення, що обумовлено слабкою поляризацією їхніх електронів зі спіном вгору і спіном вниз.

Таблиця 3.2 Повний заряд ( $Q$ ) (тут і далі) валентних і субвалентних електронів та парціальні заряди (в одиницях заряду електрона  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $\text{LaVO}_3$  для станів електронів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спін	$Q$	s	p	d	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
La	$\uparrow$	3,635	0,931	2,459	0,155	0,822	0,819	0,818	0,028	0,037	0,031	0,0299	0,029
	$\downarrow$	3,602	0,931	2,459	0,145	0,822	0,819	0,818	0,026	0,036	0,026	0,0286	0,028
V	$\uparrow$	6,005	1,037	2,977	1,97	0,992	0,992	0,994	0,548	0,185	0,735	0,184	0,322
	$\downarrow$	4,410	1,031	2,971	0,392	0,990	0,989	0,992	0,065	0,103	0,042	0,126	0,055
$\text{O}_1$	$\uparrow$	2,752	0,824	1,915		0,647	0,649	0,620					
	$\downarrow$	2,726	0,825	1,895		0,634	0,621	0,639					
$\text{O}_2$	$\uparrow$	2,731	0,823	1,896		0,631	0,635	0,631					
	$\downarrow$	2,727	0,824	1,897		0,635	0,627	0,635					

### 3.2 Електронна будова ванадиту неодиму $\text{NdVO}_3$

В порівнянні з ванадитом лантану в аналогічній сполуці з неодимом в останньому з'являються  $4f$ -електрони, генетично пов'язані з електронною конфігурацією вільного атому  $\text{Nd}[\text{Xe}]4f^46s^2$ . Їх наявність призводить до видозмін рентгеноелектронних спектрів валентних електронів  $\text{NdVO}_3$ . Ці спектри експериментально отримані в дійсній дисертаційній роботі та наведені на рис. 3.6. Тут же, з цілю інтерпретації експериментальних даних і оцінкою коректності проведених розрахунків представлені розрахункові криві повної енергетичної густини, що співставленні по основним максимумам з рентгеноелектронним спектром сполуки  $\text{NdVO}_3$ .

Так само, як і у випадку з ванадитом лантану, в рентгеноелектронному спектрі оксиду неодиму чітко проявляються дві яркі компоненти  $a$  і  $b$ . При цьому, інтенсивність першої з них вже перевищує наступну, характерну для компоненти

*b*, це обумовлено наявністю саме 4*f*-електронів на атомах неодиму. Доказом цього факту може служити вже та якісна обставина, що завдяки своїм високим значенням кінетичної енергії, яка обумовлена високою степеню локалізації 4*f*-електронів в атомах рідкоземельних елементів, в рентгеноелектронних спектрах вони повинні проявляти себе поблизу рівня Фермі. Далі, на фоні електронів з іншими типами симетрій, інтенсивність рентгеноелектронних смуг, які відображають Nd4*f*-електрони, повинна бути аномально високою. І дійсно, цей тезис підтверджують данні про переріз іонізації електронів валентних оболонок атомів, які наведені в таблиці 3.3. Видно, що переріз іонізації Nd4*f*-електронів багаторазово перевищує згадані для атомів, які формують оксид NdVO<sub>3</sub>.

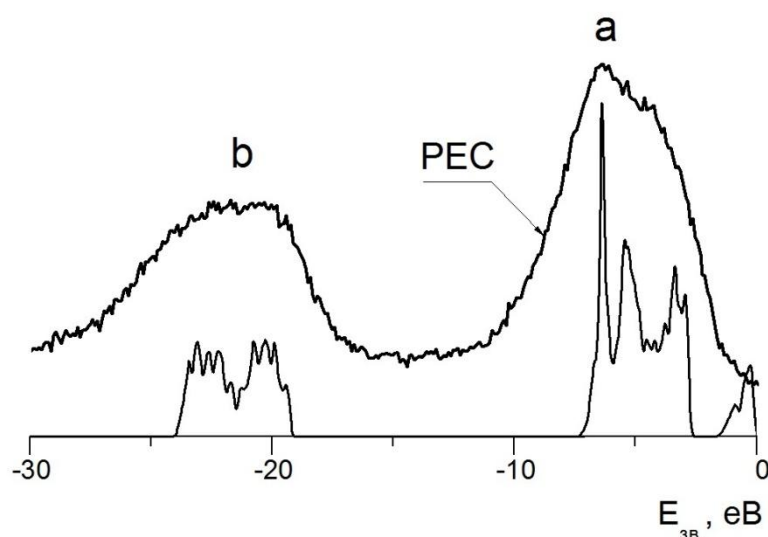


Рис. 3.6 Рентгеноелектронний (РЕС) спектр оксиду NdVO<sub>3</sub> і криві його електронних густин (тонка лінія).

Таблиця 3.3 Перерізи фотоіонізації атомних рівнів (в одиницях, що відповідають перетину C 1*s*-оболонки) [56].

Атом	Рівень	Переріз іонізації
O	2p <sub>1/2</sub>	0,0065
	2p <sub>3/2</sub>	0,0128
V	3d <sub>3/2</sub>	0,0125
	3d <sub>5/2</sub>	0,0184
	4s	0.0394

Nd	$4f_{5/2}$	0,1788
	$4f_{7/2}$	0,228
	6s	0,0221

В цілому структура спектру  $\text{NdVO}_3$  цілком виявляється схожою на будову рентгеноелектронних спектрів полуторних оксидів і фторидів неодиму [24-26], в яких висока інтенсивність низько-енергетичної особливості  $a$ , дійсно, інтерпретована накладанням емісії саме  $\text{Nd}4f$ -електронів. Крім того, як буде видно з подальшого викладу матеріалу дисертаційної роботи, така інтерпретація безпосередньо підтверджується проведеними тут же розрахунковими даними. Відмічений факт ідентичності рентгеноелектронних спектрів полуторних оксидів, фторидів неодиму і тепер вже ванадиту неодиму  $\text{NdVO}_3$ , без сумнівів, являє собою експериментальним підтвердженням того факту, що у всіх їх  $\text{Nd}4f$ -електрони не приймають участі у ковалентних хімічних зв'язках.

Приведені на обговорюваному рисунку результати свідчать про хорошу відповідність даних експерименту (РЕС) та розрахунків повної густини валентних станів досліджуваного ванадиту. Дійсно, видно, що всі характерні особливості в експериментально отриманому спектрі добре відтворюються структурними особливостями в повній густині валентних станів оксиду  $\text{NdVO}_3$ . Без сумнівів, це вказує про хорошу якість проведених розрахунків електронної будови обговорюваного ванадиту.

Звернемося до більш детальної картини, отриманої завдяки розрахунковим даним розподілу енергетичної густини. На рисунку 3.7 і 3.8 представлено повні електронні густини атомів в сполуці  $\text{NdVO}_3$ , а також повні та парціальні електронні густини окремих атомів оксиду. Як і у випадку РЕС, що представлений на рис. 3.6, в розрахункових даних можливо виділити дві енергетичні зони відокремлені між собою. Зона глибоких енергетичних станів, що знаходиться в околі енергій  $E = -16,0 \div -21,0$  еВ.

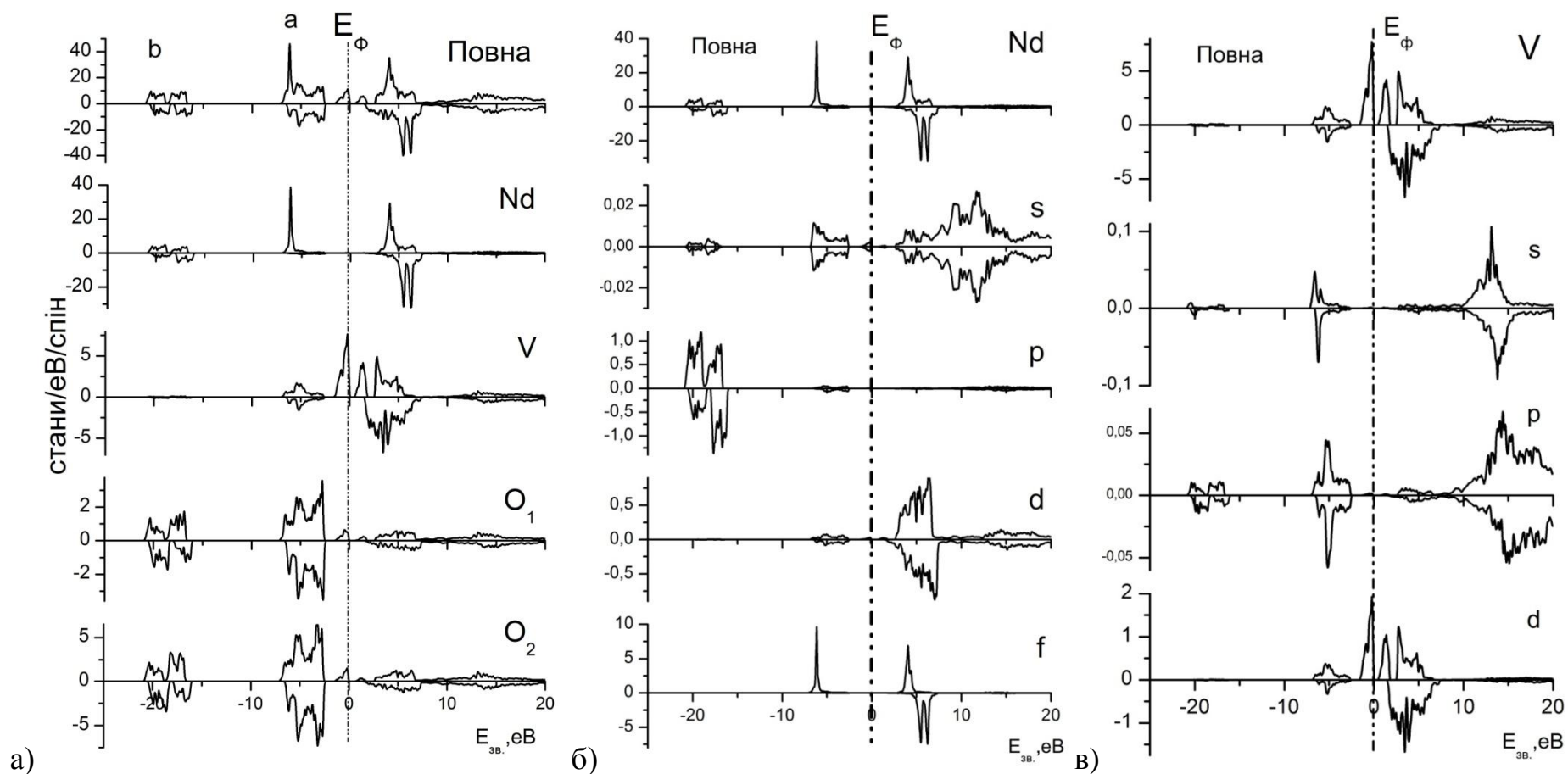


Рис. 3.7 Повні (а) електронні густини атомів в оксиді  $\text{NdVO}_3$  і повні та парціальні електронні густини атомів неодиму (б) і ванадію(в).

Ця зона є результатом гібридизованих електронних станів атомів неодиму ( $Nd p$ -) та кисню ( $O s$ - оболонки, рис. 3.8). Генетично вони пов'язані з квазіістівними  $Nd 5p_{3/2}$ ,  $5p_{1/2}$  і  $O 2s$ - електронами. Ці факти, характерного енергетичного розподілу гібридизованих станів ванадиту, свідчать про те, що квазіістівні стани приймають участь в утворенні хімічних зв'язків в досліджуваній сполуці  $NdVO_3$ .

Як видно з отриманих даних (3.7в) внески електронних станів ванадію в указану енергетичну область надзвичайно малі.

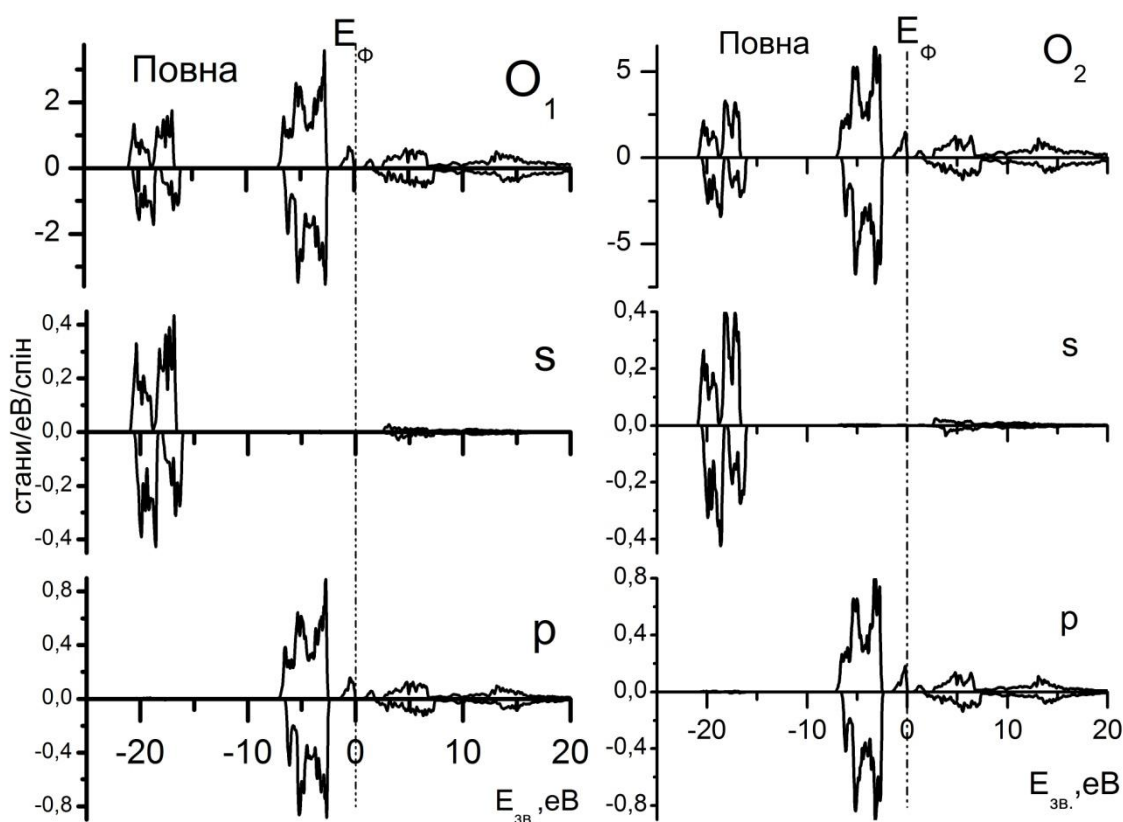


Рис. 3.8 Повні і парціальні електронні густини атомів кисню першого ( $O_1$ ) та другого ( $O_2$ ) роду в оксиді  $NdVO_3$ .

Більш цікавою є картина розподілу валентних станів в приферміївській області енергій з їхніми значеннями, які лежать в діапазоні  $E = 0,0 \div -7,3$  eV. В ній же присутній ярко виражений одиничний, безструктурний пік в околі енергій -6,2 eV, що відповідає  $4f$ -станам атома неодиму. Відсутність будь-яких розчеплень по енергіям  $Nd 4f$ -станів може зайвий раз вказувати на те, що  $4f$ - електрони атомів

неодиму, дійсно, як вже було відмічено раніше, не приймають участі в механізмі ковалентної взаємодії при утворенні міжатомних зв'язків для даної досліджуваної сполуки. Найбільші ж вклади у вказану область валентних станів привносять стани атомів ванадію та кисню. При цьому, з обговорюваних рисунків слідує саме їх гібридизований характер. Ця гібридизація станів, як і у випадку з ванадитом лантану, вказує на те, що основна пов'язуюча ковалентна взаємодія в оксиді  $\text{NdVO}_3$  відбувається завдяки  $V3d$ - та  $\text{O}_{1,2}2p$ -елекtronom. У свою чергу доволі малі значення парціальних густин атомів неодиму, на відміну від його  $4f$ -електронів в області енергій, яка аналізувалась, свідчать про переважно іонний характер зв'язку атомів неодиму з атомами оточення. Відносна слабкість таких взаємодій дозволяє зробити висновок, що при утворенні твердих розчинів заміщення в системі досліджуваного ванадиту атоми заміщення повинні «сідати» в позиції атомів неодиму. Дійсно, такими є оксиди із серії синтезованих твердих розчинів [9, 125].

Цікавим є розгляд вакантних станів електронів. З обговорюваних рисунків видно, що смуга провідності оксиду  $\text{NdVO}_3$  сформована станами всіх його атомів. Основний вклад в її будову від атомів неодиму при цьому привносять його  $4f$ -стани. Їхні різноспінові густини виявляються рознесеними по енергетичній шкалі, тобто, являються сильно поляризованими, а їх розщеплення, скоріше за все, обумовлено кристалічним полем самого оксиду. Набагато менші вклади в будову смуги провідності вносять стани інших симетрій атомів неодиму. Переважаючими в обговорюваній смузі є також стани атомів ванадію, які гібридизовані зі станами атомів кисню. При цьому в значній степені переважаючими тут є стани  $Vd$ -, тоді як вклади станів  $p$ -симетрії від атомів кисню виявилися незначними.

З проаналізованих даних, які приведені на обговорюваних рисунках, слідує, що області валентних і вакантних станів відділені друг від друга забороненими енергетичними щілинами, які відрізняються за величиною у випадках різної спінової орієнтації енергетичних станів. В більш наглядній формі це підтверджується характером залежностей  $E(\mathbf{k})$  для досліджуваного ванадиту, які приведені на рисунку 3.9. Обидва згадані факти, звичайно ж, вказують на те,

що обговорюваний оксид  $\text{NdVO}_3$  є ізолятором. З обговорюваного рисунка 3.9 видно, що структура, яка відповідає спіновим станам вгору представляє собою ізолятор з шириною забороненої щілини 0,5 еВ. Отримана щілина є прямою і розташована в точці  $\Gamma$  (центр зони Бріллюена). Варто відмітити, що отримане в результаті розрахунків значення забороненої щілини співпадає з експериментальними значеннями (енергія активації  $E = E_g/2 = 0,25$  еВ, де  $E_g$ -ширина забороненої зони) отриманими в результаті резистивних досліджень даного оксиду [126].

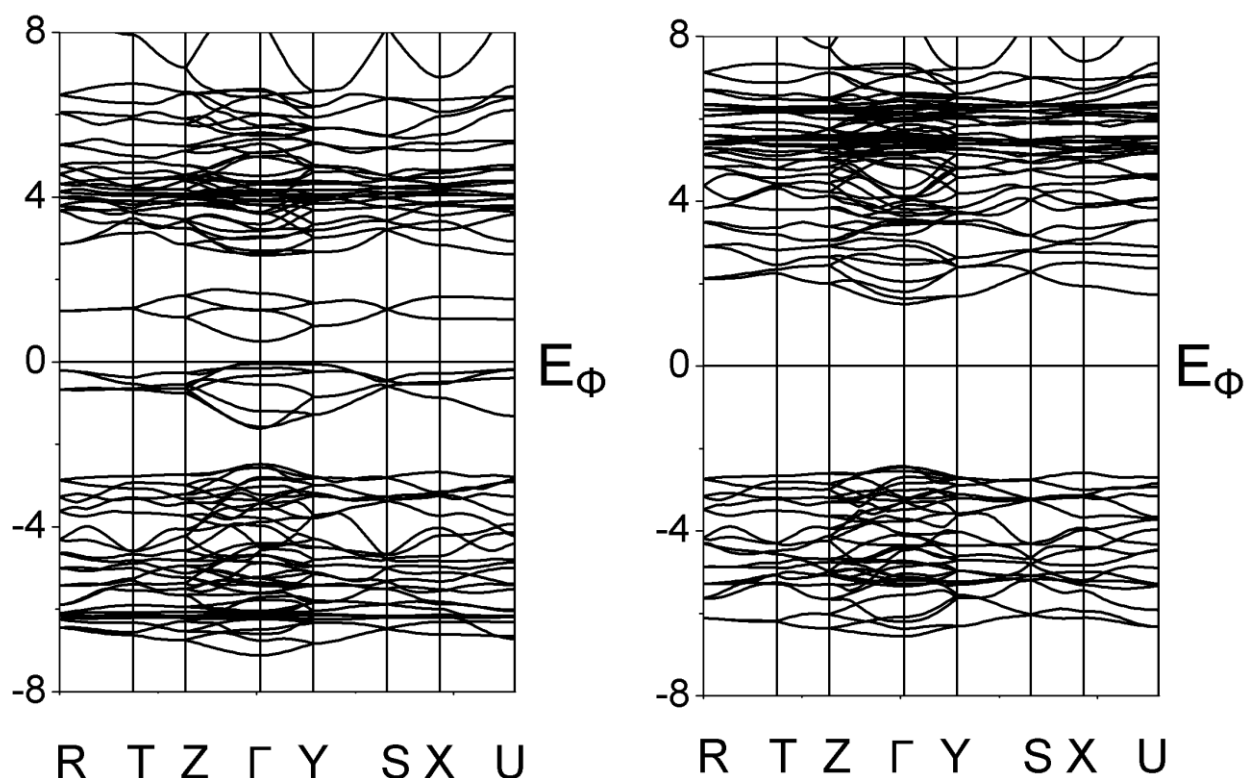


Рис. 3.9 Дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполучі  $\text{NdVO}_3$ . Зліва представлені стани зі спин вгору, а справа зі спіном вниз,  $E_F$ – положення рівня Фермі.

Відносно отриманих значень для підсистеми спінів вниз: ширина забороненої щілини становить 3,94 еВ і вона також є прямою та знаходиться в точці  $\Gamma$ .

Розглянемо більш детально склад станів, що формують згадані енергетичні щілини. На рисунку 3.10 приведені криві розподілу електронних густин окремих  $V3d$ - і  $O2p$ - гармонік, розташованих як в зоні валентних, так і в області



незаповнених станів. З нього видно, що вклад окремих орбіталей атомів у формування заборонених енергетичних зон нерівноцінний. Більша із щілин сформована переважно валентними станами кисню і незаповненими станами атомів ванадію зі спіновою орієнтацією вниз. Перерахуємо їх, це:  $O_1p_y, p_x$ - (в меншій мірі  $O_1p_z$ ),  $O_2p_y$ - (зі зменшеними вкладами  $O_2p_z, p_x$ -) валентні стани і переважно  $Vd_{xy}$ -,  $Vd_{xz}$ -,  $Vd_z^2$ - стани смуги провідності. Як видно з обговорюваного рисунка 3.10 щілина з меншою величиною (спіни вгору) має переважно  $d-d$  характер, вона, фактично, сформована валентними  $Vd_{yz}$ - і вакантними  $Vd_{xy}$ - станами. Вклади інших  $d$ -гармонік атомів ванадію в утворення обговорюваної забороненої зони електронних станів залишаються меншими за їхню величину.

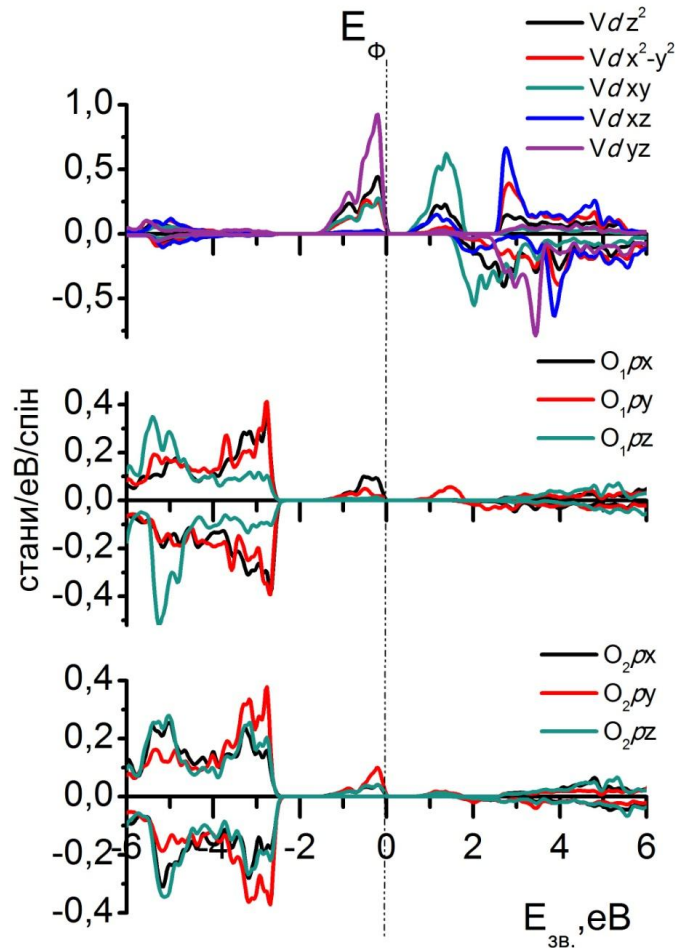


Рис. 3.10 Будова валентної зони і зони провідності в околиці забороненої щілини  $NdVO_3$ .

Отримані результати теоретичних досліджень дають змогу більш детально розглянути механізми формування зарядових станів та магнітних моментів даної сполуки. Результати наведені в таблиці 3.4 вказують на неоднорідність внесків магнітних моментів окремих атомів оксиду  $\text{NdVO}_3$  в загальну картину магнітного моменту комірки. Основний внесок в формування магнітного моменту привносять стани неодиму та ванадію, менший внесок – міжсферна область. Магнітний момент на атомах кисню обох типів майже нульовий.

І дійсно, при розгляді картини зарядових станів (таблиця 3.5) стає зрозуміло, що в формуванні магнітного моменту на атомі неодиму основну роль приймають його високо поляризовані  $4f$ -стани, а у випадку ванадію – його  $3d$ -електрони. Майже нульові значення магнітного моменту на кисні обумовлено слабо поляризованими станами окремих його орбіталей. Внески окремих гармонік в атомі металу при формуванні загального магнітного моменту ванадію нерівноцінні. Зокрема основний внесок привносять його  $d_{yz}$ -стани, в меншій мірі  $d_z^2$ -,  $d_{x^2-y^2}$ - та  $d_{xy}$ -електрони і зовсім незначні внески  $d_{xz}$ -оболонки.

Що стосується заряду електронів в сполуці ванадиту неодиму, яка представлена в таблиці 3.5, то, як видно з отриманих даних, можна стверджувати про схожий характер розподілу електронів на окремих атомах даної сполуки з обговореною раніше сполукою ванадиту лантану. Проте, хоча зважаючи на схожий якісний розподіл заряду електронів на атомах ванадію, тут, як і в попередньому випадку сполуки з лантаном,  $s$ - і  $p$ - рівнів заселені приблизно однаково для випадків спіну вгору та вниз. Зарядові  $V3d$ - стани при цьому виявилися сильно поляризовані.

Що стосується атома неодиму, то тут, основний заряд електронів знаходиться на  $p$ -рівні, та в меншій мірі  $s$ - рівні атома рідкоземельного елементу. Заселеність  $d$ - рівнів атома РЗЕ набагато менша відносно інших гармонік даного атому, та розподілена приблизно однаково відносно різно-орієнтованих спінів. На відміну від сполуки з лантаном, існує доволі значна заселеність  $f$ - рівня неодиму. Як видно з отриманих даних, переважні внески в загальний заряд на РЗЕ вносять його  $f$ - електрони зі спіном вгору, та в меншій мірі електрони зі спіном вниз. Як і

у випадку попередньо розглянутої сполуки з лантаном, симетрично заселені догори та вниз спіни на атомах кисню першого та другого роду дають найменший вклад сумарного електронного заряду, в порівнянні з іншими атомами оточення, в загальний заряд досліджуваної сполуки ванадиту.

Таблиця 3.4 Магнітні моменти (M- в магнетонах Бора –  $\mu_B$ ) в атомних MT-сферах, в міжсферній області ( $M_{mc}$ ) і комірці ( $M_{ком}$ ) оксиду  $NdVO_3$

MT	Nd	V	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	$M_{mc}$	$M_{ком}$
M	2,981	1,624	0,004	0,009	0,3733	5,000

Таблиця 3.5 Повний заряд (Q) електронів та їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $NdVO_3$  для станів електронів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спін	Q	s	p	d	f	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>	d <sub>z</sub> <sup>2</sup>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	d <sub>xy</sub>	d <sub>xz</sub>	d <sub>yz</sub>
Nd	$\uparrow$	6,736	0,965	2,612	0,195	2,961	0,871	0,871	0,869	0,035	0,041	0,038	0,036	0,044
	$\downarrow$	3,756	0,961	2,588	0,169	0,034	0,863	0,864	0,862	0,029	0,036	0,033	0,033	0,039
V	$\uparrow$	6,015	1,037	2,977	1,985		0,992	0,993	0,992	0,467	0,367	0,304	0,154	0,693
	$\downarrow$	4,376	1,031	2,970	0,359		0,990	0,991	0,989	0,059	0,098	0,047	0,108	0,048
O <sub>1</sub>	$\uparrow$	2,748	0,823	1,914			0,658	0,628	0,627					
	$\downarrow$	2,744	0,824	1,914			0,639	0,631	0,644					
O <sub>2</sub>	$\uparrow$	2,744	0,822	1,912			0,634	0,645	0,633					
	$\downarrow$	2,735	0,823	1,907			0,638	0,634	0,635					

### 3.3 Електронна будова ванадиту самарію $SmVO_3$

Перехід від ванадиту неодиму до аналогічного оксиду з самарієм  $SmVO_3$  супроводжується збільшенням кількості електронів в 4f- оболонці рідкоземельного елементу ще на дві одиниці (електрона конфігурація вільного

атому самарію –  $\text{Sm}[\text{Xe}]4f^6 6s^2$ ). Перетини іонізації  $4f_{5/2}$  - і  $4f_{7/2}$ - електронів атомів самарію зростають при цьому до значень 0,374 і 0,477 барн [56], це в свою чергу призводить до формування яркого, гострого піку *a* в приферміївській області енергії зв'язку електронів на рентгеноелектронному спектрі оксиду  $\text{SmVO}_3$  (рис. 3.11). В свою чергу в області глибоких значень енергії зв'язку електронів ( $E_{\text{зв.}} = -22$  eV) формується компонента *b* меншої інтенсивності. Її, порівняно висока інтенсивність (в півтора рази перевищує інтенсивність *b* у випадку оксиду неодиму  $\text{NdVO}_3$ , який було розглянуто в попередньому розділі (рис 3.6)) може бути пов'язана або з процедурою виділення самого PEC на «косому» фоні розсіяних електронів зразка оксиду  $\text{SmVO}_3$ , або зі зміною характеру гібридизації квазіостовних  $2s$ - і  $5p$ - електронів рідкоземельного елемента (див. нижче).

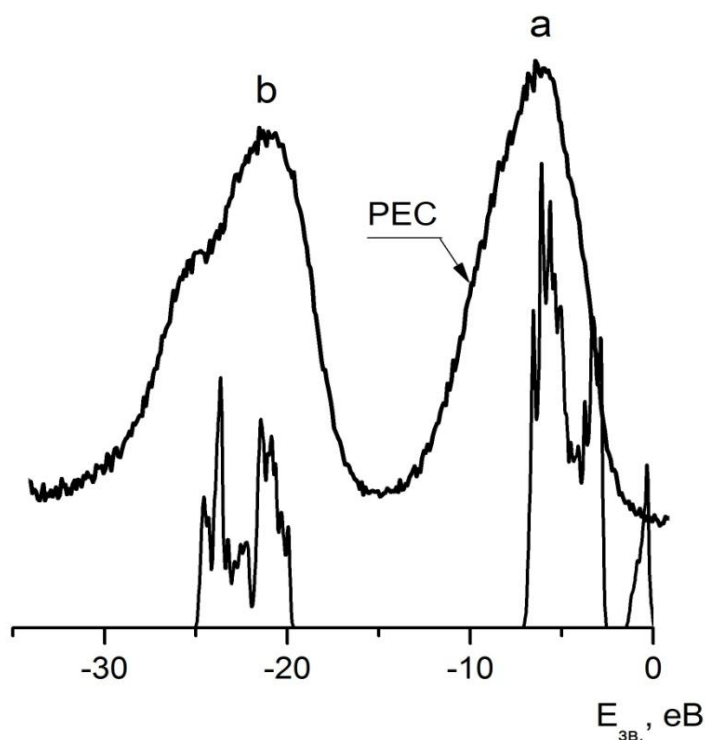


Рис. 3.11 Рентгеноелектронний спектр (PEC) оксиду  $\text{SmVO}_3$  і криві його електронної густини (тонкі лінії). По осі абсцис відкладені значення енергій зв'язку ( $E_{\text{зв.}}$ ) електронів.

Проте, також як і у випадку з ванадитом неодиму, схожість будови PEC  $\text{SmVO}_3$  з такими ж полуторними оксидами і фторидами самарію [24, 39] дозволяє

зробити вже знайомий висновок, що  $\text{Sm}4f$ -електрони не приймають участі в утворенні ковалентних хімічних зв'язків в  $\text{SmVO}_3$ .

В цілому ж, як видно з обговорюваного рисунку, експериментально зареєстровані особливості PEC добре відтворюються відповідними їм компонентами в повній густині електронних станів оксиду  $\text{SmVO}_3$ . Цей факт дозволяє перейти до обґрунтованого розгляду результатів розрахунків електронної структури згаданого оксиду.

Детальний розгляд електронних станів, представлений на рисунках 3.12 та 3.13 дає змогу пояснити природу утворених двох відокремлених зон представлених в рентгеноелектронному спектрі (рис. 3.11).

З першу розглянемо зону в околі рівня Фермі, їй належить яскравий пік в області  $a$  рис. 3.12, та відповідають стани електронів з енергією зв'язку  $E = 0,0 \div -7,3$  еВ. Як і в попередньо розглянутих оксидах, в її формуванні здебільшого присутні гібридизовані стани атомів ванадію та кисню ( $V3d$ - та  $O_{1,2}2p$ -електрони), а також високо поляризовані стани  $\text{Sm}4f$ -оболонки в околі енергій  $E = -6,1$  еВ. Останні формують вузький з локальними піками компонент в густині станів. Енергетичне розчеплення  $\text{Sm}4f$ -електронних станів, що спостерігається на рис. 3.12б, може бути пояснено впливом на них кристалічного поля самого оксиду  $\text{SmVO}_3$ . Практична відсутність в аналізуємій приферміївській зоні інших парціальних станів атомів самарію, також як і на прикладі з ванадитом неодиму, може свідчити про можливість заміщення атомів самарію та створенню на базі обговорюваного оксиду серії його похідних у вигляді твердих розчинів.[8, 9].

Як і у випадку попередніх розглянутих оксидів, зона глибоких станів, що знаходиться в околі енергій  $E = -19,0 \div -25,0$  еВ (компонента  $b$  в PEC) представлена здебільшого гібридизованими станами самарію та кисню (рис.3.12а). При цьому доля участі електронів в атомах ванадію при формуванні обговорюваної області станів виявляється мізерно малою. Данні, що приведені на рисунках 3.12 і 3.13, дозволяють встановити парціальний склад обговорюваних станів. Видно, що обговорювана область глибоких станів утворена гібридизованими квазіостівними  $\text{Sm}p$ - і  $\text{Os}$ -елекtrонами.

Генетично вони пов'язані з атомними  $Sm5p_{1/2,3/2}$  і  $O2s$ - електронами. Згадана гібридизація, звичайно, як і у випадку з ванадитом неодиму, вказує на те, що ці квазіостівні стани приймають участь в утворенні хімічних зв'язків в оксиді  $SmVO_3$ .

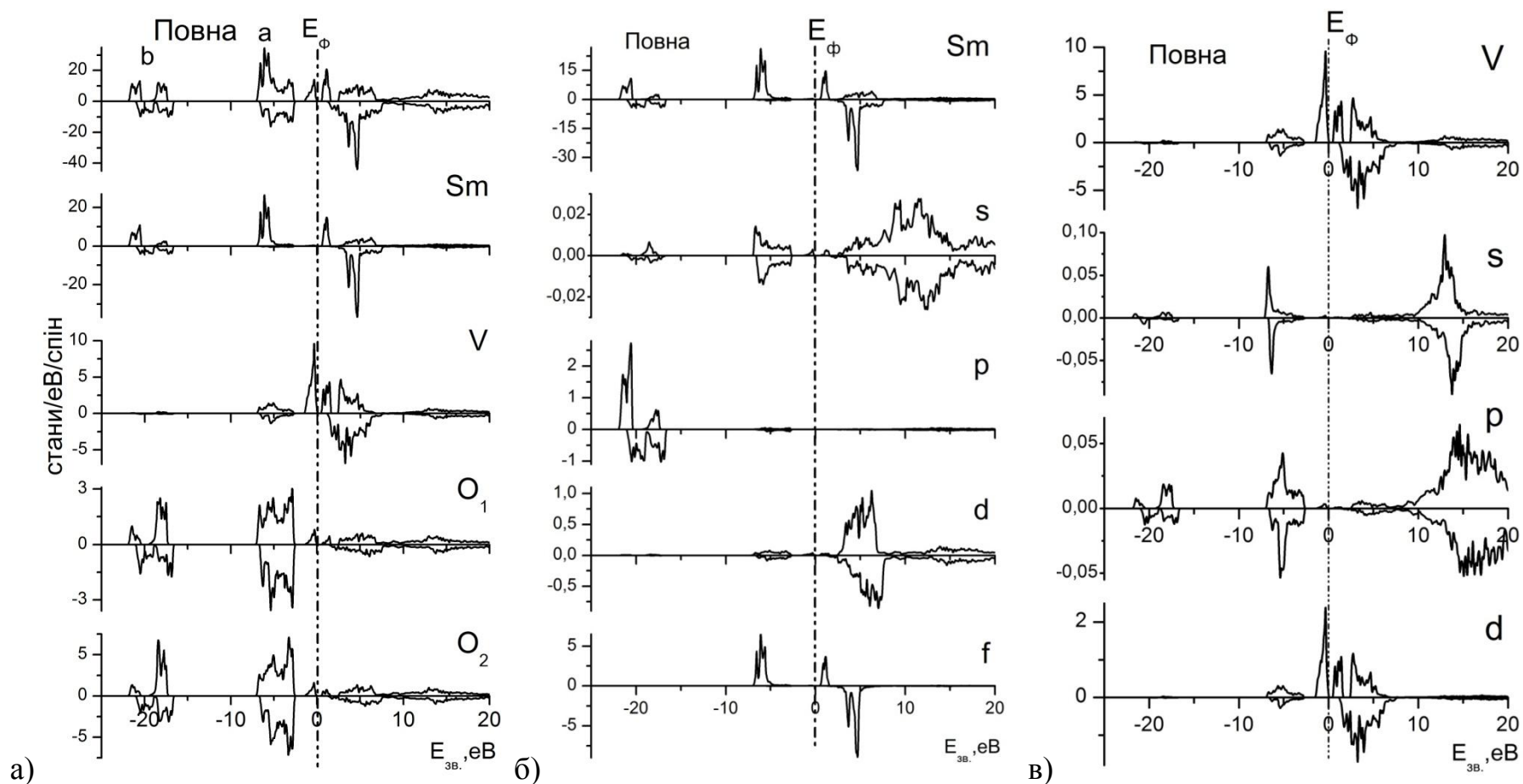


Рис. 3.12 Повні (а) електронні густини атомів в оксиді  $SmVO_3$  і повні та парціальні (б, в) відповідно електронні густини атомів самарію і ванадію.

Однією з особливостей будови спектрів електронних станів обговорюваного оксиду самарію є присутність в них забороненої зони енергій, яка відділяє валентні і вакантні стани один від одного (детальніше див. нижче). Таким чином, виходячи з отриманих даних можливо віднести оксид  $\text{SmVO}_3$  до ізоляторів.

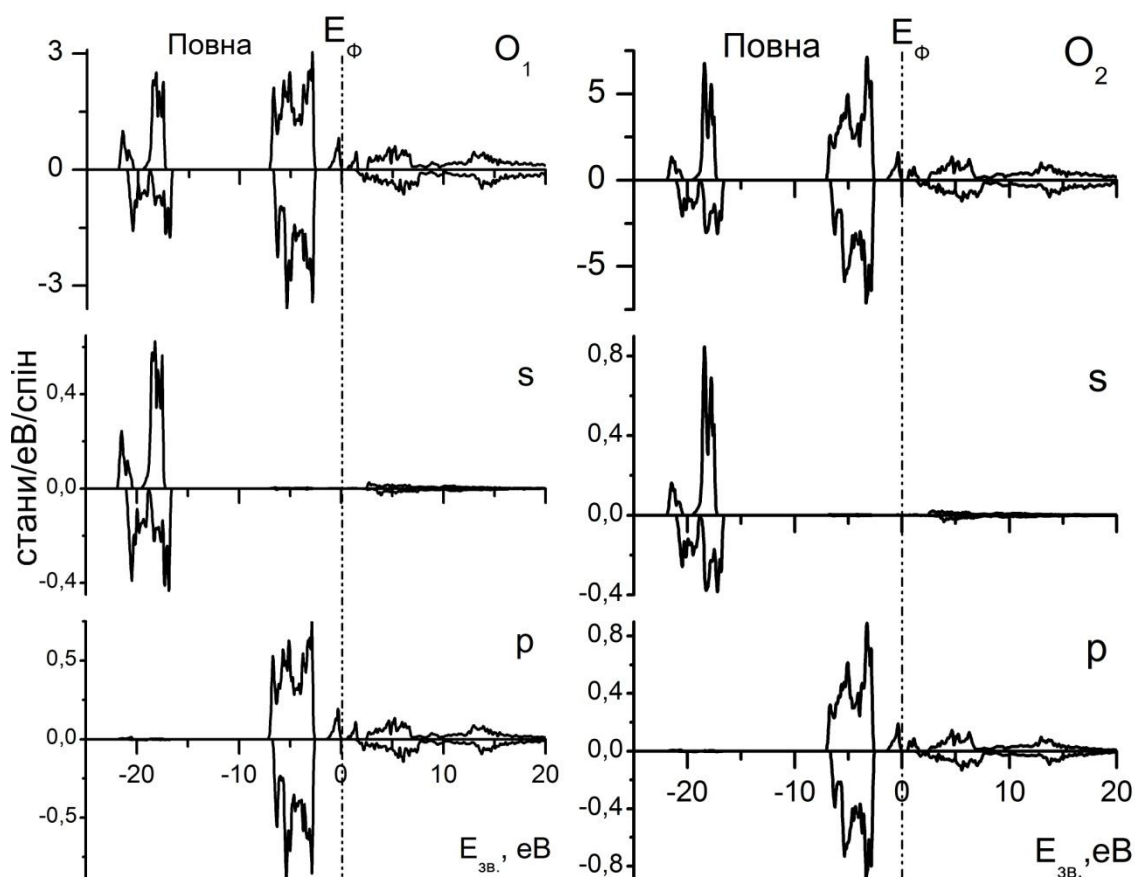


Рис. 3.13 Повні і парціальні електронні густини атомів кисню першого ( $\text{O}_1$ ) та другого ( $\text{O}_2$ ) роду в оксиді  $\text{SmVO}_3$ .

Опишемо в короткій формі будову зони провідності представлену на рис 3.14. В основному вона сформована  $\text{Sm}d$ -,  $\text{Sm}f$ -,  $\text{V}d$ -, і в меншій степені  $p$ - станами атомів кисню. Більший інтерес представляє схема розподілу орбітальних густин атомів ванадію і кисню в околі заборонених смуг енергій. Їх дві, що відповідають електронним різноспіновим станам: зі спіном вгору і спіном вниз.

Заборонена зона меншої енергії цілком сформована станами, що відповідають орієнтації спін-вгору, тоді як щілина з більшою енергією

обумовлена станами зі спіном вниз. В формуванні першої з них основну участь приймають валентні  $Vd_{xy^-}$ ,  $d_z^2$ - орбіталі і орбіталі  $Vd_{yz^-}$ ,  $d_z^2$  смуги провідності. Щодо станів атомів кисню, то від них основні внески пов'язані з валентними  $O_{1,2}p_y$ -орбіталями і вакантними орбіталями  $O_1p_x^-$ ,  $O_2p_y$ -симетрій.

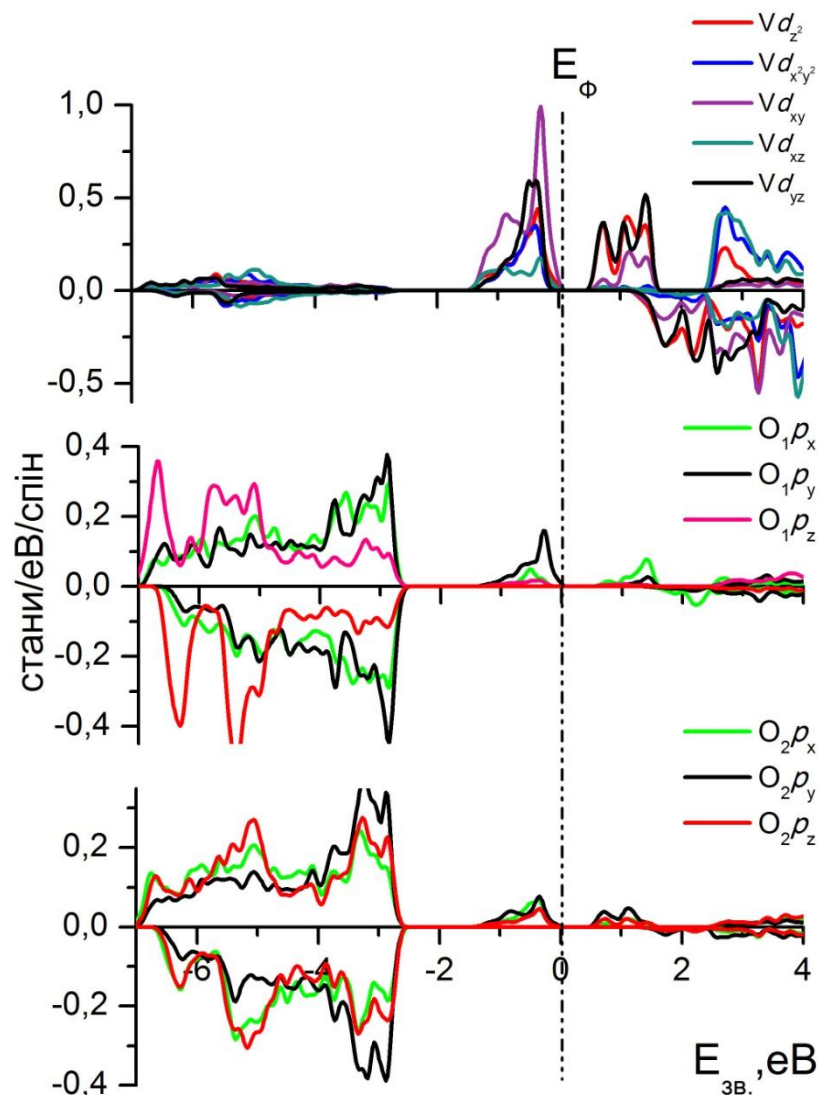


Рис. 3.14 Будова валентної зони і зони провідності в околі забороненої щілини  $\text{SmVO}_3$ .

Враховуючи порівняно малу долю внесків станів атомів кисню у формування обговорюваної щілини можливо зробити висновок про те, що ця заборонена щілина має  $Vd$ - $Vd$  характер. Стосовно забороненої зони з більшим розчепленням станів, то з обговорюваного рисунку видно, що вона має переважно  $O_{1,2}p$ - $Vd$  характер. При її формуванні основні внески належать незаповненим



$Vd_{yz}$ -,  $V d_z^2$ -,  $Vd_{xz}$ - орбіталям і практично всі валентні орбіталі від обох типів кисню.

В якості доповнення і отримання кількісних характеристик до викладеного матеріалу розглянемо і обговоримо дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  оксиду  $\text{SmVO}_3$ . Вони наведені на рисунку 3.15. Звідси видно, що енергетичні рівні представлені електронами зі спіном вгору формують заборонену щілину зі значеннями енергії 0,57 еВ, що знаходиться між точками високої симетрії  $\Gamma$  (стеія валентної зони) та точкою  $X$  (дно зони провідності). Тоді як, електрони зі спіном вниз утворюють заборонену щілину розміром в 3,79 еВ в точці  $\Gamma$ .

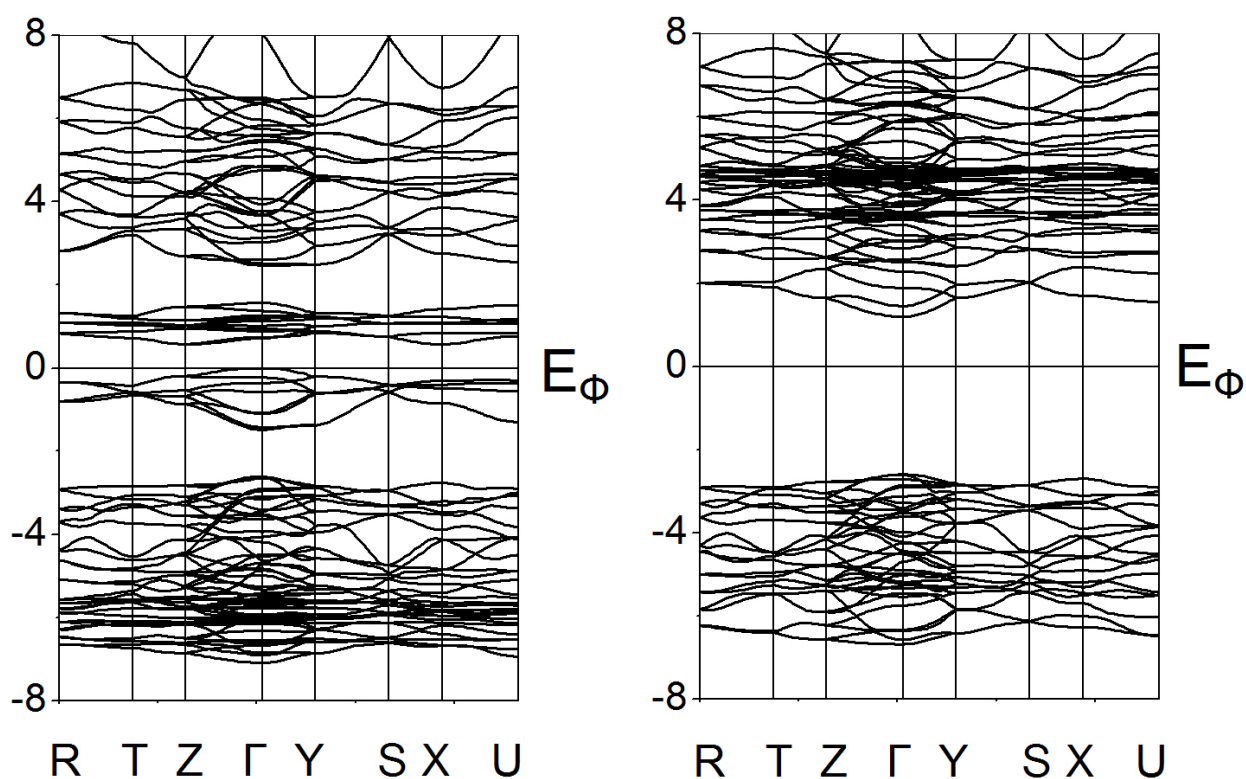


Рис. 3.15 Дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполуці  $\text{SmVO}_3$ . Зліва представлені стани зі спіном вгору, а справа зі спіном вниз.

Отримані розрахункові данні дають змогу судити про механізм утворення та чисельні значення магнітних моментів як самого ванадиту, так і його окремих атомів. Ці моменти, як і у випадках вище розглянутих сполук ряду лантаноїду, пов'язані з поляризацією електронних станів, про які вже частково було згадано вище.

Як видно з таблиці 3.6 більшу чисельну частину магнітного моменту елементарної комірки формують атоми самарію. В меншій кількості вплив магнітного моменту лежить на магнітному моментові атомів ванадію і в області між сфер. Майже нульовий магнітний момент належить атомам кисню першого та другого роду.

Таблиця 3.6 Магнітні моменти ( $M$ - в магнетонах Бора –  $\mu_B$ ) в атомних МТ-сферах, в міжсферній області ( $M_{mc}$ ) і комірни ( $M_{ком}$ ) оксиду  $SmVO_3$

МТ	Sm	V	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	$M_{mc}$	$M_{ком}$
M	5,009	1,625	-0,011	-0,004	0,3938	7,000

Таблиця 3.7 Повний заряд ( $Q$ ) електронів та їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $SmVO_3$  для станів електронів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спін	Q	s	p	d	f	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
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		0,991	0,993	0,992	0,348	0,325	0,628	0,286	0,396
	$\downarrow$	4,388	1,031	2,969	0,371		0,989	0,991	0,990	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					

Помітно з даних таблиці 3.7 про розподіл зарядових значень на окремих орбіталях, що основний вклад в магнітний момент на атомі самарію належить його сильно поляризованим  $4f$ -електронам, тоді як основну частку магнітного моменту на атомі ванадію сформовано в основному  $3d$ -станами. З результатів

розподілу парціальних зарядів  $d$ -оболонки ванадію видно, що вклад окремих орбіталей нерівномірний: основні внески в формування магнітного моменту на атомі ванадію привносять його  $d_{xy}$  і  $d_{yz}$ -стани, в меншій мірі  $d_z^2$  і  $d_{x^2-y^2}$ , і зовсім малий вклад від  $d_{xz}$ - гармонік. Стани атомів кисню виявились практично не поляризованими, що спостерігається (таблиця 3.7) в приблизній рівності зарядових густин, які відповідають різній спіновій направленості.

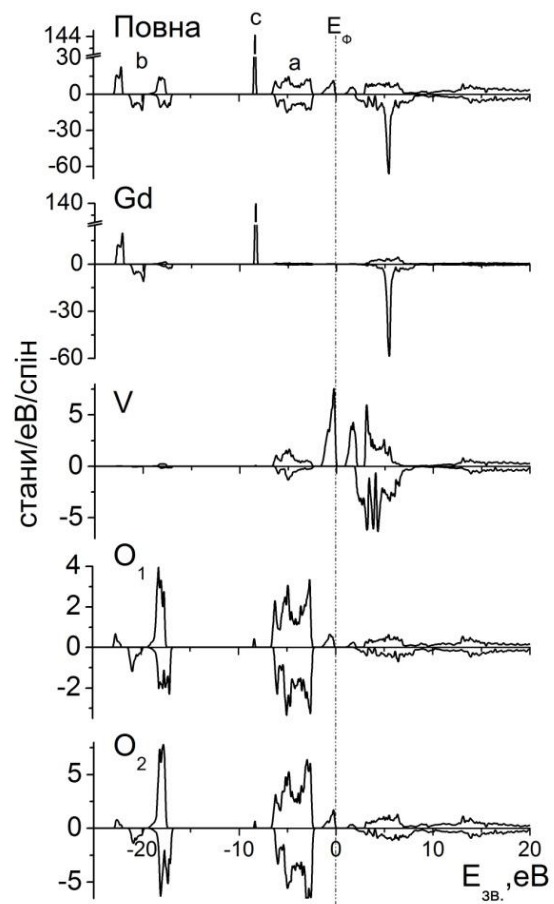
Що стосується самої картини розподілу заселеності електронами окремих рівнів атомів сполуки  $\text{SmVO}_3$ , представленої в таблиці 3.7, то тут, характер розподілу електронів подібний до розглянутих раніше в даній дисертаційній роботі ванадитів. Найбільший заселений в порівнянні з іншими атомами оточення виявився самарій. В основному він сформований заповненими  $s$ - і  $p$ - рівнями. Вартим уваги є те, що електрони в ньому однаково розподілені між електронними станами зі спіном вгору та вниз. Також варто зауважити, що  $d$ -рівні мають незначні по величині заряди електронів в порівнянні з іншими орбіталями атому самарію, та заселені практично однаково відносно спінової орієнтації електронів. Доволі суттєві значення заряду електронів присутні на  $f$ -рівні, який, як видно з даних таблиці, є спін залежний, основний заряд належить станам зі спіном вгору. Менший заряд в порівнянні з атомом РЗЕ належить ванадію. Як і в попередньо розглянутих сполуках  $s$ - і  $p$ - рівнів заселені приблизно однаково для випадків спіну вгору та вниз, а також сильно поляризованими станами  $d$ - орбіталей. Що стосується атомів кисню першого та другого роду, то їх заселеність для спінів вгору та вниз приблизно однакова

### 3.4 Електронна будова ванадиту гадолінію $\text{GdVO}_3$

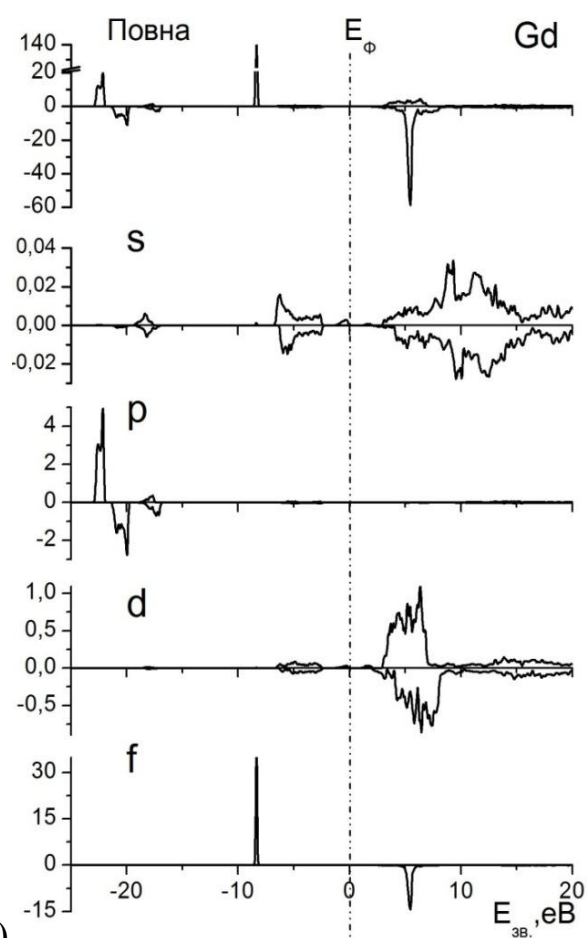
Оксид  $\text{GdVO}_3$  являється наступною досліджуваною сполукою в ряді  $\text{LnVO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$ ). Вона, як і інші попередні сполуки, володіє рядом загальних характеристик властивих для даного ряду ванадиту.

Дійсно, при більш детальному розгляді повних та парціальних електронних густин окремих атомів сполуки  $\text{GdVO}_3$  можливо помітити

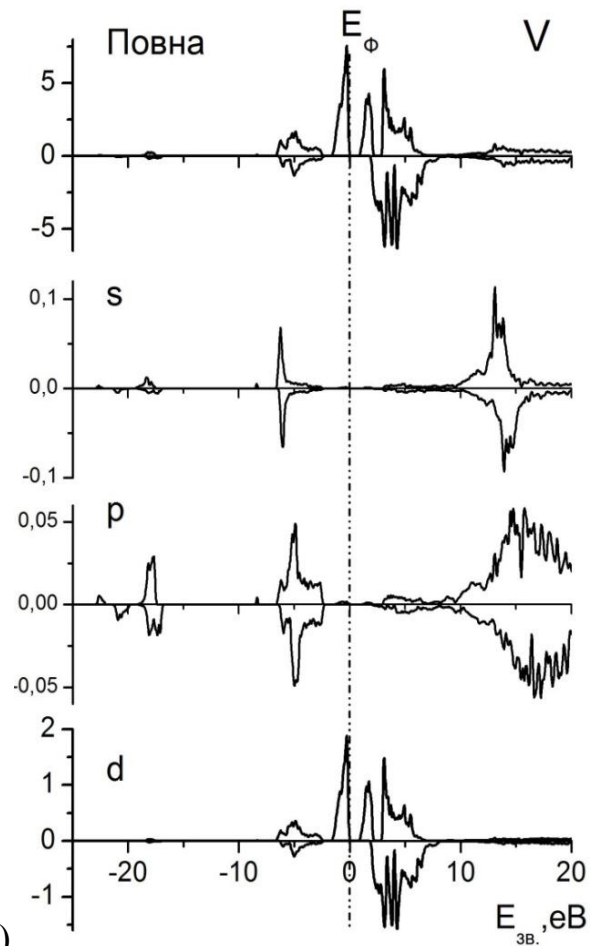
присутність трьох зон (*a*, *b*, *c*) відокремлених між собою (рис. 3.16). Природа утворення і хімічний склад першої та третьої (*a*, *b*) схожий з розглянутими раніше досліджуваними сполуками. Варто лиш зауважити, що зона енергій *a* (рис. 3.16а) протяжністю  $E = 0,0 \div -7,0$  еВ представлена в основному гібридизованими  $3d$ -станами ванадію (рис. 3.16в) та  $2p$ -станами кисню першого та другого роду (рис. 3.17). Найбільший пік, що знаходиться в околі енергій  $E = -8,3$  еВ (*c*) представляє собою заповнені стани  $4f$ -оболонки гадолінію (рис. 3.16(а, б)). Як і в попередньо розглянутих досліджуваних сполуках висока ступінь енергетичної локалізації цих станів вказує на той факт, що  $4f$ -електрони атома гадолінію не приймають участі в механізмі утворення ковалентних міжатомних зв'язків в даній сполуці. Цей факт також підтверджує про утворення переважно іонного характеру зв'язків для  $Gd4f$ -електронів, і як було відмічено раніше, про можливість утворення твердих розчинів заміщення [9] (атомних позицій гадолінію) на основі обговорюваного оксиду. Що стосується зони *b* (рис. 3.16а), то вона представлена генетично пов'язаними станами  $Gd5p_{1/2}$ ,  $5p_{3/2}$  та  $O2s$ - електронами, які знаходяться в околі енергій  $E = -16,7 \div -23,1$  еВ (рис. 3.16б, 3.17). Відмітимо, що в розглянутому випадку ступінь гібридизації згаданих станів атомів гадолінію і кисню незначна – виявлено, що  $Gd5p_{1/2}$ ,  $5p_{3/2}$  та  $O2s$ - стани фактично є енергетично відокремлені один від одного і суттєво локалізовані. Однією з можливих причин цієї обставини є підвищення енергій зв'язку  $Gd5p_{1/2}$ ,  $5p_{3/2}$ -електронів [126] – їхня реакція на заряд іонів гадолінію, що збільшується. В той саме час заряд іонів кисню, в наслідок його високої електро-від'ємності, практично в більшості випадків оксидів близький до  $-2e^-$ , що і обумовлює фактичну сталість значень енергії зв'язку  $O2s$ -електронів. Все це в сукупності погіршує критерій ковалентної взаємодії електронів, а саме близькість їх енергій в атомах [125].



а)



б)



в)

Рис. 3.16 Повні (а) електронні густини атомів в оксиді  $\text{GdVO}_3$  і повні та парціальні (б, в) електронні густини атомів гадолінію та ванадію.

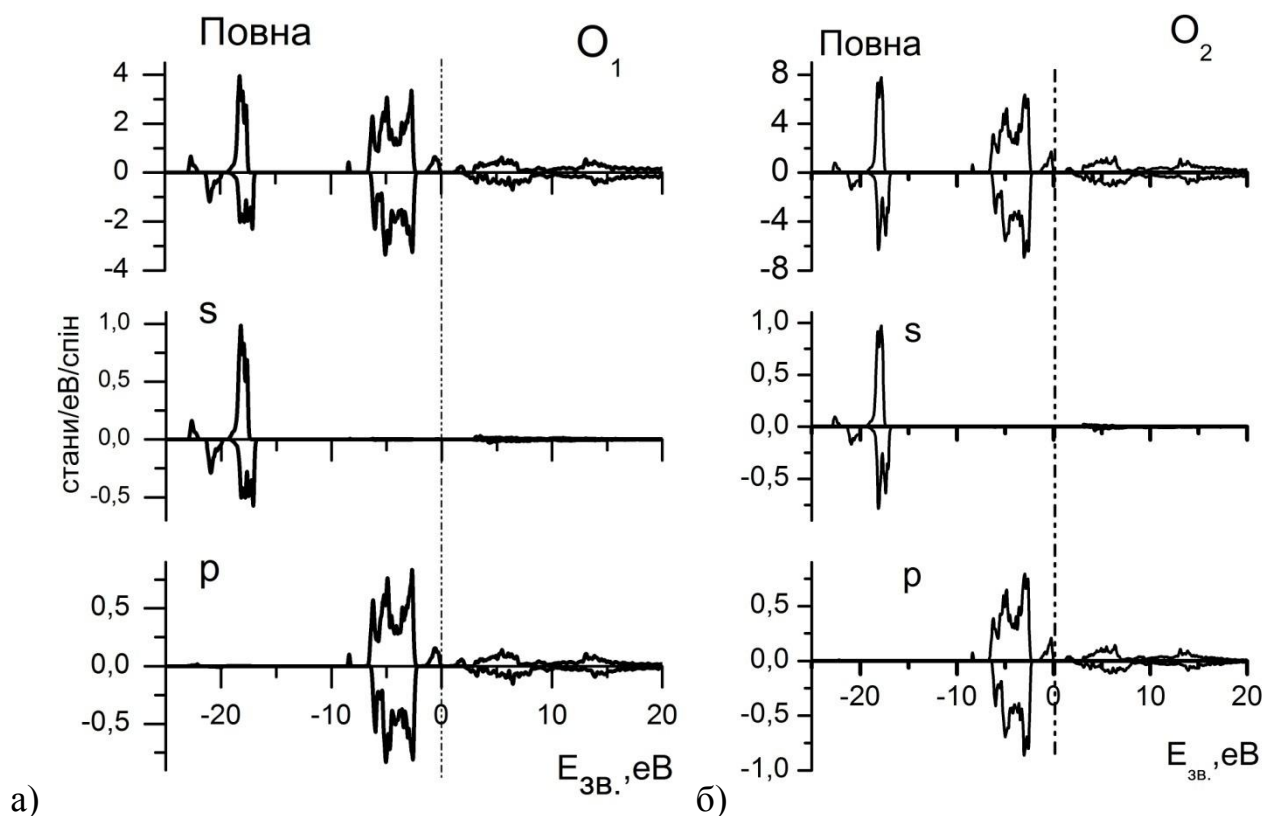


Рис. 3.17 Повні і парціальні (а, б) електронні густини атомів кисню першого та другого роду в оксиді  $\text{GdVO}_3$ .

З розглянутих вище рисунків про розподіл електронної густини окремих атомів поблизу нульових значень енергій впливає той факт, що валентні і вакантні стани атомів в сполуці  $\text{GdVO}_3$  розділені забороненою щілиною. Більш детально цей факт представлено на рисунку 3.18, який ілюструє розподіл дисперсійних залежностей  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії в оберненому просторі зон Бріллюена для даної сполуки. Встановлено, що електронні стани для спінів вниз і вгору розділені між собою забороненою щілиною. Важливим є той факт, що валентні стани зі спіном вгору відокремлені щілиною  $0,92\text{eV}$ , також, отримано, що ця заборонена щілини є прямою і знаходиться в точці Г. Тоді, як для станів зі спіном вниз ширина забороненої зони значно більша і становить  $4,2\text{eV}$ , вона також є прямою і знаходиться в тій же самій точці Г в оберненому просторі зони Бріллюена. Ці факти підтверджують те, що сполука  $\text{GdVO}_3$  є ізолятором [124].

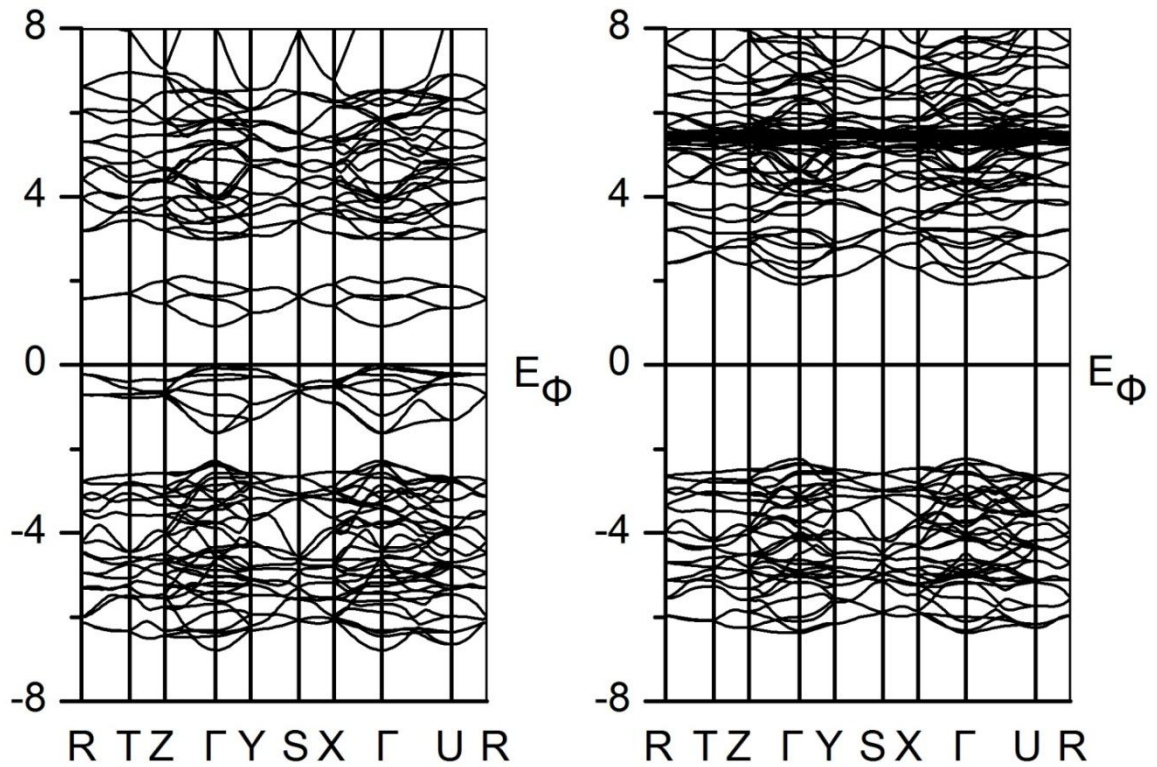


Рис. 3.18 Дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполучі  $\text{GdVO}_3$ . Зліва представлені стани зі спіном вгору, а справа зі спіном вниз.

Розглянемо більш детально електронні стани, що формують згадані енергетичні щілини. Як видно з рисунка 3.19, менша щілина сформована переважно вакантними і валентними станами  $Vd$ - і має  $d-d$  характер утворення. Зокрема, валентні стани переважно сформовані  $Vd_{yz}$ - та  $Vd_z^2$ - орбіталями, в меншій мірі  $Vd_{x^2-y^2}$ - і  $Vd_{xy}$ - і зовсім малим вкладом  $Vd_{xz}$ -. В той час, коли вакантні стани в більшій мірі сформовані  $Vd_{xy}$ -, і меншими вкладами  $Vd_z^2$ -,  $Vd_{xz}$ -, та зовсім незначними  $Vd_{yz}$ -,  $Vd_{x^2-y^2}$ -. Що стосується більшої щілини, то вона сформована валентними станами кисню першого і другого роду (а саме  $O2p_y$ ,  $O2p_x$  і в меншій мірі  $O12p_z$ ) та вакантними станами  $Vd_{xy}$ - і в меншій мірі  $Vd_{xz}$ -,  $Vd_z^2$ - та меншим вкладом  $Vd_{yz}$ -,  $Vd_{x^2-y^2}$ -. Як видно з рис. 3.19 більша щілина представляє собою  $p-d$  характер. Також варто зазначити про присутність в розглянутій області вакантних станів з його малими вагами  $d$ - і  $f$ -електронів гадолінію (рис. 3.16б) і в меншій степені його  $s$ -оболонки.

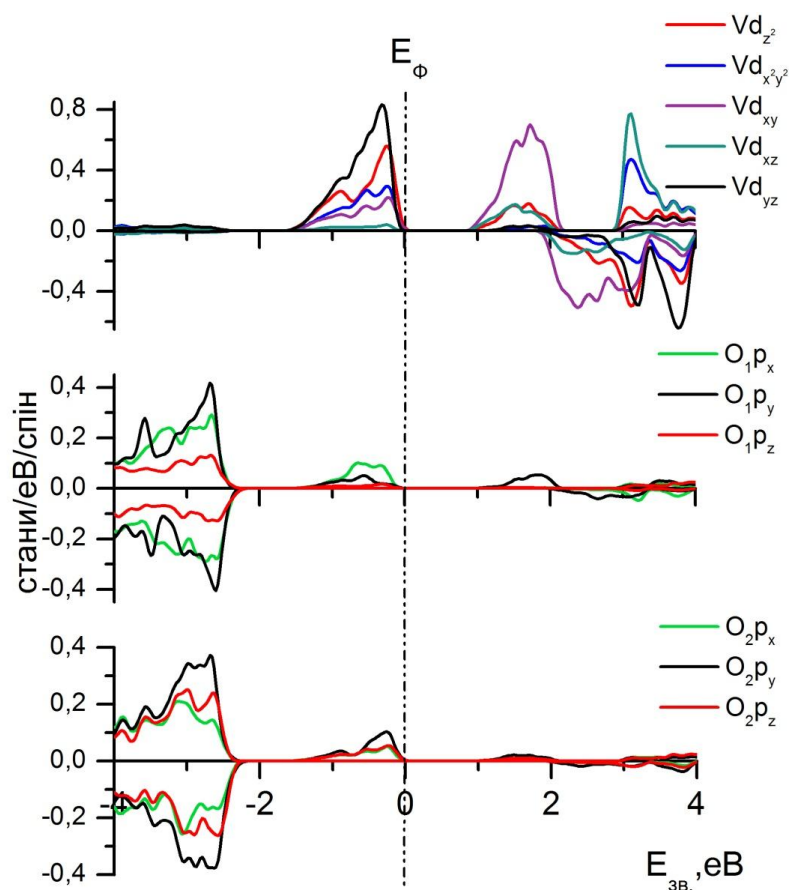


Рис. 3.19 Будова валентної зони і зони провідності в околиці забороненої щілини  $\text{GdVO}_3$ .

В ході роботи над дослідженням сполуки  $\text{GdVO}_3$  були отримані значення магнітних моментів на окремих атомах та в області між сфер. Результати досліджень приведені в таблиці 3.8. З отриманих даних можна судити про неоднорідність внесків окремих атомів в сполуку  $\text{GdVO}_3$ . Як видно, основний внесок в загальний магнітний момент елементарної комірки вносять атоми гадолінію і ванадію, менший внесок припадає на магнітний момент в області між сфер. Магнітний момент на кисні обох типів майже нульовий.

Таблиця 3.8 Магнітні моменти (М- в магнетонах Бора –  $\mu_B$ ) в атомних МТ-сферах лантаноїду, в міжсферній області ( $M_{\text{мс}}$ ) і комірни ( $M_{\text{ком}}$ ) оксиду  $\text{GdVO}_3$ .

МТ	Gd	V	O1	O2	$M_{\text{мс}}$	$M_{\text{ком}}$
М	6,984	1,639	-0,004	0,004	0,3733	9,000



Аби зрозуміти механізм утворення магнітних моментів та величину їхніх значень варто звернути увагу на значення отриманих зарядових станів окремих атомів та їх парціальних станів приведених в таблиці 3.9. Основний вклад в утворення магнітних моментів на атомі гадолінію привносять його високо поляризовані  $4f$ -стани, тоді як основну роль в утворенні магнітних моментів ванадію відіграють його поляризовані  $3d$ -електрони. Майже нульові значення на магнітних моментах кисню першого і другого роду обумовлені слабкою поляризацією його окремих орбіталей. З даних отриманих досліджень про розподіл зарядових значень на окремих орбіталях  $3d$ -станів ванадію можливо зробити висновок, що внески в загальний магнітний момент не однаковий. А саме, в формуванні загального магнітного моменту на атомі ванадію основний вклад привносять його  $d_{yz}$ , в меншій мірі  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$  та  $d_{xy}$  і зовсім незначні  $d_{xz}$  парціальні стани.

Таблиця 3.9 Повний заряд (Q) електронів та їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $GdVO_3$  для станів електронів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спін	Q	s	p	d	f	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
Gd	$\uparrow$	10,906	0,998	2,756	0,227	6,923	0,919	0,920	0,917	0,04	0,049	0,045	0,04	0,052
	$\downarrow$	3,922	0,99	2,715	0,18	0,035	0,905	0,907	0,903	0,031	0,038	0,035	0,034	0,042
V	$\uparrow$	6,017	1,037	2,978	1,986		0,993	0,994	0,992	0,493	0,398	0,258	0,161	0,676
	$\downarrow$	4,378	1,032	2,971	0,36		0,991	0,991	0,989	0,057	0,098	0,049	0,105	0,05
O <sub>1</sub>	$\uparrow$	2,753	0,822	1,918			0,657	0,633	0,629					
	$\downarrow$	2,756	0,824	1,926			0,642	0,638	0,646					
O <sub>2</sub>	$\uparrow$	2,743	0,82	1,912			0,633	0,645	0,634					
	$\downarrow$	2,739	0,822	1,912			0,638	0,636	0,637					

Виходячи з даних таблиці 3.9 можливо зробити висновок про нерівномірний розподіл заряду електронів окремих атомів в сполуці. Так, найбільший заряд формується на атомах гадолінію, в ньому приймають участь його рівномірно розподілені між собою електрони з направленими вгору та вниз спінами  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -електронів, хоча на  $d$ - оболонці заряд електронів набагато

менший в порівнянні з іншими електронними рівнями атома гадолінію. Також, доволі суттєвий заряд знаходиться на  $f$ -орбіталях гадолінію, найбільший в порівнянні з іншими, проте його розподіл між спінами вгору та вниз нерівномірний, в основному в його формуванні приймають спіни вгору. Другий по величині заряд в елементарній комірці належить атому ванадію, в його формуванні приймають участь  $p$ -, та в меншій мірі  $s$ - електрони, які рівномірно розподілені між електронними станами зі спіном вгору та вниз, а також сильно поляризовані  $d$ -орбіталі. Відносно розподілу заряду електронів на атомах кисню першого та другого роду, то їм належить менший заряд електронів в порівнянні з іншими атомами оточення, а також варто зауважити що заряд на даних атомах розподілений рівномірно між електронними станами зі спіном вгору та вниз.

### 3.5 Електронна будова ванадиту ітрію $YVO_3$

Ітрій розглядається як член ряду лантаноїдів з кількох причин:

Хімічна схожість: Ітрій та лантаноїди мають схожі хімічні властивості. Вони в одній групі періодичної таблиці елементів. У своїх сполуках вони зазвичай виявляють ступінь окислення +3 і утворюють іони схожого розміру та заряду ( $Y^{3+}$  та  $Ln^{3+}$ ), які поведуться схоже у хімічних реакціях.

Радіус іонів: Ітрій має радіус іона, близький до рідкоземельного елементу гадолінію (Gd), що робить його іон схожим за розміром на іони лантаноїдів. Через це ітрій може замінювати лантаноїди в деяких кристалічних структурах, а також їх сполуках.

Подібні електронні конфігурації: У ітрію, як і у лантаноїдів, конфігурація зовнішніх електронів схиляє його до утворення трьохвалентних іонів. У ітрію конфігурація  $[Kr] 4d^1 5s^2$ , і при втраті трьох електронів він утворює стабільний іон  $Y^{3+}$ , як і більшість лантаноїдів ( $Ln^{3+}$ ).

Одержання: Ітрій часто видобувається разом з лантаноїдами, оскільки вони знаходяться в одних і тих же рідкісноземельних мінералах (наприклад, монацит і бастнезит). Через подібні фізичні і хімічні властивості їх важко розділити, що також підкреслює аналогію між ними.

Ці фактори дозволяють розглядати ітрій як елемент, який за багатьма характеристиками аналогічний до лантаноїдів, хоча він і перебуває вище за них у періодичній таблиці елементів.

Оксиди із загальною формулою  $YMeO_3$  та  $LnMeO_3$  (де  $Me = V$ , а  $Ln$  — лантаноїд) мають ряд подібних структурних та функціональних властивостей, зумовлених їхньою кристалічною структурою, іонними радіусами, а також магнітними та електрохімічними властивостями. Ці властивості визначають схожість їх використання у науці та техніці.

Зазначені аналогії дозволяють сподіватися на схожість електронної будови ванадиту ітрію та вже розглянутих  $LnVO_3$ . Доведемо це.

На рисунку 3.20 зображений рентгеноелектронний спектр оксиду  $YVO_3$ . Тут же, сполучені за характерними максимумами з PEC, наведені криві повної електронної густини ванадиту, отримані в результаті квантово-механічних розрахунків, проведених в даній дисертації.

У цілому спостерігається добра відповідність між рентгеноелектронним спектром і повною густиною електронних станів оксиду  $YVO_3$ , що свідчить про високу достовірність отриманих даних. Остання обставина з одного боку дозволяє уточнити інтерпретацію PEC, а з — детально розібратися в електронній будові самого ванадиту.

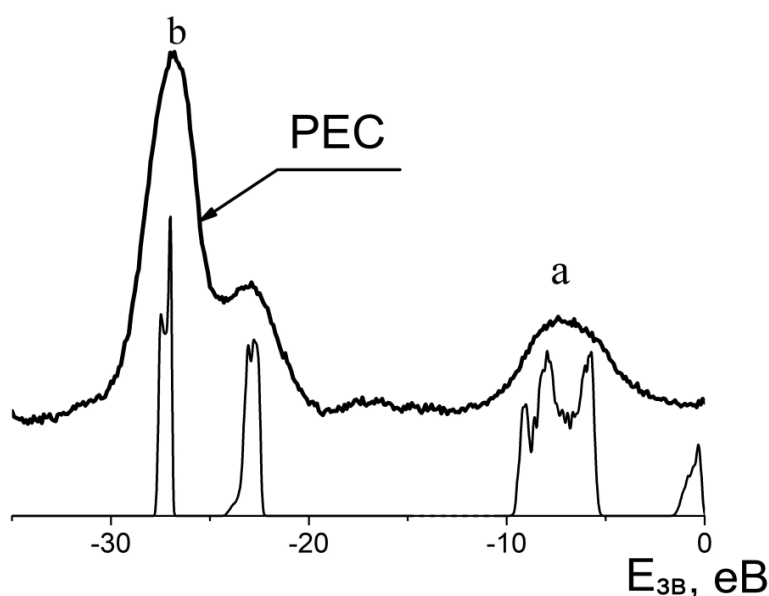


Рис. 3.20 Рентгеноелектронний (PEC) спектр оксиду  $YVO_3$  і повна густина його валентних електронів (тонка лінія).

У структурі електронної густини досліджуваного оксиду (рис. 3.21), що відповідає зайнятим станам, можна виділити дві характерні риси, як і у РЕС позначені літерами *a*, *b*. Одна з них, розташована в області глибоких значень енергій електронів (близько - 20,0 еВ), є результатом прояву гібридизації електронних станів атомів ітрію і кисню. Серія електронних станів, яка належить до компоненти *a*, простягається в енергетичному інтервалі енергій  $E \approx 0,0 \div -7,0$  еВ, вона відображає гібридизовані стани атомів ванадію і кисню. Цілком зрозуміло, що ця структура відображає основні ковалентні міжатомні взаємодії в досліджуваному ванадиті.

У структурі станів, які відповідають за формування смуги провідності оксиду, основну роль несуть гібридизовані електрони атомів *3d*- ванадію і кисню.

З обговорюваного рисунка 3.21 також впливає факт явної поляризації станів атомів ванадію, що впливає (див. нижче) на формування магнітних моментів досліджуваних оксидів.

Детальний аналіз результатів розрахунків показав, що компонента *b*, яка проявляється як у рентгеноелектронному спектрі ванадиту з рідкоземельним елементом, так і у повній електронній густині, в основному відповідає *Yp*- і *Os*-станам. Генетично вона пов'язана із квазіостівними  $Y4p_{3/2}$ ,  $4p_{1/2}$  і  $O2s$ -електронами. У цій же енергетичній області присутні з їх надзвичайно малими вагами валентні стани атомів ванадію (рис. 3.21в). Складна, розщеплена структура, згаданих станів вказує на їхню гібридизацію і, дійсно, як і у випадку полуторних оксидів ітрію [128], свідчить про утворення внутрішніх молекулярних орбіталей, що забезпечують міжатомні хімічні зв'язки в сполуці  $YVO_3$ .

Як видно з рисунків 3.22 і 3.23, компоненти, позначені символом *a*, відображають ковалентні хімічні зв'язки атома ванадію з атомами кисню, здійснювані переважно *V3d*- і *O2p*- електронами. У свою чергу, з обговорюваного рисунку 3.21в і результатів проведених розрахунків впливає той факт, що від атома ванадію у формуванні смуги провідності беруть участь *s*-, *p*-, *d*- електрони, генетично пов'язані з атомними *4s*-, *4p*- і *3d*- станами обговорюваного металу та з малими вагами стани ітрію *d*- (рис. 3.21б) і в меншій степені його *s*-електрони.

Варто також вказати і на присутність в розглянутій структурі вакантних станів оксидів гібридизованих  $p$ -станів атомів кисню з їхніми малим внеском.

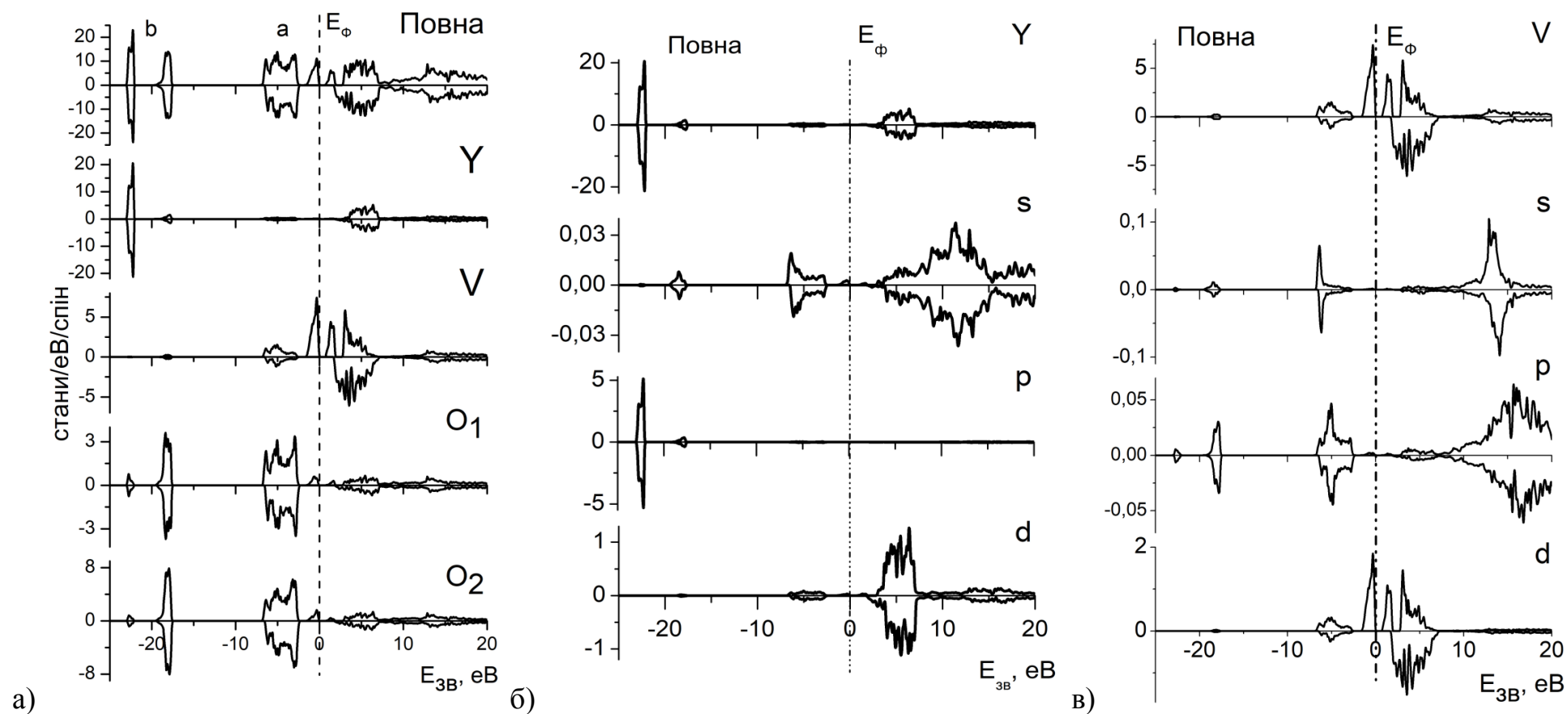


Рис. 3.21 Повні (а) електронні густини атомів в оксиді YVO<sub>3</sub> і повні та парціальні (б, в) відповідно електронні густини атомів ітрію і ванадію

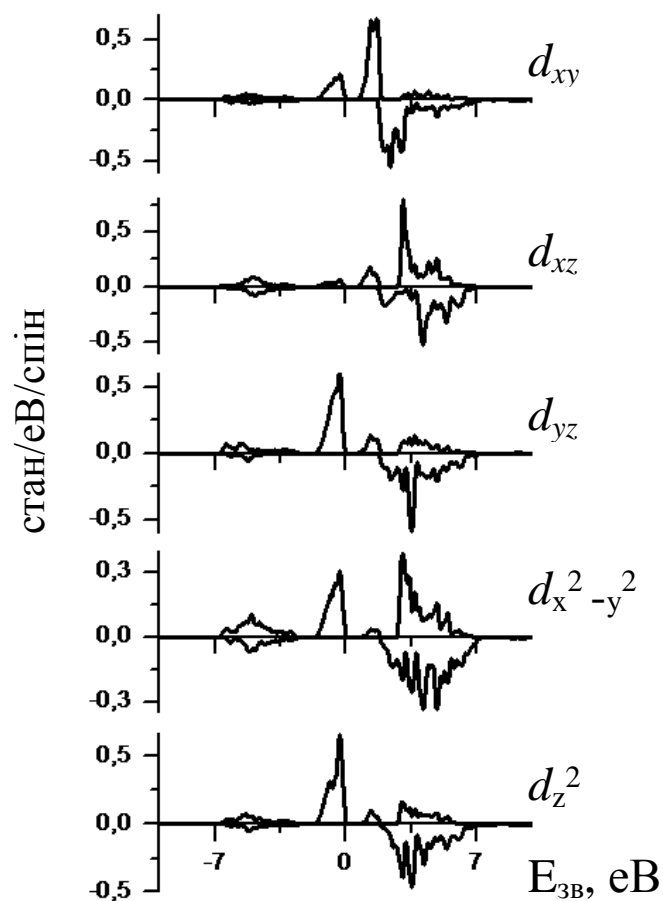


Рис. 3.22 Енергетичний розподіл  $V3d$ -електронних станів залежно від їхньої орбітальної симетрії в оксиді  $YVO_3$ . Осі локальних декартових координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , розташовані в центрах окремих атомів, зорієнтовані відповідно уздовж кристалографічних осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  елементарної комірки досліджуваної сполуки.

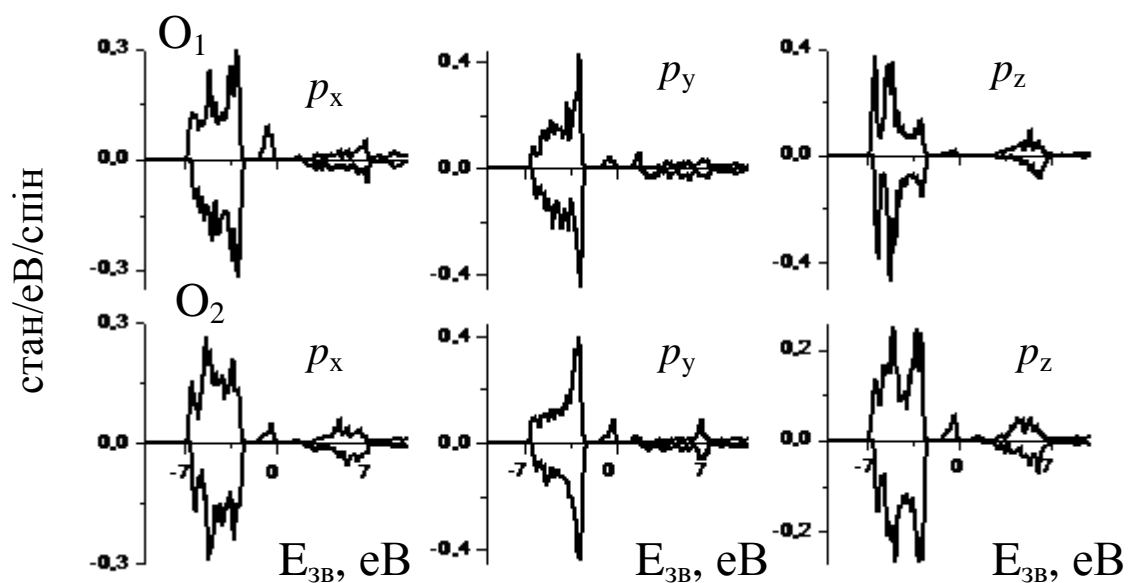


Рис. 3.23 Енергетичний розподіл  $O2p$ -електронних станів залежно від їхньої орбітальної симетрії (див. рис. 3.22) в оксиді  $YVO_3$ .

З наведених рисунків видно, що в спектрі валентних станів ванадиту присутні дві групи компонентів, розділених забороненою зоною: одною, центрованою поблизу значення енергії  $\sim -4,0$  еВ, та другою, прифермієвською, біля  $-0,8$  еВ. Остання, у свою чергу, відділена забороненою щілиною від смуги вакантних станів.

Докладний кількісний аналіз енергетичного розподілу зарядових густин показав, що для вищезгаданого ванадиту внесок  $V3d$ -зарядової густини становить тільки 18,1% від загального, що відповідає аналізованому ( $E \sim 0,0 \div -7,0$  еВ) 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 у густині станів, розташованих в інтервалі енергій від  $-1,8$  до  $0,0$  еВ. У свою чергу внесок  $V3d$ -електронів у загальний заряд, зосереджений у цій області енергій, є переважаючим 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.

З розподілу електронної густини досліджуваного оксиду по окремих гармоніках можна також бачити, що заборонена зона, яка розділяє зайняті і вакантні стани електронів для вгору орієнтованих спінів має  $d-d$  характер, оскільки вона сформована переважно валентними  $Vd_{yz}$ ,  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}^2$  і вакантними  $Vd_{xy}$ -станами. Що стосується більшої щілини у випадку підсистеми вниз орієнтованих спінів електронів, то вона сформована валентними  $O2p$ - станами кисню першого і другого роду та вакантними станами  $V3d$ - електронів.

Відповідні цьому результати наведені на рисунку 3.24. Тут представлені дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії в оберненому просторі зони Бріллюена ванадиту ітрію. В досліджуваному оксиді підсистема електронів зі спіном вгору характеризується мінімальною прямою забороненою щілиною  $0,75$  еВ 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 [126]. Подібна картина у випадку ванадиту спостерігається і для підсистеми електронів зі спином вниз, однак, ширина забороненої щілини при цьому істотно зростає до значення в 4,09 еВ.

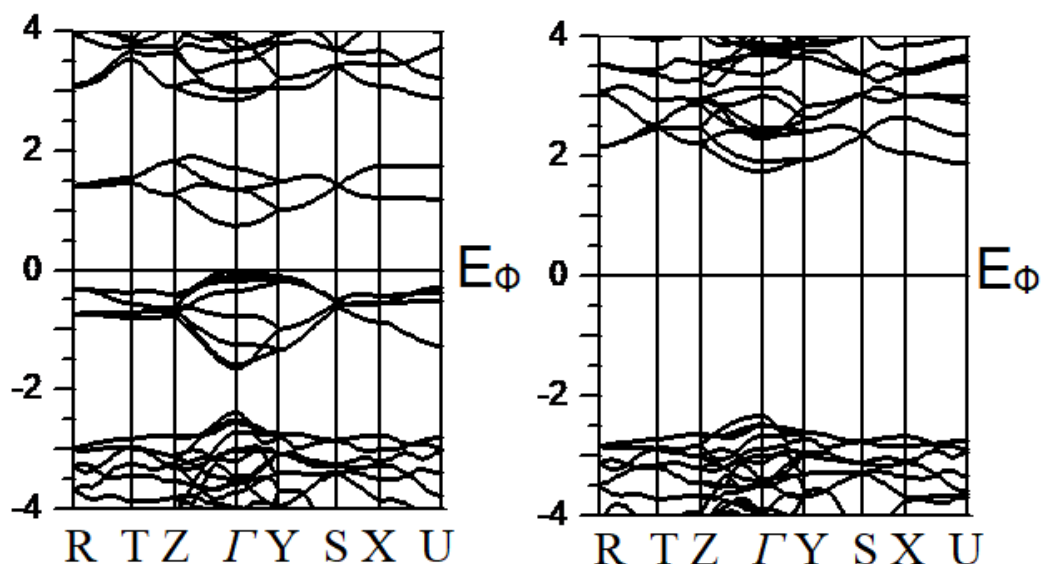


Рис. 3.24 Дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполуці  $YVO_3$ . Зліва представлені стани зі спіном вгору, а справа зі спіном вниз,  $E_\phi$  – положення рівня Фермі.

Не менш цікавою є картина формування магнітних моментів і зарядових станів атомів у досліджуваному оксиді. В таблиці 3.10 наведені результати розрахунків магнітних моментів в  $MT$ -сферах атомів, в області між ними і сумарний магнітний момент комірки досліджуваного оксиду. Видно, що магнітні моменти, локалізовані на атомі ванадію і у міжсферній області, мають додатне спрямування і також переважні внески у формування магнітних моментів всієї комірки оксиду. Атоми кисню першого і другого роду у ванадиті «несуть» на собі незначні магнітні моменти.

Таблиця 3.10 Магнітні моменти ( $M$ - в магнетонах Бора –  $\mu_B$ ) в атомних  $MT$ -сферах, в міжсферній області ( $M_{mc}$ ) і комірни ( $M_{ком}$ ) оксиду  $YVO_3$

MT	Y	V	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	M <sub>mc</sub>	M <sub>ком</sub>
M	0,011	1,636	0,012	0,021	0,300	2,000



Походження моментів у МТ-сферах і зарядовій густині на атомах можна зрозуміти, проаналізувавши дані, наведені в таблиці 3.11. З них випливає, що, як і очікувалося, переважний внесок у формування магнітного моменту в  $YVO_3$  на атомі металу 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.

Таблиця 3.11 Повний заряд (Q) електронів та їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $YVO_3$  для станів електронів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) 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	2,824	0,236	0,941	0,944	0,939	0,040	0,490	0,050	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
	$\downarrow$	4,380	1,031	2,970	0,363	0,990	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		0,660	0,640	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					

### 3.6 Вплив рідкоземельних елементів або ітрію на електронну будову ванадитів $LnVO_3$ ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$ )

Даний розділ дисертаційної роботи присвячений обговоренню впливу групи рідкоземельних елементів та ітрію на характеристики електронної будови досліджуваних ванадитів. Зокрема, в даному розділі буде обговорено вплив росту порядкового номера лантаноїду та роль ітрію у ванадиті на значення ширини

забороненої щілини досліджуваних сполук. Будуть проаналізовані дані про значення магнітних моментів та зарядові значення на окремих атомах ванадитів.

Вище було обговорено окремі характеристики досліджуваних сполук та їхні унікальні властивості, що притаманні для кожної окремої сполуки. Проте, цікаво проаналізувати, які ж загальні властивості притаманні для всього досліджуваного ряду ванадитів з рідкоземельними елементами та ітрієм.

Важливо зазначити, що ряд досліджуваних лантанойдовмістних сполук володіє як схожими характеристиками, так і в деяких випадках існують відмінності. Зокрема, видно, що з ростом порядкового номера рідкоземельного елемента відбувається якісне збільшення забороненої щілини. Результати досліджень приведені на рисунку 3.25. З рисунку видно, що найменші значення припадають на початок ряду рідкоземельних елементів, зокрема, найменші значення для сполуки з лантаном (0,3 еВ для системи зі спіном вгору і 3,7 еВ для електронів зі спіном вниз). Найбільші значення відповідають сполуці з гадолінієм, де система електронів зі спіном вгору відповідає значенням 0,92 еВ, а у випадку електронів зі спіном вниз приймає значення 4,2 еВ. Дещо відрізняються значення забороненої смуги для сполуки з ітрієм в питаннях картини росту порядкового номеру елемента. Так значення для підсистеми зі спіном вгору складають 0,75 еВ, а для підсистеми зі спіном вниз 4,09 еВ, що ставить їх майже в один ряд з ванадитом гадолінію. Зазначимо, що картина росту значень властива як для електронів зі спіном вгору, так і для випадку електронів зі спіном вниз.

Хоча загальна тенденція росту значень забороненої щілини властива для всього досліджуваного ряду сполук з ростом порядкового номера рідкоземельного елемента, важливо зауважити, що ширина забороненої щілини для станів зі спіном вгору набагато менша від значень щілини для електронних станів зі спіном вниз.

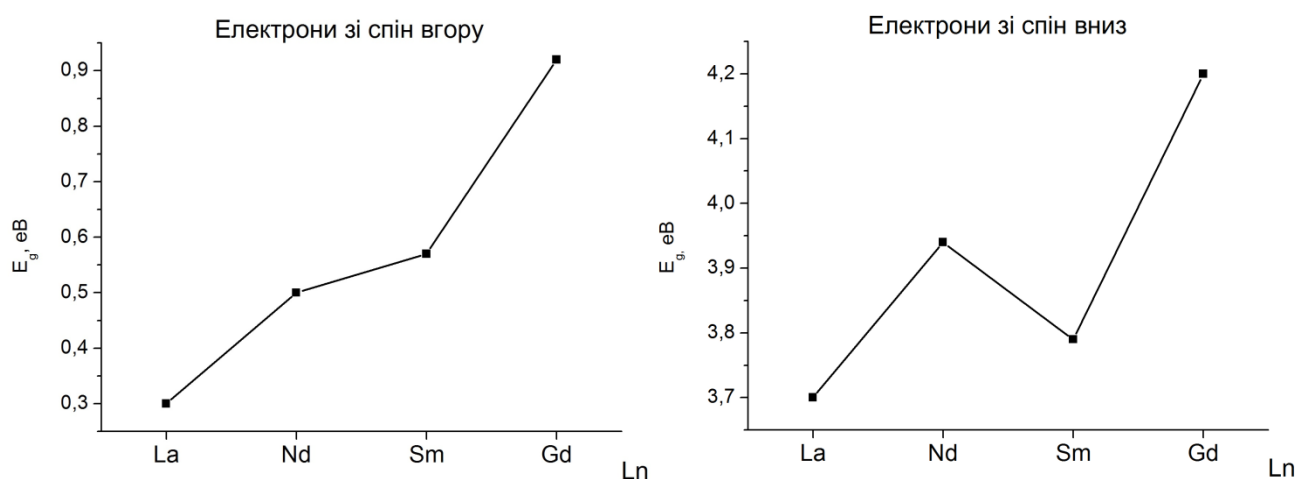


Рис 3.25. Вплив порядкового номеру рідкоземельного елементу ( $Ln$ ) на значення енергій (eV) заборонених щілин ( $E_g$ ) в сполуках  $LnVO_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd$ ).

Також, спостерігаються деякі відмінності в картині розподілу магнітних моментів. Слабака поляризація електронних станів на атомах кисню першого і другого роду призводить до майже нульових значень магнітного моменту на даних атомах тому тут вони не розглядаються. Більш цікавою є картина розподілу магнітного моменту на атомах ітрію, лантаноїду та ванадію.

Як видно з отриманих даних, приведених на рисунку 3.26, починаючи з ітрію та з ростом порядкового номеру РЗЕ відбувається ріст значень магнітного моменту на атомах рідкоземельного елементу та в комірці. Згідно даних, приведених в попередніх розділах даної дисертаційної роботи та враховуючи дані приведені на рисунку 3.26, можливо зробити висновок, що основний вплив на формування магнітного моменту комірки привносять сильно поляризовані електрони в атомі рідкоземельного елементу. Саме ними обумовлено стрімкий лінійний ріст магнітного моменту в комірці пов'язаний з ростом порядкового номеру рідкоземельного елементу.

Результати отриманих розрахунків магнітного моменту ванадію в комірці приведені на рисунку 3.26. Проте, хоча і існують відмінності в значеннях магнітного моменту на атомі ванадію, їх якісні значення слабо різняться між собою починаючи з ітрію та при рості атомного номеру лантаноїду. Це наводить на той факт, що вклад атомів ванадію в загальний магнітний момент кристалічної

решітки є константним для всього досліджуваного ряду сполук  $LnVO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ) та слабо залежний від заміни лантаноїду.

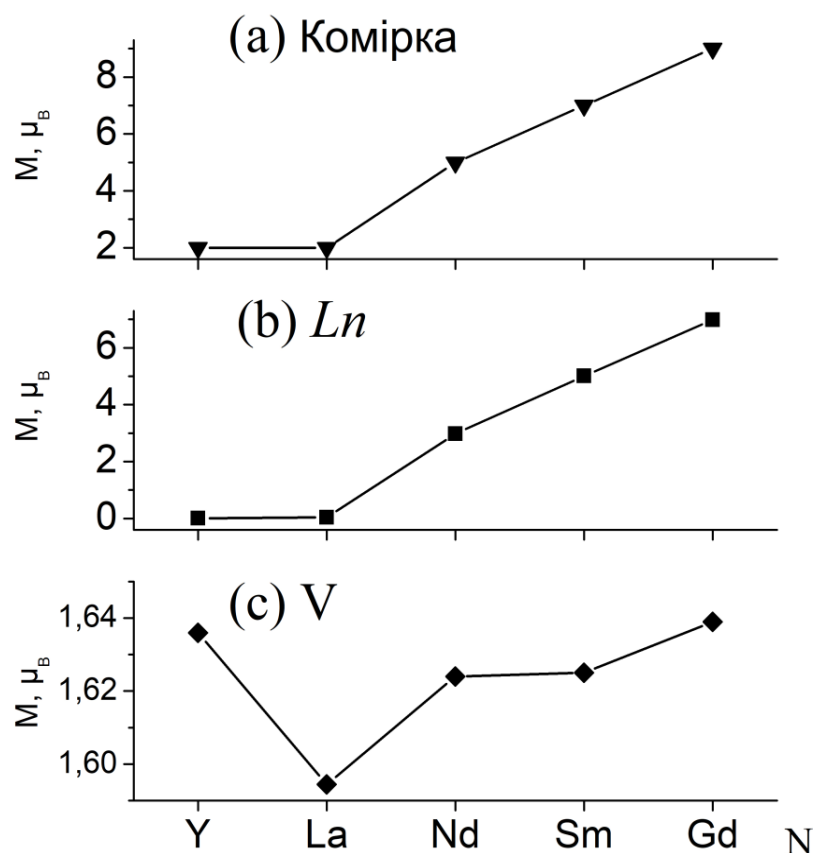


Рис. 3.26. Значення магнітного моменту ( $M$ ) в магнетонах Бора ( $\mu_B$ ) в комірці (a), на атомах лантаноїду (b) і ванадію (c) в залежності від росту порядкового номеру елементу ( $N$ ) в оксидах  $LnVO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ).

Розглянемо більш детально розподіл зарядів на атомах ітрію та лантаноїду. З рисунку 3.27 повного заряду електронів видно, що основна більшість електронів зосереджена на їх  $p$ -орбіталях (включаючи і квазіістивні  $4p_{1/2,3/2}$  і  $5p_{1/2,3/2}$  електрони), та в меншій мірі на слабо поляризованих  $s$ - і  $d$ -орбіталях. Також на даній картині вирізняється стрімкий ріст повного заряду на  $4f$ -орбіталях для всього досліджуваного ряду рідкоземельних елементів, і, як вже неодноразово згадувалось, саме вони відіграють важливу роль при формуванні магнітного моменту в атомах досліджуваних сполук. Як видно з рисунку, розподіл зарядових значень  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -орбіталей залишається майже незмінним в досліджуваних сполуках незважаючи на зміну ітрію або іншого рідкоземельного елементу.

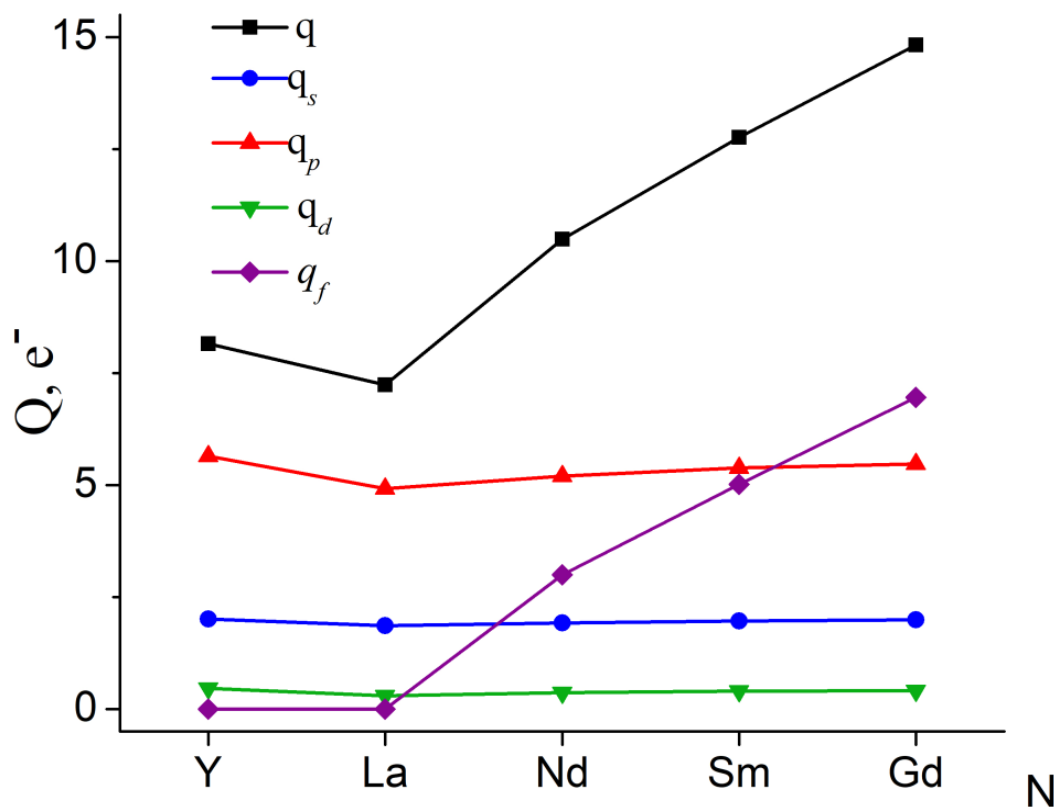


Рис. 3.27. Значення загального заряду ( $q$ ), а також окремих парціальних зарядів ( $q_s$ ,  $q_p$ ,  $q_d$ ,  $q_f$ ) на атомах лантаноїду в оксидах  $LnVO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ). Тут і далі в аналогічних рисунках зарядових значень та їх окремих парціальних станів по осі абсцис відкладені ітрії і лантаноїди досліджуваних сполук в залежності від росту їх порядкового номеру елементу ( $N$ ). По осі ординат ( $Q$ ) відкладені повні значення електронів ( $e^-$ ) для окремих підсистем зі спіном вгору і вниз.

Картина розподілу зарядових станів електронів на атомах ванадію в залежності від ітрію або сорту лантаноїду представлена на рис. 3.28. Тут основний заряд електронів, як і у випадку з атомами ітрію та лантаноїду зосереджений на його  $p$ -орбіталях (враховані  $3p_{1/2,3/2}$ - електрони атома ванадію), та в меншій мірі на  $d$ - і  $s$ -орбіталях. Як слідує з обговорюваного рисунку картина розподілу зарядових значень у випадку з ванадієм залишається практично незмінною для всіх сполук досліджуваного ряду ванадитів.

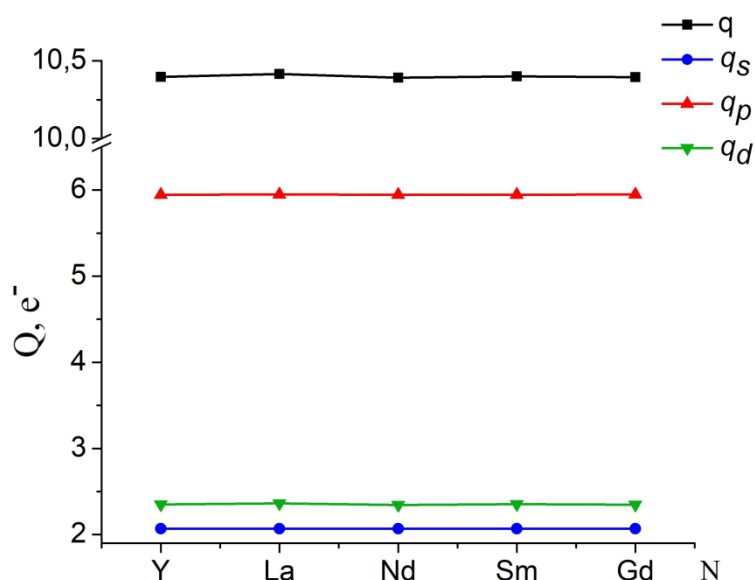


Рис. 3.28 Значення загального ( $q$ ) заряду та окремих парціальних ( $q_s$ ,  $q_p$ ,  $q_d$ ) зарядів на атомах ванадію в серії оксидів  $LnVO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ).

Розподіл зарядових значень на атомах кисню першого і другого роду (рис. 3.29), як і у випадках попередньо розглянутих атомів в сполуках ванадиту, має подібну картину. Основна більшість заряду електронів у атомі кисню сконцентрована на  $p$ -орбіталях, та в меншій мірі на  $s$ -орбіталях. Картина розподілу зарядових значень на атомах кисню першого і другого роду залишається не змінною з ростом порядкового номеру рідкоземельних елементів або при заміні на атом ітрію.

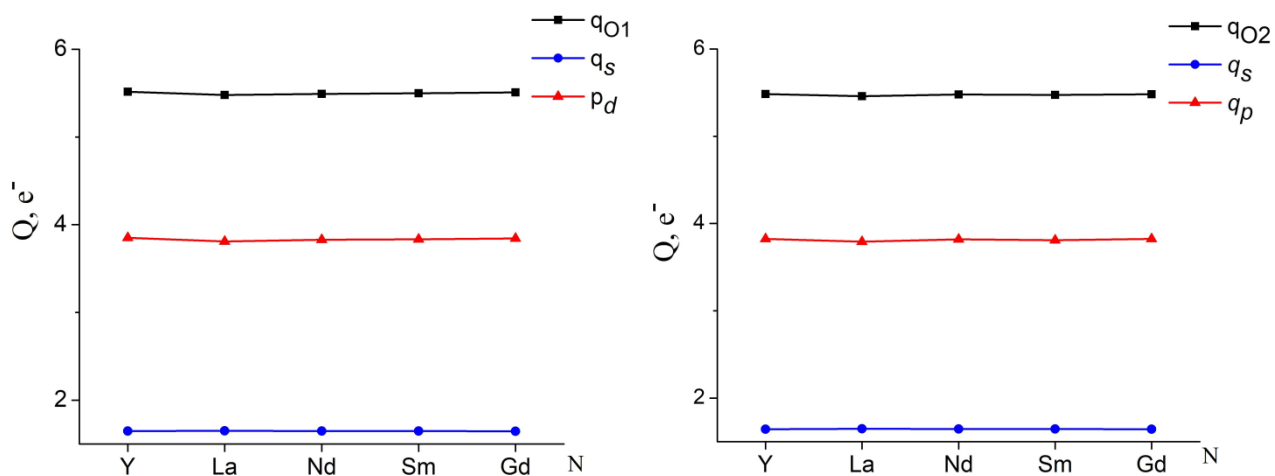


Рис. 3.29 Значення загального заряду ( $q_{O1}$ ,  $q_{O2}$ ) та парціальних зарядів ( $q_s$ ,  $q_p$ ) на атомах кисню першого (рис. зліва) та другого (рис. праворуч) роду в оксидах  $LnVO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ).

#### 4. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА НІКЕЛАТІВ $LnNiO_3$ ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ )

В даному розділі дисертаційної роботи за аналогією з попереднім розділом обговорюються лантанодовмістні оксиди, але вже з присутнім в їхньому складі елементом кінця перехідної групи, а саме – нікелем. Аналізуються відомості як експериментального так і теоретичного плану. В якості перших з них обговорюється форма і енергетичні особливості рентгеноелектронних спектрів досліджуваних оксидів, далі спектри співставляються з повними густинами станів, які отримані в результаті зонних розрахунків. Описана процедура переслідує двояку мету: по-перше вона дозволяє правильно проінтерпретувати експериментально отримані данні і по-друге, як і в попередньому розділі роботи, дає можливість обґрунтування достовірності проведених розрахунків. Що ж стосується самих зонних розрахунків, то вони в повній мірі «розкривають» всі доступні деталі електронної будови досліджуваних оксидів. При цьому головну увагу приділено будові валентних зон і зони провідності, зарядовим, спіновим і магнітним характеристикам оксидів.

##### 4.1 Електронна будова нікелату неодиму $NdNiO_3$

На рис. 4.1 представлений рентгеноелектронний спектр оксиду  $NdNiO_3$  співставлений своїм максимумом  $a$  з абсолютним максимумом в повній густині електронних станів, отриманих в результаті проведених зонних розрахунків. В цілому, основні особливості експериментально отриманого спектру вдалим чином відображаються компонентами кривої повної густини станів. Однак, особливості в рентгеноелектронному спектрі, що розташовані біля енергій зв'язку  $\sim -11$  eV і  $\sim -16,6$  eV валентних електронів, не відтворюються відповідними компонентами згаданої густини станів нікелату неодиму. Можливо, причиною такої обставини є поверхневе забруднення або домішки початкових прекурсорів, які не прореагували до кінця під час процесу синтезу оксиду  $NdNiO_3$  та, як наслідок, проявилися на РЕС. Проте, відмічена відповідність структури повної електронної

густини і експериментально отриманого спектру дозволяє по-перше, зробити висновок про добру якість проведених зонних розрахунків і по-друге, надає можливість інтерпретувати результати рентгеноелектронного спектру досліджуваного нікелату. Останнє стає зрозумілим після розгляду парціальних станів повної густини станів досліджуваного нікелату.

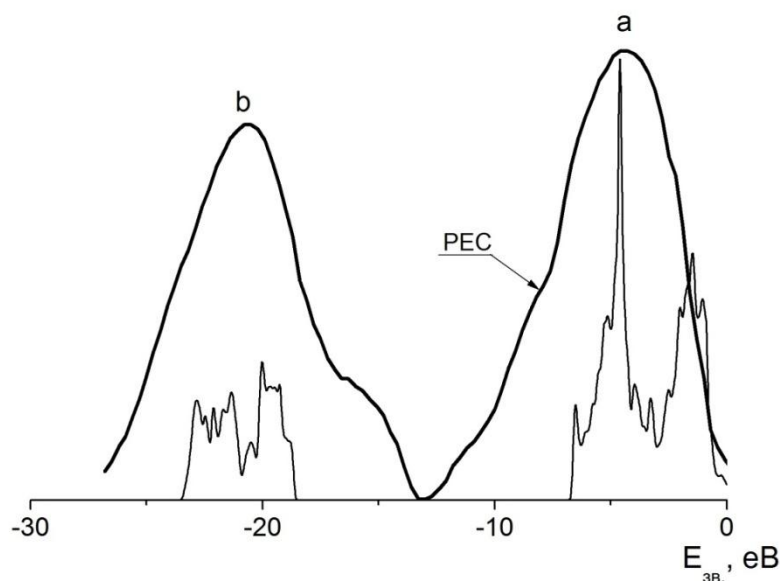


Рис. 4.1 Рентгеноелектронний (PEC) спектр (товсті лінії) оксиду  $\text{NdNiO}_3$  і криві його повних електронних густин (тонкі лінії). Тут і далі в аналогічних рисунках з рентгеноелектронними спектрами на осі абсцис відкладені значення енергій зв'язку ( $E_{\text{зв.}}$ ) електронів.

Пояснимо отриманні розрахункові дані (рис. 4.2а) електронних густин: найяскравіший пік в області електронних станів *a* з енергією, рівній -4,6 еВ, відповідає локалізованим станам атомів неодиму, а протяжна структура в області енергій  $E \approx 0,0 \div -7,0$  утворена гібридизованими станами атомів нікелю та кисню. Тоді як зона (*b*), що розташована в області глибоких значень енергії електронів ( $\sim -20$  еВ), є результатом гібридизації електронних станів атомів неодиму і кисню.

Як видно з обговорюваного рисунку, а також при детальному кількісному аналізі внесків нелокалізованих станів атомів неодиму в відокремленій області енергій *a*, внесок електронних станів неодиму надзвичайно малий. Цей факт свідчить про послаблення ковалентних зв'язків неодиму з іншими атомами



оточення, і, як наслідок – можливість пріоритетного заміщення атому неодиму на інші атоми і утворення на основі неодиму нікелю твердих розчинів заміщення [129, 130].

Детальний розгляд утворених зон *a*, *b* оксиду NdNiO<sub>3</sub> (рис. 4.2, 4.3) вказує на неоднорідний розподіл електронної густини окремих атомів в області валентної полоси. Зокрема, компонента *b*, присутня як в рентгеноелектронному спектрі оксиду з нікелем, так і в повних електронних густинах, приведених на попередньому рисунку, відповідає гібридизованим Nd*p*- і Os- станам. Генетично вони пов'язані з квазіостівними Nd5*p*<sub>3/2</sub>, 5*p*<sub>1/2</sub> і O2*s*- електронами. В цій же енергетичній області присутні валентні стани атома нікелю з їх надзвичайно малими вагами. Складна структура вказаних станів свідчить про їх гібридизацію і, як і у випадку полуторних оксидів і фторидів неодиму [24, 39], вказує на утворення внутрішніх молекулярних орбіталей, які забезпечують міжатомні хімічні зв'язки між атомами рідкоземельного елементу і киснем в сполучі NdNiO<sub>3</sub>.

Що до яркого піку в компоненті *a*, то стає помітно, що він пов'язаний з Nd4*f*- електронами. Відсутність будь-яких помітних розщеплень в його структурі і гібридизованих станів інших атомів в цій енергетичній області свідчить про локалізований характер Nd4*f*-.

Складна розщеплена структура в області енергій  $E \approx 0,0 \div -7,0$  відображає ковалентні хімічні зв'язки атомів нікелю з атомами кисню, здійснювані переважно Ni3*d*- і O2*p*- електронами. Що стосується зони провідності, то її парціальний склад визначається, головним чином, Nd4*f*- станами, а також Ndd- станами, генетично пов'язаними з мало заселеною 5*d*- оболонкою атомів неодиму. Від атома нікелю у формуванні смуги провідності беруть участь *s*-, *p*-, *d*- електрони, генетично приналежні до атомних 4*s*-, 4*p*- і 3*d*- станів металу. Варто вказати також на присутність в обговорюваній структурі вакантних *p*- станів атомів кисню з їх малими вагами.

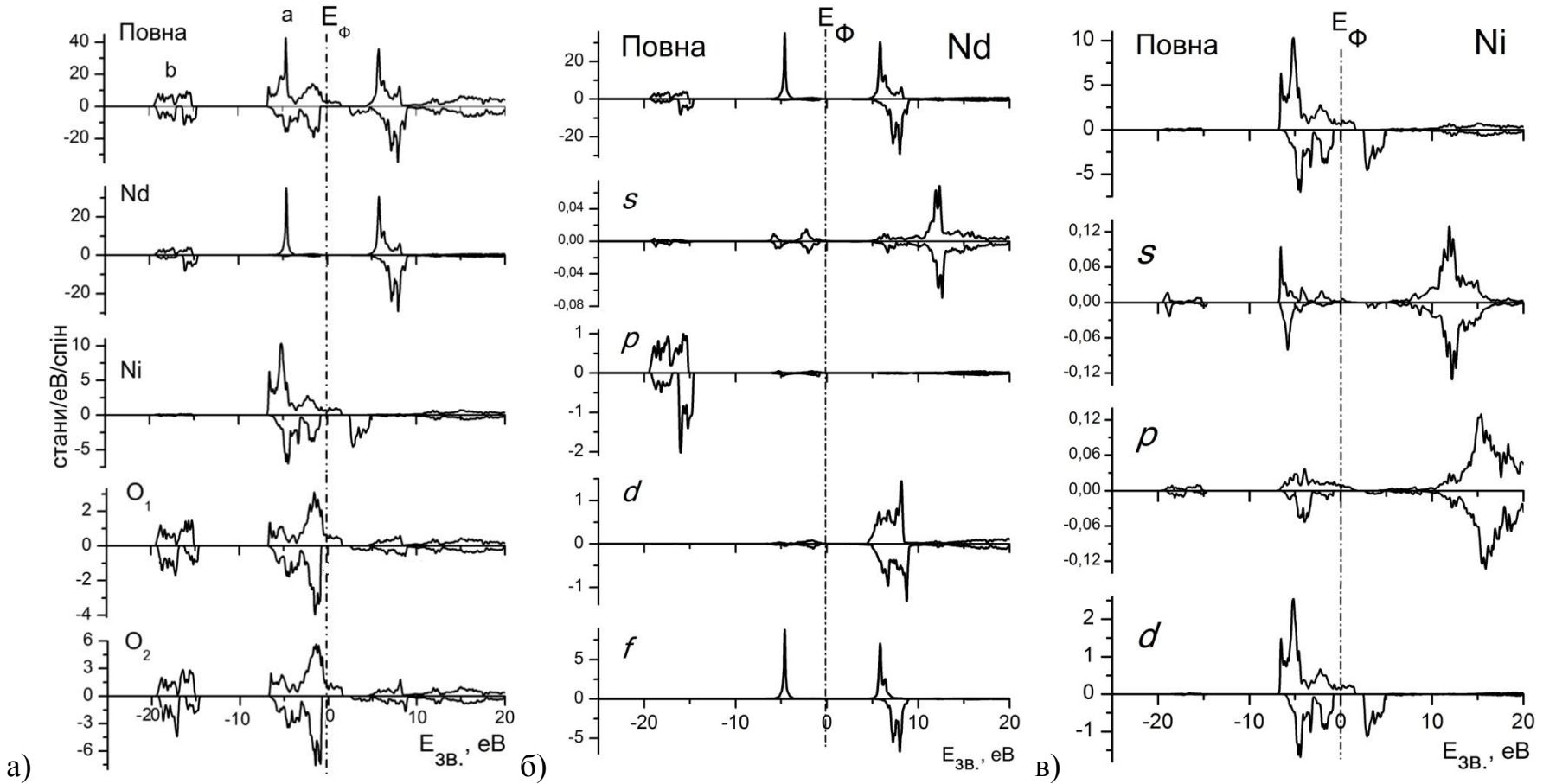


Рис. 4.2 Повні (а) електронні густина атомів в оксиді NdNiO<sub>3</sub> і повні та парціальні (б, в) електронні густини атомів неодиму і нікелю. Тут і далі в аналогічних рисунках для електронних спінів, орієнтованих «вгору» густини приймають додатні значення, а спін «вниз» – від’ємні значення по осі ординат відповідно. Нуль шкали енергій відповідає розрахованому положенню рівня Фермі. Тут і далі в аналогічних рисунках по осі абсцис відкладені значення енергій (E<sub>зв.</sub>) електронів, а на осі ординат – стани/еВ/спін.

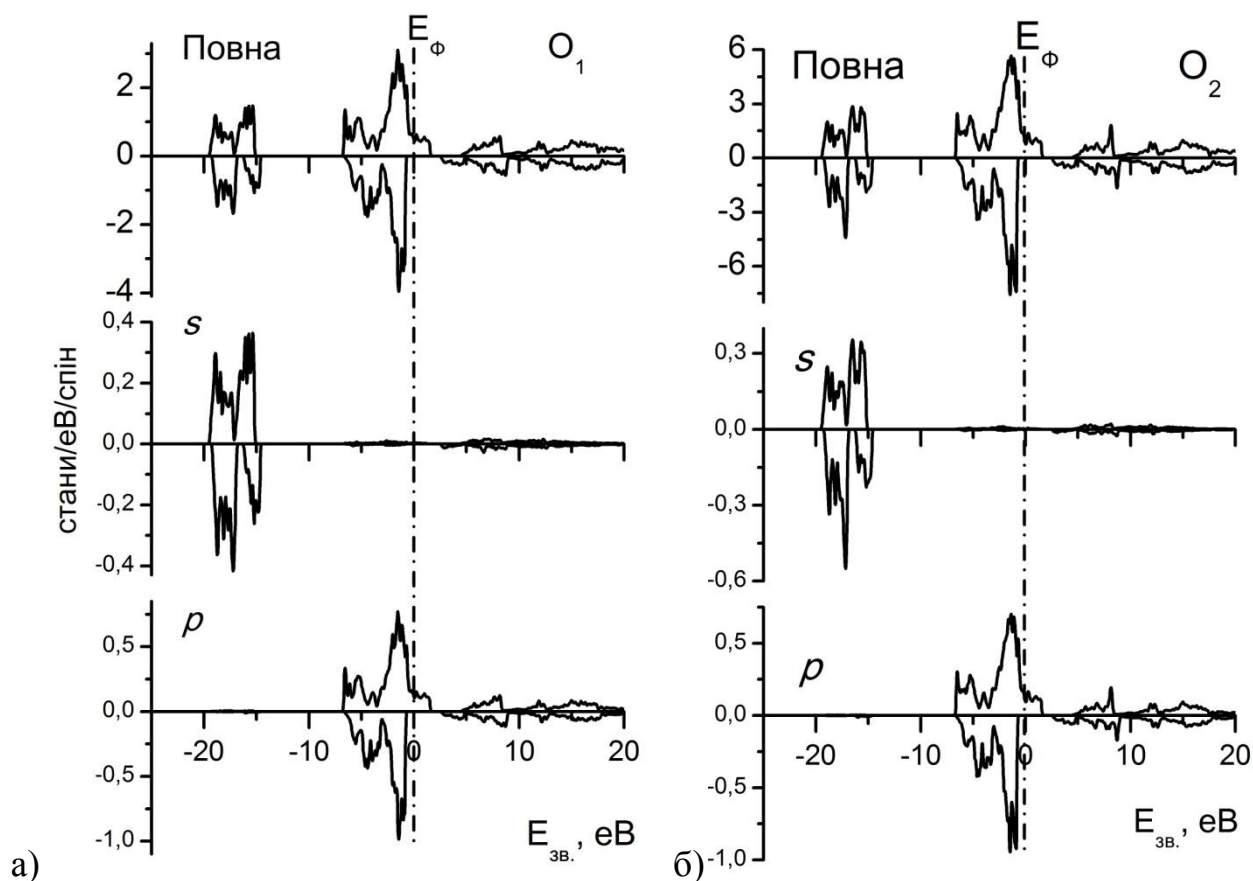


Рис.4.3 Повні і парціальні (а, б) електронні густини атомів кисню першого ( $O_1$ ) та другого ( $O_2$ ) роду в оксиді  $NdNiO_3$ .

Щоб зрозуміти механізм утворення забороненої щілини, доцільно розглянути структуру станів, розташованих поблизу рівня Фермі. На рисунку 4.4 приведені криві розподілу електронної густини окремих гармонік  $Ni3d$ - і  $O2p$ -станів. З обговорюваного рисунка випливає, що нікелат дійсно є напівметалом (half-metal), оскільки електрони зі спіном вгору мають помітну густину безпосередньо на рівні Фермі, в той час, як густина електронів зі спіном вниз на цьому рівні відсутня.

З рисунку 4.4 видно, що вклад окремих орбіталей атомів у формування забороненої щілини нерівноцінний. Згадана щілина, що присутня в енергетичному спектрі електронів зі спіном вниз, має фактично  $p$ - $d$  характер, і в її утворенні беруть участь переважно валентні  $p_x$ ,  $p_y$ - стани обох типів атомів кисню, а також вакантні  $d_{xz}$  - і  $d_{x^2-y^2}$ - орбіталі атомів нікелю. Інші складові мають менший вплив.

При більш детальному розгляді зони провідності, а також точки «0» (рівень Фермі), спостерігається доволі цікава картина. Зокрема, досліджувана сполука  $\text{NdNiO}_3$  має сто відсоткову поляризацію Ферміївських електронів.

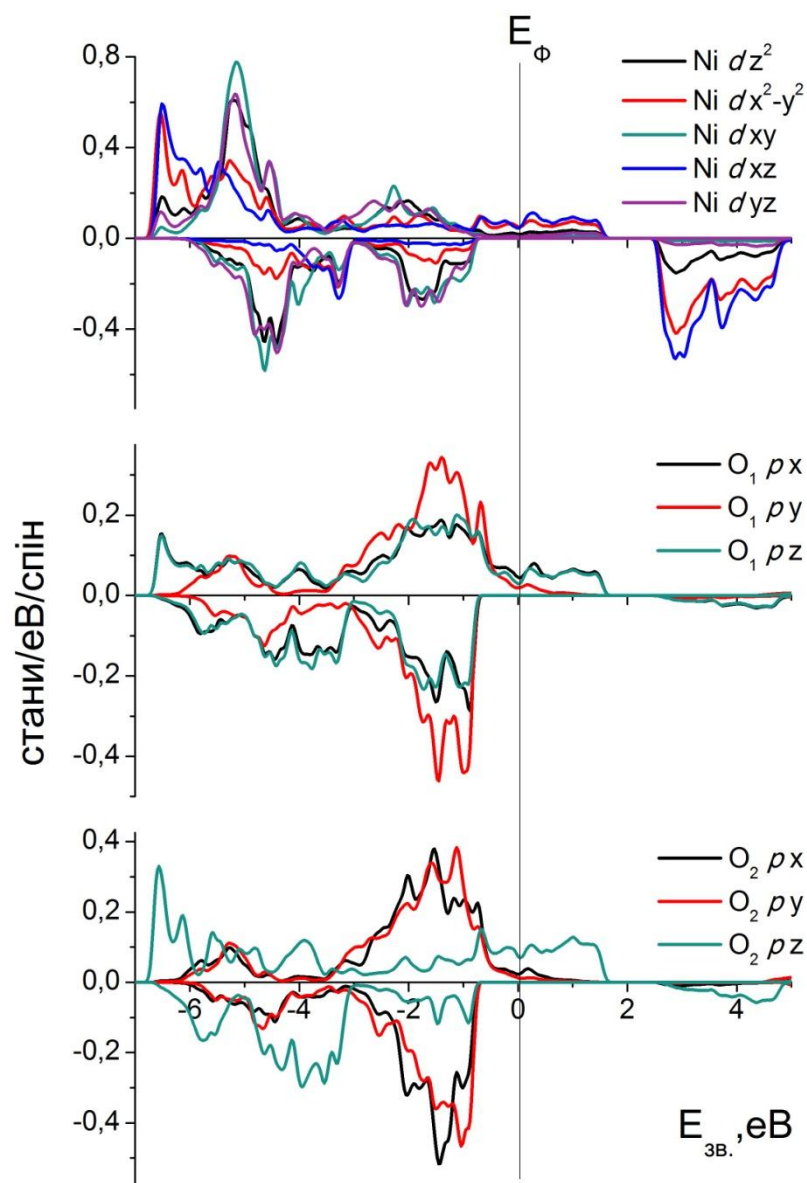


Рис.4.4 Будова валентної зони і зони провідності в околиці забороненої щілини  $\text{NdNiO}_3$ .

При обробці розрахункових даних зонної структури сполуки  $\text{NdNiO}_3$  ( $E(\mathbf{k})$ ) вздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії в оберненому просторі зони Бріллюена, було виявлено, що стани електронів зі спіном вгору утворюють металеву структуру в околі рівня Фермі. В той же час, електрони зі спіном вниз утворюють відокремлену зону (заборонену щілину) біля рівня Фермі.

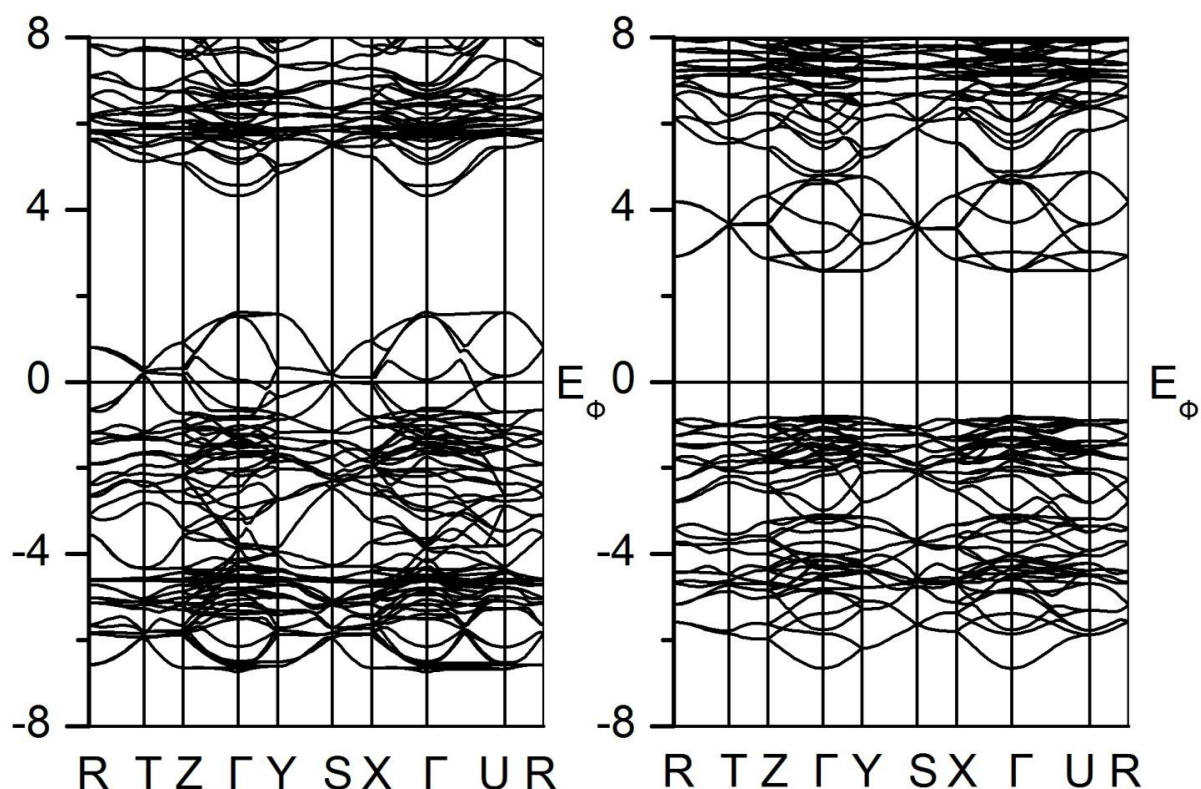


Рис. 4.5 Дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполуці  $\text{NdNiO}_3$ . Зліва представлені стани зі спіном вгору, а справа зі спіном вниз. Тут і далі в аналогічних рисунках  $E_\phi$  – положення рівня Фермі.

З рисунку 4.5 помітно залежність будови зонної структури від спінової орієнтації електронів. Система електронів зі спіном вниз характеризується прямою забороненою щілиною з енергією 3,94 eV, що знаходиться в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена. З цього рисунку видно також, що підсистема електронів зі спіном вгору (як було сказано вище) в нікелаті металізується. З отриманих результатів можливо зробити додатковий висновок про те, що оксид з нікелем дійсно є типовим напівметалом зі стопроцентною спіновою поляризацією електронів на рівні Фермі.

Вплив рідкоземельного елементу у формуванні щілини (див. нижче), а також у формуванні зон близьких до рівня Фермі незначний. Головна роль належить станам нікелю та кисню.

Проаналізуємо результати розрахунків, що належать до магнітних властивостей досліджуваного оксиду.

З даних, наведених в таблиці 4.1, видно, що магнітні моменти, локалізовані на атомах нікелю та лантанноїду, а також в області між сферами, мають однакове спрямування і дають визначальні внески в формування магнітних моментів комірки оксиду. Атоми кисню першого та другого роду, що з'єднують метал - кисневі октаедри виявляють незначні магнітні моменти протилежного спрямування.

Таблиця 4.1 Магнітні моменти ( $M$ - в магнетонах Бора –  $\mu_B$ ) оксиду  $NdNiO_3$ : в атомних МТ- сферах, в міжсферній області ( $M_{mc}$ ) і комірки ( $M_{ком}$ ). Тут і далі в подібних таблицях значення магнітних моментів  $M_{mc}$  і  $M_{ком}$  розраховані на формульну одиницю оксидів.

МТ	Nd	Ni	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	$M_{mc}$	$M_{ком}$
M	2,973	1,316	-0,113	-0,116	0,058	4,000

Після аналізу зарядових станів атомів, наведених в таблиці 4.2, стає зрозумілою картина виникнення магнітного моменту на атомах в сполуці  $NdNiO_3$ . Основну роль в формуванні магнітного моменту на атомі неодиму відіграють його 4f-електрони. Найбільший заряд на атомі неодиму знаходиться на його d-оболонці. Цікавим є той факт, що розподіл зарядових значень даних електронів для спінів вгору та вниз майже однаковий. Як видно з отриманих даних s- та p-рівень електронів неодиму заселений рівномірно для спінів вгору та вниз. А от d-рівень слабо заселений, та має найменше значення сумарної зарядової густини. Походження магнітних моментів на атомах нікелю обумовлене його  $d_{xz}$ - та  $d_{x^2-y^2}$ -станами електронів. Меншу участь у формуванні магнітних моментів на атомах нікелю беруть  $d_z^2$ -стан і зовсім малу  $d_{yz}$ - та  $d_{xy}$ -орбіталі. Саме d- стани нікелю «несуть» на собі найбільшу зарядову густину в порівнянні з іншими орбіталями

даного атому. Інші орбіталі атомів нікелю заселені приблизно однаково для спінів вгору та вниз. Варто виділити, що найбільша зарядова густина для атомів металу належить його слабо поляризованим *p*- електронам. Для атомів кисню обох типів електронні стани з різно-орієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що і спричиняє практично нульові магнітні моменти на них.

Таблиця 4.2 Повний заряд (*Q*) (тут і далі) валентних і субвалентних електронів та їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду NdNiO<sub>3</sub> для станів електронів зі спіном вгору (↑) і спіном вниз (↓).

Атом	Спін	Q	s	p	d	f	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>	d <sub>z</sub> <sup>2</sup>	d <sub>x</sub> <sup>2-y</sup> <sup>2</sup>	d <sub>xy</sub>	d <sub>xz</sub>	d <sub>yz</sub>
Nd	↑	6,728	0,965	2,614	0,189	2,957	0,872	0,871	0,871	0,034	0,041	0,036	0,039	0,041
	↓	3,755	0,961	2,591	0,168	0,034	0,865	0,863	0,862	0,031	0,036	0,032	0,034	0,035
Ni	↑	7,669	0,104	3,101	4,446		1,033	1,034	1,034	0,902	0,864	0,926	0,841	0,913
	↓	6,353	0,094	3,095	3,145		1,031	1,032	1,032	0,741	0,387	0,909	0,229	0,879
O <sub>1</sub>	↑	2,667	0,829	1,825			0,649	0,649	0,526					
	↓	2,781	0,824	1,947			0,668	0,664	0,615					
O <sub>2</sub>	↑	2,661	0,829	1,821			0,584	0,649	0,587					
	↓	2,778	0,824	1,945			0,642	0,665	0,638					

#### 4.2 Електронна будова нікелату самарію SmNiO<sub>3</sub>

Наступною сполукою в досліджуваному ряді нікелатів *Ln*NiO<sub>3</sub> (*Ln* = Nd, Sm, Gd) яку буде обговорено в даному розділі є нікелат самарію SmNiO<sub>3</sub>. В нашому розпорядженні не виявилось згаданого синтезованого нікелату, у зв'язку з чим не були отримані ні рентгенівські, а ні рентгеноелектронні його спектри, які визначають якість проведених нами зонних розрахунків. Проте, по-перше всі описані в другому розділі методики ні в якому разі не були змінені при розрахунку SmVO<sub>3</sub>, і по-друге, вони продемонстрували свою високу ефективність при дослідженні вже обговорених раніше оксидів, а також початкові данні структури взяті для розрахунків отримані з реально існуючих сполук. Обидва ці факти дозволяють зробити цілком обґрунтоване припущення про те, що наведені

в даному розділі дисертації результати коректні та, також, володіють необхідним рівнем достовірності. Перейдемо до їхнього детального розгляду.

Як видно з рис. 4.6. систему валентних електронних станів, як і у випадках з іншими дослідженими нами оксидами, можна умовно поділити на дві відокремлені компоненти  $a$  і  $b$ . Одна з них  $b$ , що знаходиться в околі енергій - 17 eV, майже цілком сформована гібридизованими електронними станами самарію та кисню. Тоді як в компоненті  $a$  можливо помітити дві складові: ярко виражений пік  $4f$ -електронів (рис. 4.6б) атома самарію ( $E = -6$  eV), та гібридизовані стани атомів нікелю і кисню.

При детальному кількісному аналізі внесків нелокалізованих станів атомів самарію у відокремленій області енергій  $a$ , можливо помітити тенденцію властиву для цілого ряду лантаноїдовмісних оксидів з  $3d$ -металами. А саме, внесок електронних станів самарію в дану область електронних станів доволі малий.

Ці факти свідчать про послаблення ковалентних зв'язків лантаноїду з іншими атомами оточення, і, як наслідок – можливість утворення вакансій в катіонній підрешітці Sm в досліджуваному оксиді і можливість заміщення атому самарію на інші атоми в ряді рідкоземельних елементів [131].

Виявлено, що глибокі електронні стани виражені в околі компоненти  $b$ , що присутні на повних електронних густинах, приведених на рисунках 4.6 і 4.7, відповідають гібридизованим  $Smp$ - і  $Os$ - станам. Генетично вони пов'язані з квазіостівними  $Sm5p_{3/2}$ ,  $5p_{1/2}$  і  $O2s$ - електронами. В цій же енергетичній області присутні слабо помітні валентні стани атома нікелю з їх надзвичайно малими вкладами в загальну електронну густину в даній області. Складна структура вказаних станів свідчить про їх гібридизацію і, як і у випадку полуторних оксидів самарію [40], вказує на утворення внутрішніх молекулярних орбіталей, які забезпечують міжатомні хімічні зв'язки між атомами рідкоземельного елементу і киснем в сполуці  $SmNiO_3$ . Стани електронів, що знаходяться в області енергій  $E \approx -7,0 \div 0,0$  відображають ковалентні хімічні зв'язки атомів нікелю з атомами кисню, здійснювані переважно  $Ni3d$ - і  $O2p$ - електронами.



Що ж стосується розподілу енергетичної густини для вакантних станів електронів, то тут переважна кількість інтенсивності електронної густини припадає на  $4f$ - і  $3d$ -стани відповідно для атомів самарію і нікелю (рис. 4.6(б,в)). Внески інших парціальних станів атомів нікелю і самарію незначні.

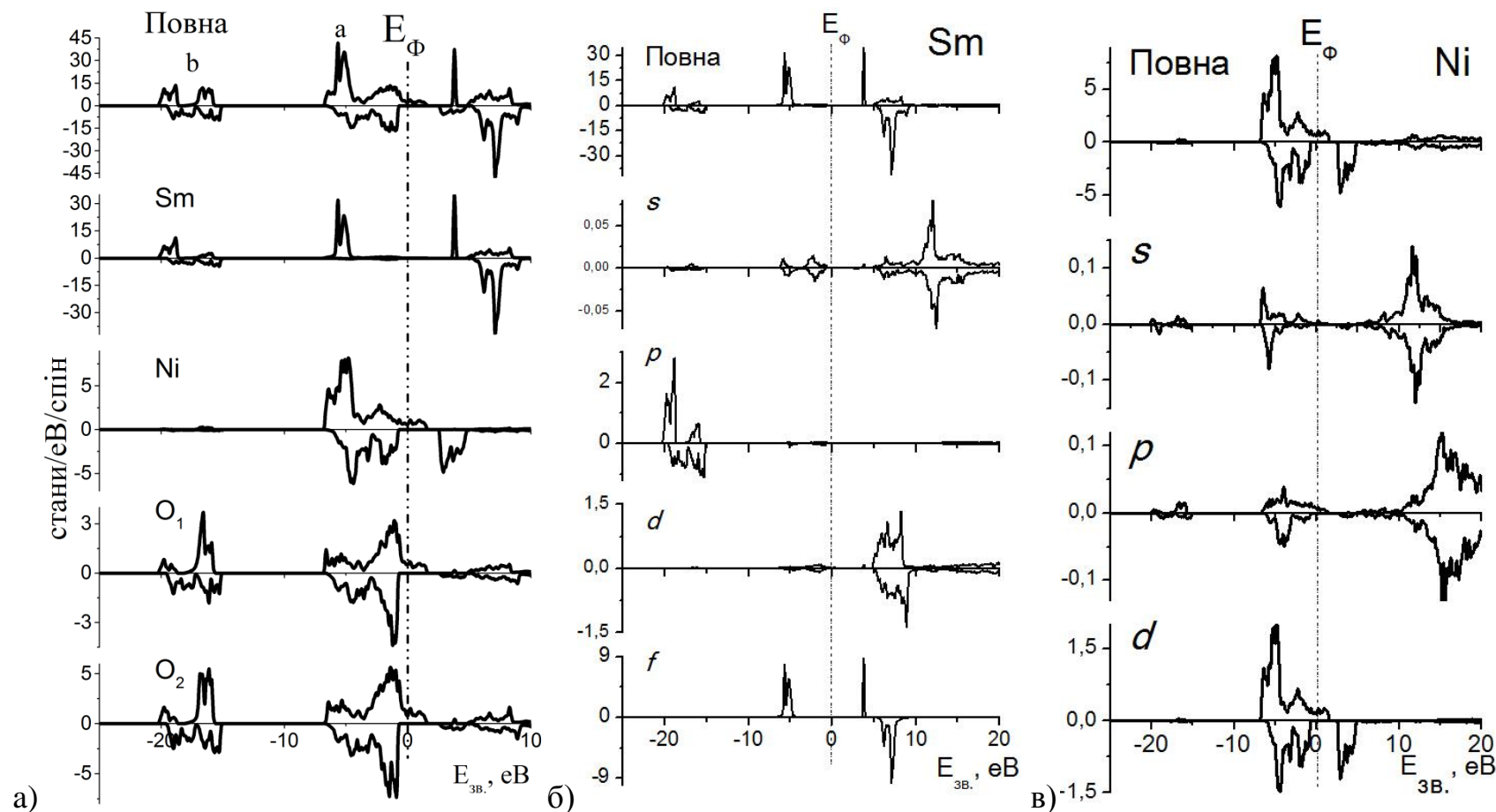


Рис. 4.6 Повні (а) електронні густини атомів в оксиді  $\text{SmNiO}_3$  і повні та парціальні (б, в) електронні густини атомів самарію і нікелю.

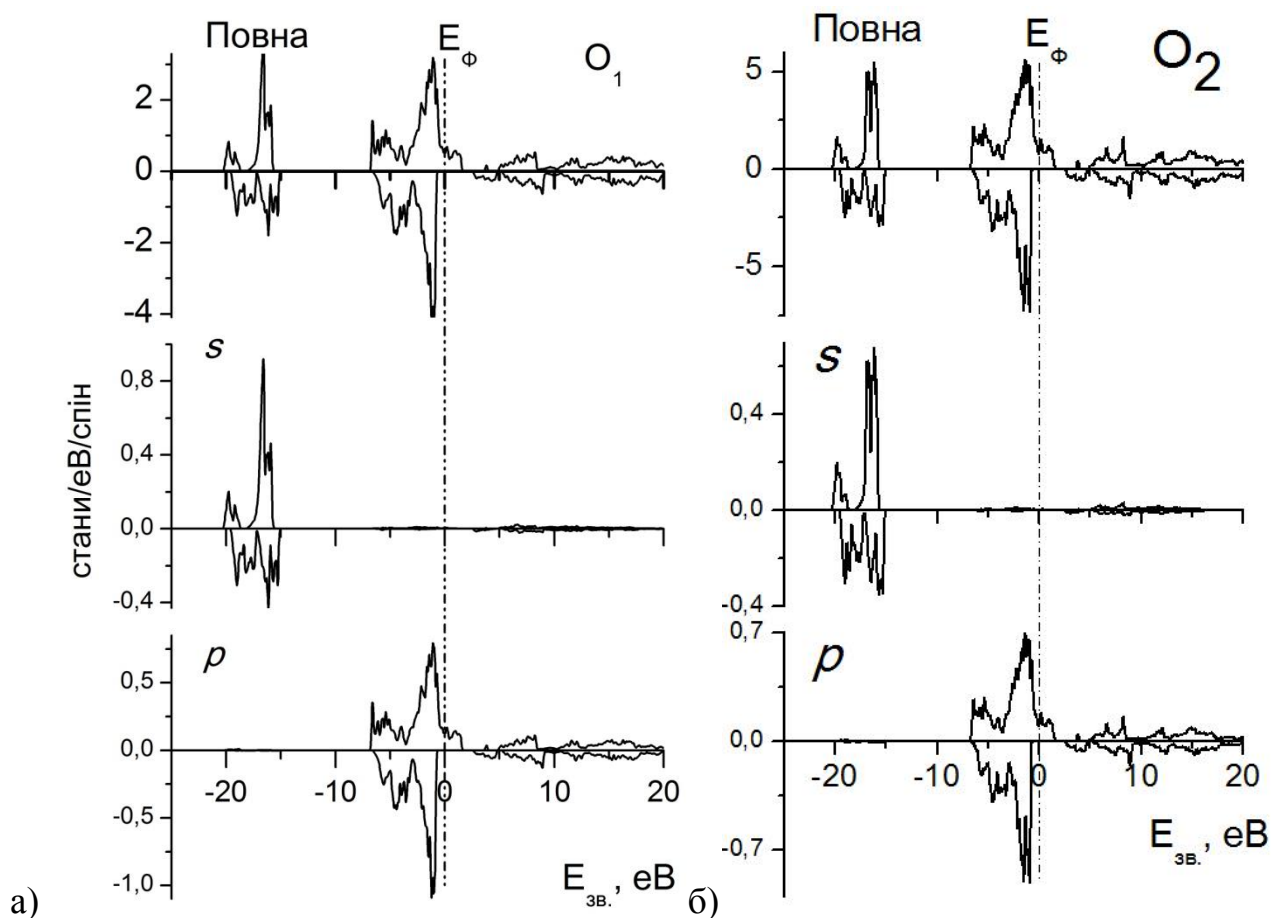


Рис. 4.7 Повні і парціальні (а, б) електронні густини атомів кисню першого та другого роду в оксиді  $\text{SmNiO}_3$ .

Малі внески у структуру полоси провідності для оксиду  $\text{SmNiO}_3$  в повній мірі можливо віднести і до станів атомів кисню (рис. 4.7, 4.8).

Детальний розгляд компоненти  $a$  в околі рівня Фермі дає змогу зрозуміти механізм формування забороненої щілини, а також провідникових властивостей досліджуваного оксиду. Зокрема, з рис. 4.8 випливає, що нікелат дійсно є напівметалом, оскільки електрони зі спіном вгору мають помітну густину безпосередньо на рівні Фермі, в той час, як густина електронів зі спіном вниз на цьому рівні відсутня.

На рисунку 4.8 помітно, що вклад окремих орбіталей атомів у формування забороненої щілини нерівноцінний. Згадана щілина, що присутня в енергетичному спектрі електронів зі спіном вниз, має фактично  $p-d$  характер, і в її утворенні беруть участь переважно валентні  $p_x, p_y$ - стани обох типів атомів кисню,

а також вакантні  $d_{xz}$  - і  $d_{x^2-y^2}$  - орбіталі атомів нікелю. Інші складові мають менший вплив. Подібна картина розподілу властива і для уже згаданого раніше оксиду  $\text{NdNiO}_3$ .

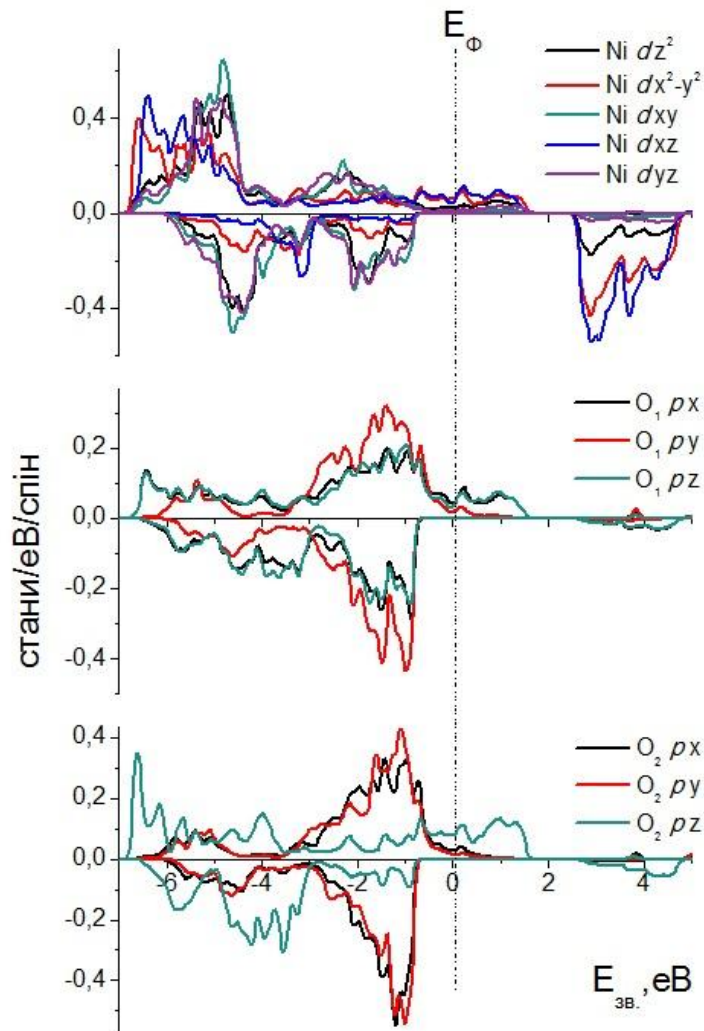


Рис.4.8 Будова валентної зони і зони провідності в околиці забороненої щілини в оксиді  $\text{SmNiO}_3$ .

Детальний розгляд отриманих даних про розподіл (рис. 4.9)  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії в оберненому просторі зони Бріллюєна, виявив, що так само як і у випадку нікелату неодиму, електронні стани зі спіном вгору формують металічну структуру на рівні Фермі, а стани зі спіном вниз утворюють заборонену щілину.

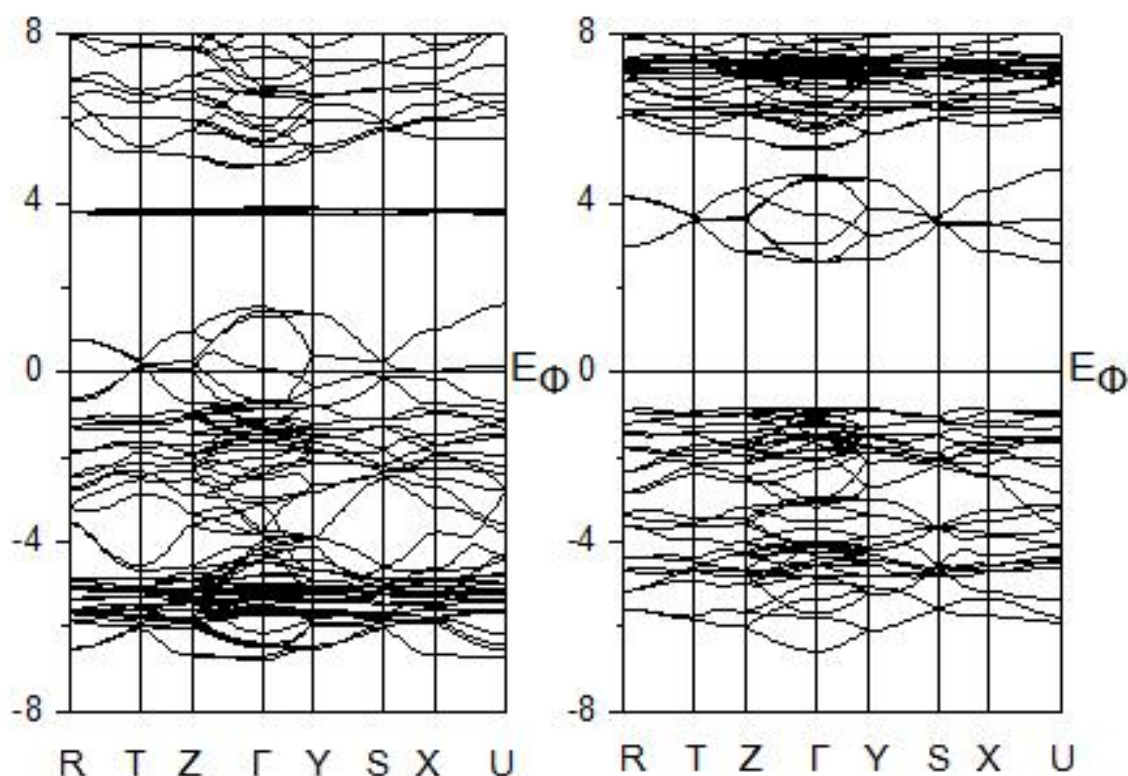


Рис. 4.9 Дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполуці  $\text{SmNiO}_3$ . Зліва представлені стани зі спин «вгору», а справа зі спин «вниз»,  $E_F$  – положення рівня Фермі.

Як видно з рисунку 4.9 розподіл електронних станів зі спіном вгору помітно відрізняється від розподілу для електронів зі спіном вниз. Електрони зі спіном вниз утворюють непряму заборонену щілину з енергією 3,43 eV між точками високої симетрії Z (у випадку валентних електронів) і точкою U (вакантні стани електронів). Підсистема електронів зі спіном вгору (як було зазначено раніше металізується. З отриманих даних можна зробити висновок, що сполука  $\text{SmNiO}_3$  є типовим напівметалом зі 100% спіновою поляризацією на рівні Фермі.

Вплив рідкоземельного елементу у формуванні щілини, а також у формуванні зон близьких до рівня Фермі незначний. Головна роль належить станам нікелю та кисню.

Розглянемо детальніше отримані дані про розподіл магнітного моменту в досліджуваній сполуці  $\text{SmNiO}_3$ , які наведені в Таблиці 4.3. Звертають увагу значні

значення магнітного моменту на локалізованих атомах нікелю та лантаноїду, а також в області між сферами. Помітно, що вони мають однакове спрямування і дають визначальні внески у формування магнітних моментів комірки оксиду. Атоми кисню першого та другого типу, що з'єднують метал-кисневі октаедри виявляють незначні магнітні моменти протилежного спрямування, проте їх вплив на загальний магнітний момент комірки суттєво незначний.

Як і у випадку для оксиду  $\text{NdNiO}_3$ , а також як було сказано вище, основну роль в формуванні магнітного моменту на атомі самарію відіграють його сильно поляризовані  $4f$ -електрони.

Таблиця 4.3 Магнітні моменти ( $M$ - в магнетонах Бора –  $\mu_B$ ) в атомних МТ-сферах, в міжсферній області ( $M_{mc}$ ) і комірни ( $M_{ком}$ ) оксиду  $\text{SmNiO}_3$ .

МТ	Sm	Ni	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	$M_{mc}$	$M_{ком}$
M	4,984	1,313	-0,124	-0,121	0,067	6,000

Нерівномірний розподіл електронних станів в відокремлених енергетичних зонах можна проаналізувати з отриманих зарядових станів окремих атомів.  $\text{SmNiO}_3$  демонструє подібну картину розподілу зарядових станів окремих атомів, властиву для всього досліджуваного ряду сполук оксидів нікелю з рідкоземельними елементами. Як видно з Таблиці 4.4, заряди на атомах металу та лантаноїду по величині розподілені нерівномірно відносно спінового напрямлення. Для атомів лантаноїду основний внесок привносять його сильно поляризовані  $f$ -електрони, та значне значення зарядової густини належить  $p$ -орбіталям. У випадку атома металу основний внесок в зарядову густину належить  $d$ - та  $p$ -електронам нікелю. Зарядові стани інших парціальних станів нікелю та самарію мають незначні значення. Ці факти дають можливість судити про загальний розподіл густини електронів, а також про механізми утворення магнітних моментів на окремих атомах і їх внески в загальну густину розподілу електронів в досліджуваній сполуці  $\text{SmNiO}_3$ . Що стосується окремих  $3d$ -

орбіталей на атомах нікелю, то їхні зарядові стани нерівноцінні. Найбільша зарядова густина сформована  $d_{xy}$ -,  $d_{yz}$ - та  $d_z^2$ - електронами, та в меншій мірі  $d_x^2-d_y^2$  і  $d_{xz}$ .

Таблиця 4.4 Повний заряд (Q) електронів та їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $\text{SmNiO}_3$  для станів електронів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спін	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		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		1,029	1,033	1,031	0,731	0,383	0,902	0,253	0,873
$\text{O}_1$	$\uparrow$	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					
$\text{O}_2$	$\uparrow$	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					

### 4.3 Електронна будова нікелату гадолінію $\text{GdNiO}_3$

Сполука нікелату на основі гадолінію  $\text{GdNiO}_3$  є наступною досліджуваною сполукою для ряду  $\text{LnNiO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) розглянутому в даній роботі. Вона, як і попередні розглянуті вище сполуки, володіє рядом схожих характеристик та механізмів утворення внутрішньо молекулярних зв'язків властивих для всього ряду. Одну із схожих особливостей можна прослідкувати за допомогою рис. 4.10. Дійсно, при детальному розгляді результатів розрахунків електронної густини, а також рентгеноелектронних спектрів нікелату гадолінію (рис. 4.10) можливо помітити утворення двох відокремлених зон, помічених буквами *a* і *b*. Рентгенофлуоресценцій спектр суміщено з розрахунковими даними *p*-станів кисню, оскільки, як вже було згадано в другому розділі даної дисертації, рентгенівські  $K\alpha$ - спектри атомів кисню, відповідно з дипольними правилами відбору, відображають їх валентні *p*-електрони.

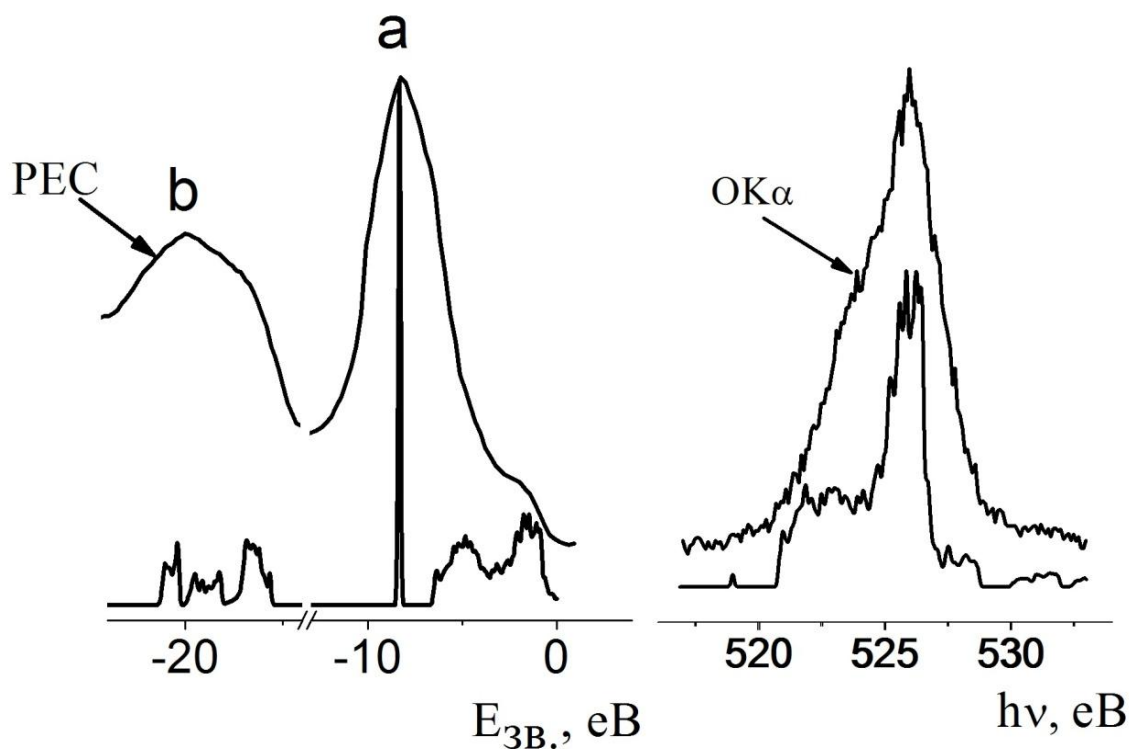


Рис. 4.10 Рентгеноелектронний (РЕС) і рентгенофлуоресценцій ( $OK\alpha$ ) спектри (товсті лінії) оксиду  $GdNiO_3$  і криві його електронних густин (тонкі лінії). По осі абсцис відкладені значення енергій зв'язку ( $E_{зв.}$ ) електронів і енергії ( $h\nu$ ) рентгенівських квантів.

Добра відповідність основних максимумів на піках електронної густини з рентгеноелектронним та рентгенофлуоресценним спектрами вказує на високу відповідність проведених розрахунків. Цей факт, в свою чергу, дає можливість більш детально розглянути можливість утворення хімічних зв'язків при більш детальному розгляді розрахункових даних.

Розглядаючи розрахункові дані (рис. 4.11a) електронних густин, та ставлячи у відповідність їм основні максимуми на експериментальних спектрах (рис. 4.10), помітно, що найяскравіший пік з енергією, рівній - 8,5 eV, відповідає локалізованим станам атомів гадолінію, а протяжна структура *a*, розташована в енергетичній області  $E \approx 0,0 \div -6,6$  eV, утворена гібридизованими станами атомів нікелю та кисню. Що до зони відміченою буквою *b*, то вона відповідає області глибоких значень енергії електронів ( $\sim -17,5$  eV), і є результатом гібридизації електронних станів атомів гадолінію та кисню. Зазначимо, що ця структура

відображає міжатомні взаємодії в досліджуваних оксидах. Як видно з цього рисунка, а також детального кількісного аналізу, вклади станів атомів гадолінію в енергетичну область розташовану біля рівня Фермі, надзвичайно малі. Ця обставина може свідчити про послаблення ковалентних взаємодій лантаноїду з атомами оточення і, як наслідок, про можливість утворення твердих розчинів  $Gd_{1-x}A_xNiO_3$ , де А – атоми елементів заміщення [132].

Детальний розгляд утворених зон  $a, b$  (рис. 4.11 б, в і 4.12) вказує на нерівноцінну роль у формуванні внутрішньо-молекулярних зв'язків окремих атомів в сполуці  $GdNiO_3$ . Зокрема, компонента  $b$ , присутня як в рентгеноелектронному спектрі оксиду з нікелем, так і в повних електронних густин, приведених на попередньому рисунку, відповідає  $Gdp$ - і  $Os$ - станам. Генетично вони пов'язані з квазіостівними  $Gd5p_{3/2}$ ,  $5p_{1/2}$  і  $O2s$ - електронами. В цій же енергетичній області присутні валентні стани атома нікелю з їх надзвичайно малими вагами. Складна структура вказаних станів свідчить про їх гібридизацію і, як і у випадку полуторних оксидів гадолінію [40], вказує на утворення внутрішніх молекулярних орбіталей, які забезпечують додаткові міжатомні хімічні зв'язки в сполуці  $GdNiO_3$  ковалентного типу.

Що до компоненти  $a$ , то помітно, що вона пов'язана з  $Gd4f$ - електронами. Відсутність будь-яких помітних розщеплень в її структурі і гібридизованих станів інших атомів в цій енергетичній області свідчить про локалізований характер  $Gd4f$ - електронів і про те, що вони не беруть участь в ковалентних хімічних зв'язках. В свою чергу структура станів біля рівня Фермі, відображає ковалентні хімічні зв'язки атомів нікелю з атомами кисню, здійснювані переважно  $Ni3d$ - і  $O2p$ - електронами. Що стосується зони провідності, то її парціальний склад визначається, головним чином, локалізованими  $Gd4f$ - станами, а також  $Gdd$ - станами, генетично пов'язаними з мало заселеною  $5d$ - оболонкою атомів гадолінію. Від атома нікелю у формуванні смуги провідності, яка присутня на спектрах електронних станів зі спіном вниз, беруть участь  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - електрони, генетично приналежні до атомних  $4s$ -,  $4p$ - і  $3d$ - станів металу.



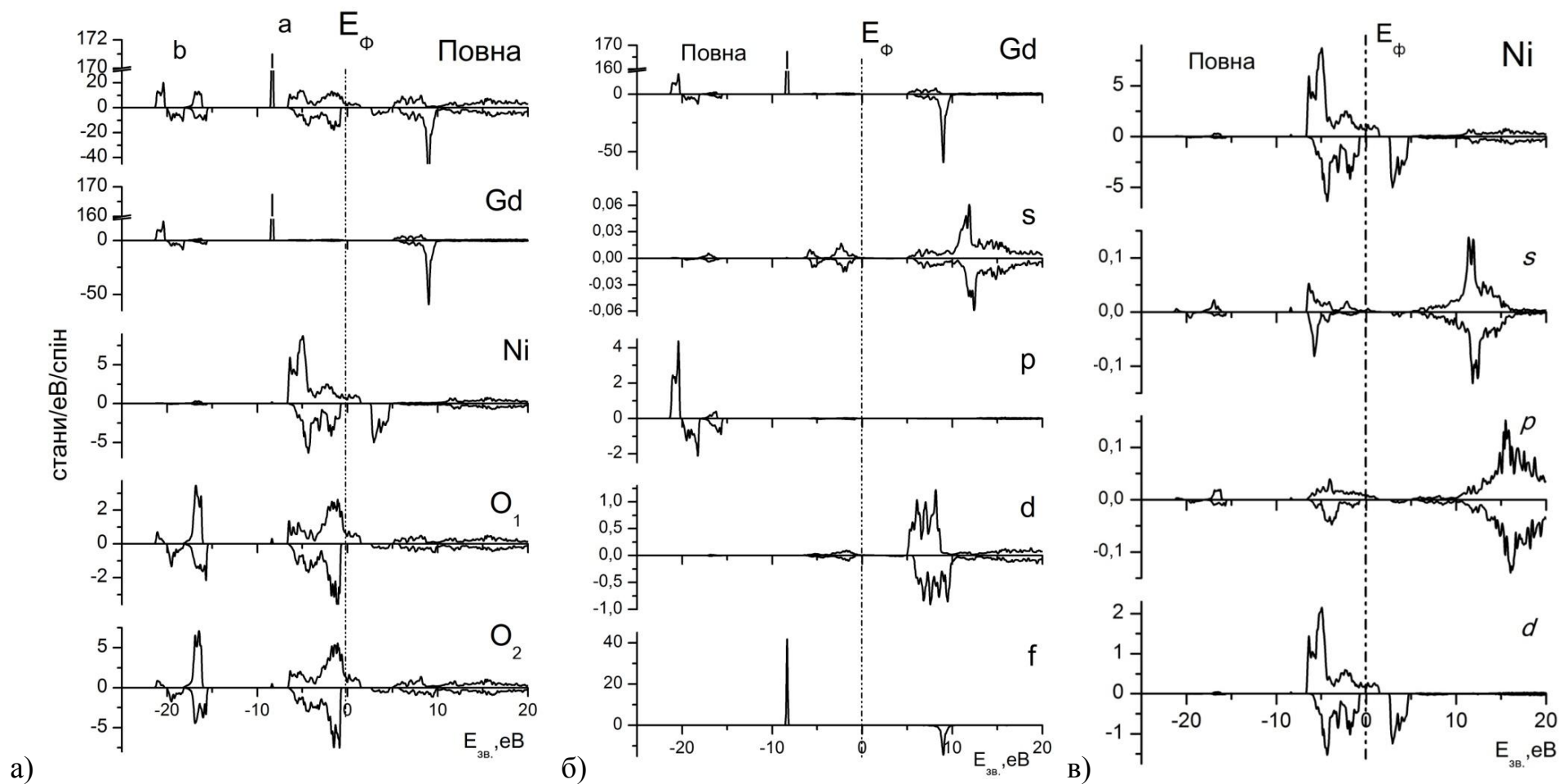


Рис. 4.11 Повні (а) електронні густини атомів в оксиді  $\text{GdNiO}_3$  і повні та парціальні (б, в) електронні густини атомів гадолінію і нікелю.

Варто вказати також на присутність в обговорюваній структурі вакантних станів оксидів, гібридизованих  $p$ - станів атомів кисню з їх малими вагами (рис. 4.12).

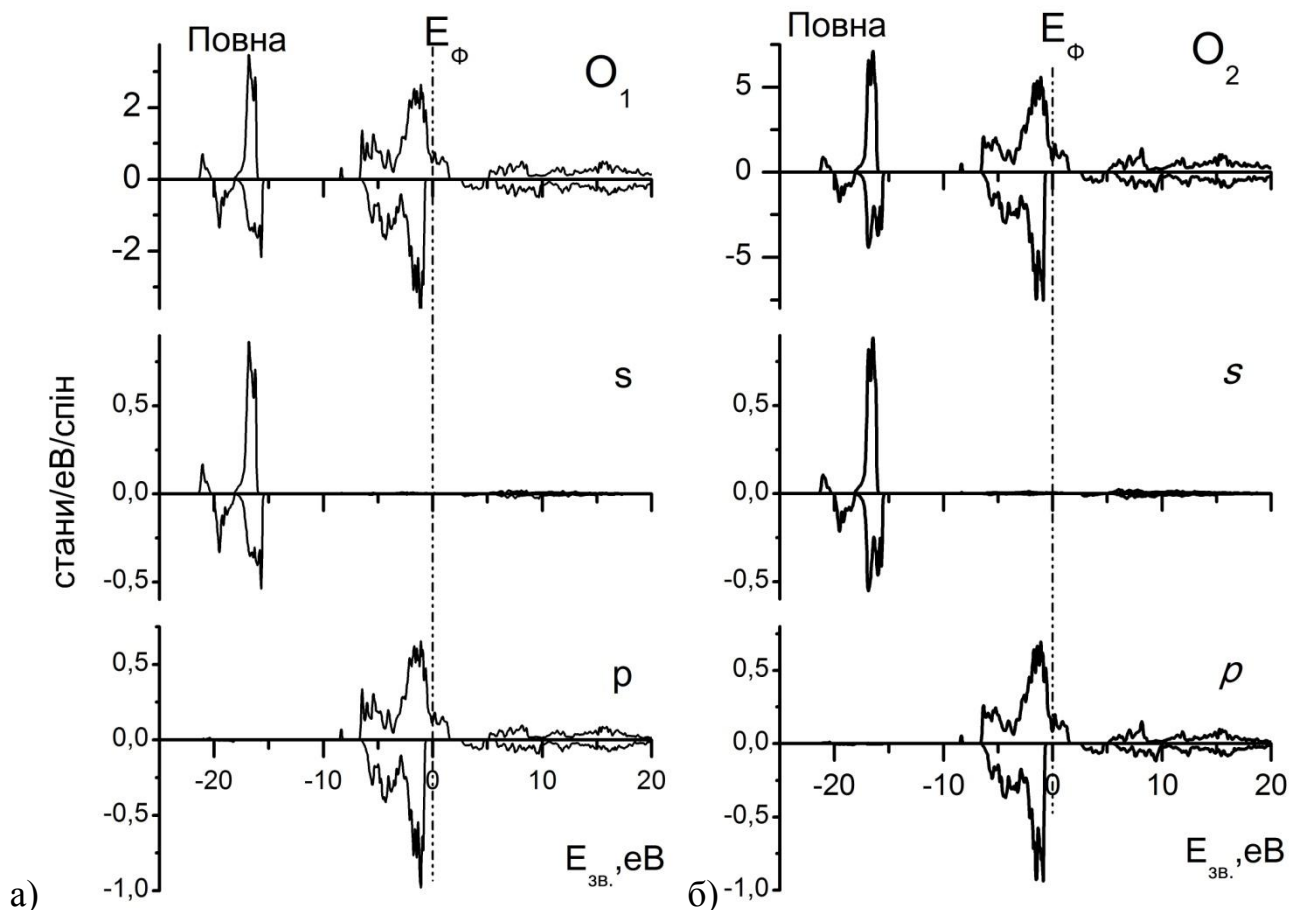


Рис. 4.12 Повні і парціальні (а, б) електронні густини атомів кисню першого (O1) та другого (O2) роду в оксиді  $\text{GdNiO}_3$ .

Щоб зрозуміти механізм утворення обговорюваної забороненої щілини, доцільно розглянути структуру станів, розташованих поблизу рівня Фермі. На рисунку 4.13 приведені криві розподілу електронної густини окремих гармонік  $\text{Ni}3d$ - і  $\text{O}2p$ -станів. З обговорюваного рисунка випливає, що нікелат дійсно є напівметалом, оскільки електрони зі спіном вгору мають помітну густину безпосередньо на рівні Фермі, в той час, як густини електронів зі спіном вниз на цьому рівні відсутня.

З рисунку 4.13 видно, що вклад окремих орбіталей атомів у формування забороненої щілини нерівноцінний. Згадана щілина, що присутня в

енергетичному спектрі електронів зі спіном вниз, має фактично  $p$ - $d$  характер, і в її утворенні беруть участь переважно валентні  $p_x, p_y$ - стани обох типів атомів кисню, а також вакантні  $d_{xz}$  - і  $d_{x^2-y^2}$ - орбіталі атомів нікелю. Інші складові мають менший вплив.

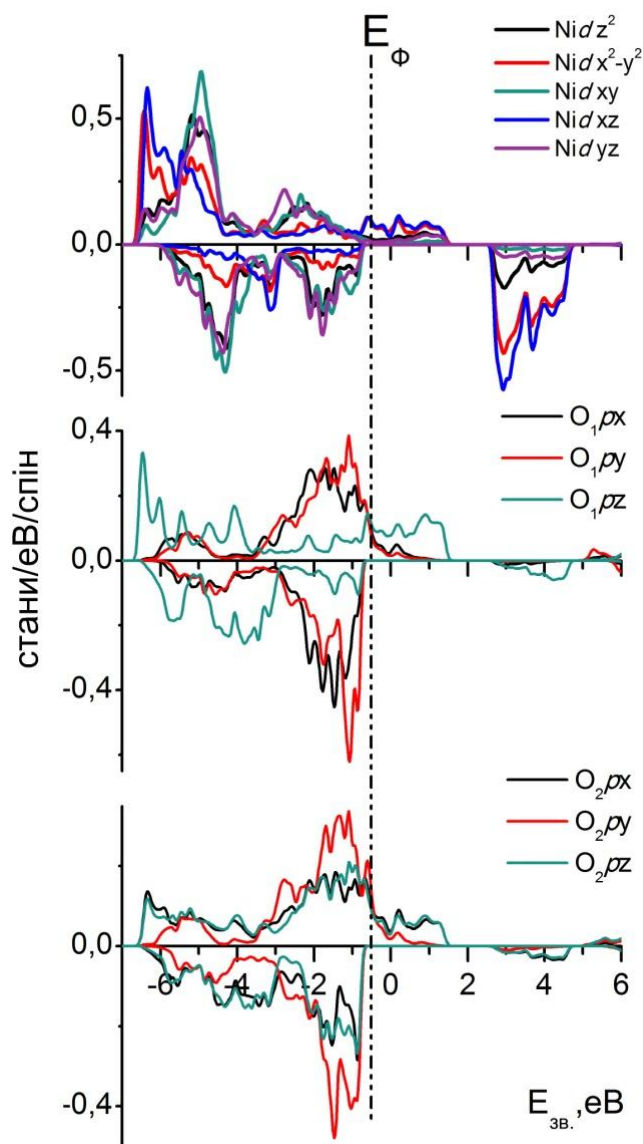


Рис.4.13 Будова валентної зони і зони провідності в околиці забороненої щілини в оксиді  $\text{GdNiO}_3$ .

Факт утворення металевого стану для електронної густини зі спіном вгору, та енергетичної щілини біля рівня Фермі для станів зі спіном вниз можливо також спостерігати при детальному розгляді (рис. 4.14) дисперсійних залежностей  $E(\mathbf{k})$

вздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії в оберненому просторі зони Бріллюена.

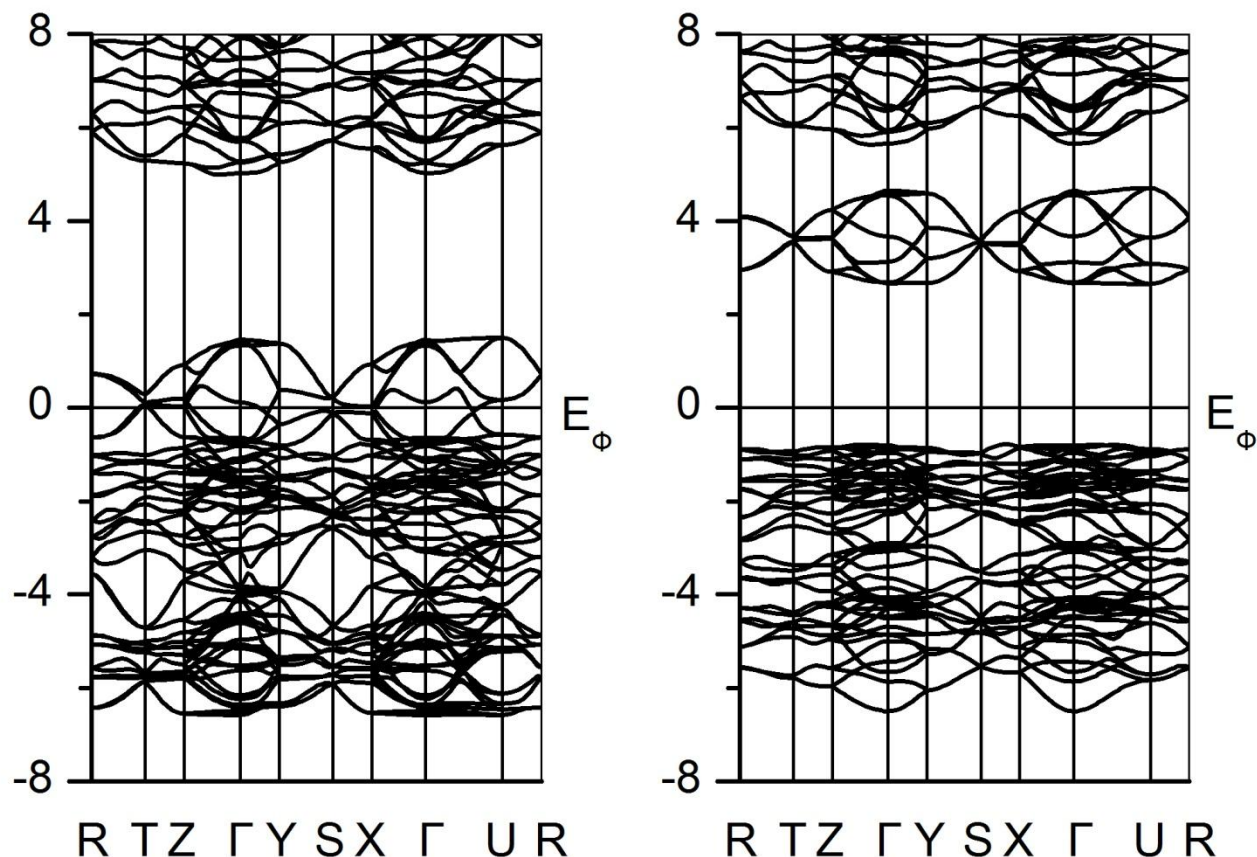


Рис. 4.14 Дисперсійні залежності  $E(\mathbf{k})$  вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполучі  $\text{GdNiO}_3$ . Зліва представлені стани зі спіном вгору, а справа зі спіном вниз,  $E_F$  – положення рівня Фермі.

Як видно з рисунку 4.14, будова зонної структури залежить від спінової орієнтації електронів. Система електронів зі спіном вниз характеризується непрямою забороненою щільною з енергією 3,43 еВ. Стеля зони валентних станів при цьому виявляється розташованою між точками високої симетрії S і X, а дно зони провідності зосереджене в точці U зони Бріллюена. З цього рисунку видно також, що підсистема електронів зі спіном вгору в нікелаті металізується. З отриманих результатів можливо зробити висновок про те, що оксид з нікелем, як вже згадувалось, дійсно, є типовим напівметалом зі стовідсотковою спіновою поляризацією електронів на рівні Фермі.

Вплив рідкоземельного елементу при формуванні щілини (див. нижче), а також при формуванні зон близьких до рівня Фермі незначний. Головна роль належить станам нікелю та кисню.

Перейдемо, безпосередньо, до розгляду спінових станів окремих атомів та в цілому до кристалічної решітки досліджуваного оксиду. З Таблиці 4.5 видно, що магнітні моменти, локалізовані на атомах нікелю та лантаноїду, а також в області між сферами, мають однакове спрямування і дають визначальні внески в формування магнітних моментів усієї елементарної комірки оксиду. Атоми кисню першого та другого типу, що з'єднують метал - кисневі октаедри проявляють незначні магнітні моменти протилежного спрямування.

Таблиця 4.5 Магнітні моменти ( $M$ - в магнетонах Бора –  $\mu_B$ ) в атомних МТ-сферах, в міжсферній області ( $M_{mc}$ ) і комірни ( $M_{ком}$ ) оксиду  $GdNiO_3$

МТ	Gd	Ni	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	$M_{mc}$	$M_{ком}$
M	6,992	1,315	-0,126	-0,123	0.066	8,000

Отримані дані про розподіл зарядової густини окремих атомів та їх парціальних станів дають можливість судити про загальний розподіл заселеності електронів, а також про механізми утворення магнітних моментів на окремих атомах в досліджуваній сполуці  $GdNiO_3$ . Як видно з Таблиці 4.6, заряди на атомах металу та лантаноїду розподілені нерівномірно відносно спінового напрямлення, а також ці атоми мають різну зарядову густину для окремих власних парціальних станів. Для атомів лантаноїду основний внесок в значення магнітних моментів на атомі Gd привносять його сильно поляризовані  $4f$ -електрони та частково  $d$ -електрони. Основна ж зарядова густина електронів «лежить» на його  $4f$ - та  $p$ -електронах. Що стосується атома металу, то основний внесок в зарядову густину мають його  $3d$ - та  $p$ -електрони нікелю. Зарядові стани інших парціальних станів нікелю та гадолінію мають незначні значення, та мають однакову заселеність для обох випадків різно-орієнтованих спінів. Детальний розгляд парціальних станів  $d$ -

електронів на атомах нікелю виявив, що їх внесок в загальну густину  $3d$ -орбіталей нерівноцінний. Найбільша зарядова густина сформована на  $d_{xy}$ -,  $d_{yz}$ - та  $d_z^2$ -електронах, та в меншій мірі  $d_x^2$ - $d_y^2$  і  $d_{xz}$ -станами. Для атомів кисню першого і другого роду заряд на атомах зі спіном вгору і вниз розподілений майже однаково, а також переважна зарядова густина електронів належить їхнім  $p$ -електронам, та в меншій мірі  $s$ -електронам.

Таблиця 4.6 Повний заряд (Q) електронів та їх парціальні заряди (в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $GdNiO_3$  для станів електронів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ ).

Атом	Спін	Q	s	p	d	f	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
Gd	$\uparrow$	10,914	0,998	2,758	0,225	6,930	0,919	0,920	0,918	0,040	0,048	0,044	0,043	0,051
	$\downarrow$	3,923	0,990	2,717	0,182	0,029	0,906	0,907	0,904	0,032	0,039	0,036	0,034	0,041
Ni	$\uparrow$	7,662	0,102	3,098	4,444		1,032	1,034	1,033	0,896	0,866	0,922	0,858	0,903
	$\downarrow$	6,347	0,094	3,093	3,143		1,030	1,032	1,031	0,743	0,392	0,897	0,263	0,849
$O_1$	$\uparrow$	2,667	0,829	1,826			0,647	0,655	0,524					
	$\downarrow$	2,793	0,824	1,959			0,668	0,675	0,617					
$O_2$	$\uparrow$	2,657	0,828	1,818			0,587	0,649	0,583					
	$\downarrow$	2,780	0,823	1,949			0,639	0,668	0,642					

#### 4.4 Роль рідкоземельних елементів при формуванні електронної структури нікелатів $LnNiO_3$ ( $Ln=Nd, Sm, Gd$ )

Результати досліджень електронної будови сполук нікелатів, приведені в попередніх розділах, дають можливість судити про електрону взаємодію між атомами в окремо вибраних досліджуваних сполуках. Проте, ця картина не дає повної характеристики взаємодії процесів та електронної будови для всього досліджуваного ряду нікелатів. Тому, в даному розділі проаналізуємо схожість та відмінність в будові окремих сполук властивих для всього ряду нікелатів. В даному розділі буде проаналізовано вплив порядкового номеру рідкоземельного

елементу на характеристики електронної будови та магнітні властивості досліджуваного ряду нікелатів.

Перейдемо до аналізу отриманих результатів.

Однією з перших характеристик, на яку потрібно звернути увагу в даному розділі, це розташування енергетичних рівнів валентних електронів поблизу рівня Фермі та будова зони провідності для всього досліджуваного ряду нікелатів. Зокрема, як було з'ясовано раніше, сполуки даного ряду рідкоземельних елементів з оксидом нікелю у випадку електронів зі спіном вгору представляють собою металеву структуру зі сто відсотковою поляризацією електронів на рівні Фермі. В той час як електрони зі спіном вниз представлені ізоляторами з різними значеннями ширини забороненої зони. Видається цікавим розглянути значення цих ширин в залежності від атомного номеру РЗЕ. Результати значень ширини забороненої зони для електронних станів зі спіном вниз при рості порядкового номеру лантаноїду в досліджуваному ряду нікелатів наведені на рисунку 4.15.

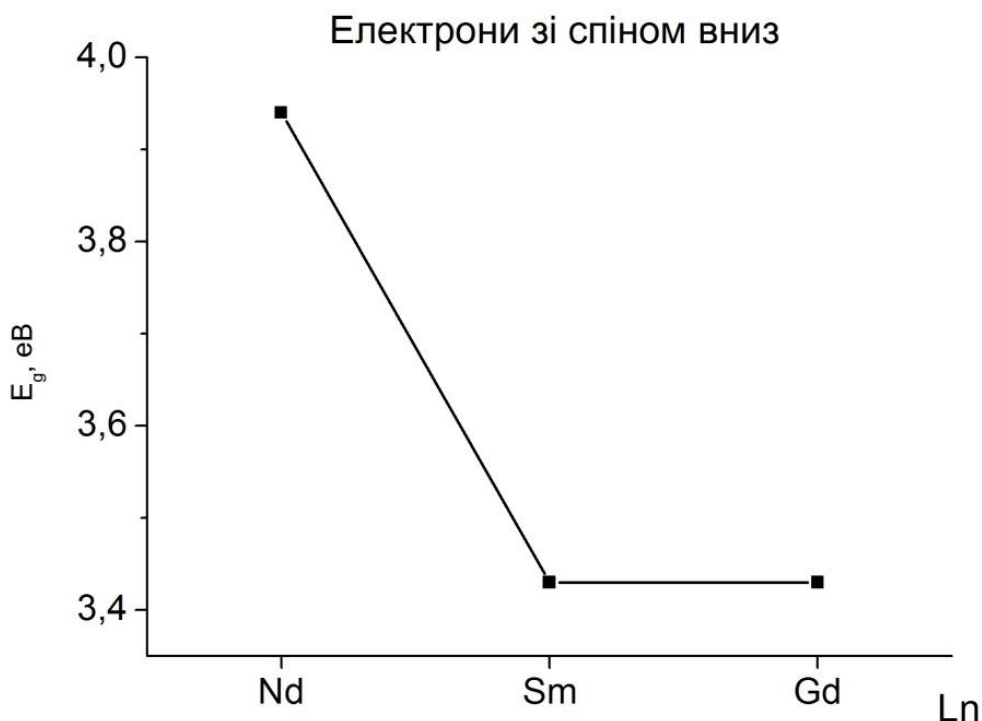


Рис 4.15 Вплив порядкового номеру лантаноїду ( $Ln$ ) на значення (eV) забороненої щілини ( $E_g$ ) для електронних станів зі спіном вниз в оксидах  $LnNiO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ).

Ці факти дають можливість стверджувати, що всі досліджені сполуки нікелатів представляють собою напівметали зі стовідсотковою поляризацією на рівні Фермі, а також про суттєве зменшення значень ширини забороненої зони при переході до сполук з самарієм і гадолінієм. Для останніх, на відміну від ванадитів, заміна самарію на гадоліній в кристалічній решітці сполук практично не змінює величину забороненої щілини в спектрі енергетичних зон досліджуваних нікелатів.

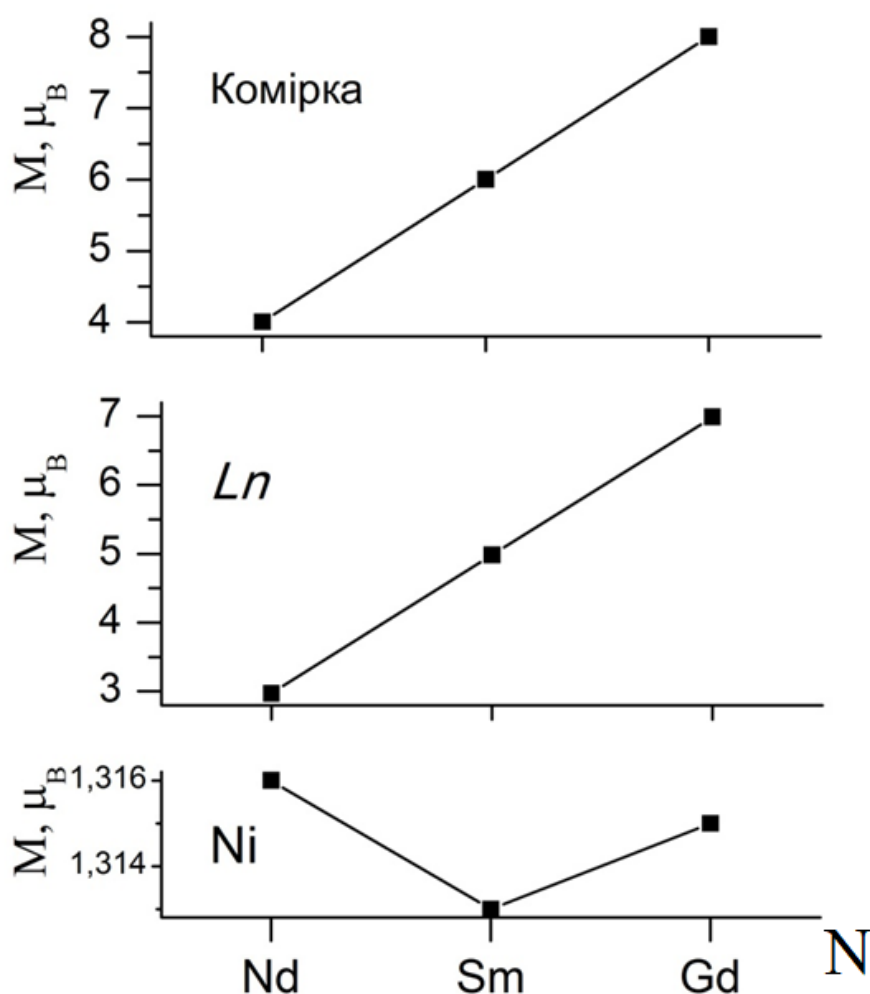


Рис. 4.16 Значення магнітного моменту ( $M$ ) в магнетонах Бора ( $\mu_B$ ) в комірці (*Комірка*), на атомах лантаноїду (*Ln*) та нікелю (*Ni*) в залежності від росту порядкового номеру лантаноїду ( $N$ ) в оксидах  $LnNiO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ).

З отриманих даних про розподіл магнітних моментів в комірці та на окремих атомах досліджуваних сполук нікелатів можливо зробити висновок про



залежність значень магнітного моменту від порядкового номеру рідкоземельного елементу. Справді, як видно з рисунку 4.16 з ростом атомного номеру лантаноїду в сполуках нікелату існує лінійна залежність росту значень магнітного моменту в комірці в досліджуваних сполуках. Як видно з отриманих даних, які були отримані в попередніх розділах даної дисертаційної роботи, існує чіткий взаємозв'язок між кількісними значеннями магнітного моменту в решітці та на сильно поляризованих атомах лантаноїду. Саме вони, значення магнітного моменту на атомах рідкоземельного елементу, привносять основний вклад до магнітного моменту в комірки досліджуваних сполук нікелатів.

Як видно з рис. 4.16 про розподіл магнітного моменту на атомі нікелю, хоча і існує незначна відмінність магнітного моменту на атомі  $3d$ -металу, проте ця різниця для окремих досліджуваних сполук нікелатів мізерно мала. Що стосується магнітних моментів на атомах кисню першого та другого роду, то їх значення близькі до нуля, тому вони не представлені на даному графіку.

Детальний аналіз зарядових значень електронів, рис. 4.17, дає можливість детально прослідкувати процеси розподілу електронів в атомі рідкоземельного елементу. З даного рисунку видно, що основна більшість електронів зосереджена на його  $p$ -орбіталях (з врахуванням квазіостівних  $5p_{3/2,1/2}$ - електронів рідкоземельних елементів), та в меншій мірі на  $s$ - і  $d$ -орбіталях. Основну увагу на себе звертає заселеність електронів на  $4f$ -орбіталях та загальний заряд на атомі. Легко помітити, що стрімкий ріст повного заряду на атомі рідкоземельного елементу тісно пов'язаний з ростом заселеності електронів на його  $4f$ -орбіталях. Тут, як і в розглянутих вище даних про розподіл магнітних моментів, існує чітка залежність росту зарядових значень електронів на  $4f$ -орбіталях та повного заряду на атомі від росту порядкового номеру лантаноїду. Проте зарядові значення  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -орбіталей залишається незмінними в досліджуваних сполуках нікелатів незважаючи на зміну порядкового номера лантаноїду.

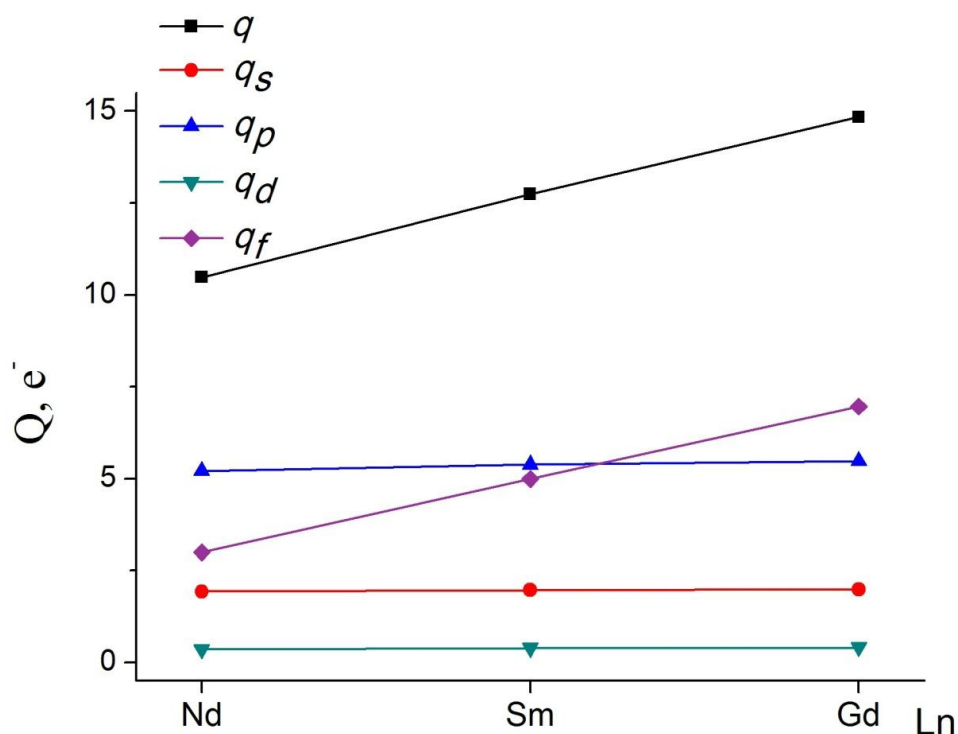


Рис. 4.17 Значення загального заряду ( $q$ ), а також окремих парціальних зарядів ( $q_s$ ,  $q_p$ ,  $q_d$ ,  $q_f$ ) на атомах лантаноїду в оксидах  $LnNiO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ). Тут і далі в аналогічних рисунках зарядових значень та їх окремих парціальних станів по осі абсцис відкладені лантаноїди ( $Ln$ ) досліджуваних сполук в залежності від росту їх порядкового номеру елементу. По осі ординат ( $Q$ ) відкладені сумарні значення електронів ( $e^-$ ) для окремих підсистем зі спіном вгору і вниз.

Що стосується атомів нікелю, то картину розподілу зарядових значень електронів в них можливо спостерігати на рисунку 4.18. На ньому представлено сумарний розподіл зарядів для атомів нікелю в залежності від порядкового номеру рідкоземельного елементу в досліджуваних сполуках нікелатів. Як видно з отриманих даних, основний заряд електронів зосереджений на  $d$ - і  $p$ -орбіталях (враховані  $5p_{1/2,3/2}$ - електрони), і незначний на  $s$ -орбіталях. Також, стає зрозумілим той факт, що на розподіл зарядових значень електронів в атомі нікелю для досліджуваного ряду сполук не впливає заміна рідкоземельного елементу.

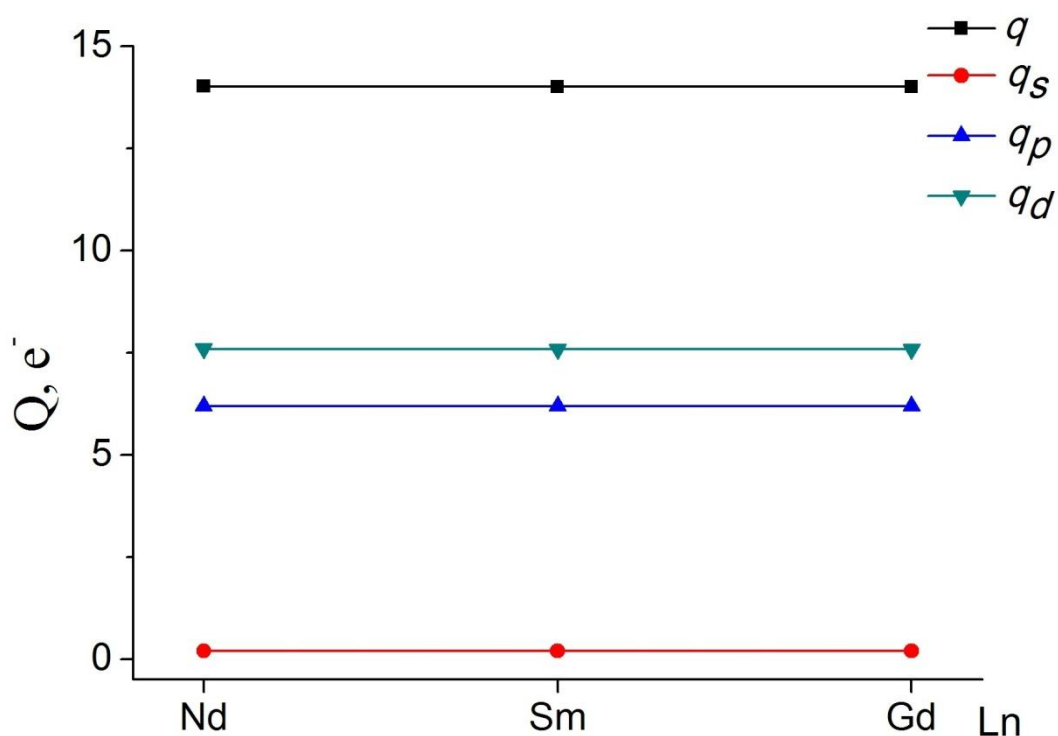


Рис. 4.18 Значення загального ( $q$ ) заряду та окремих парціальних зарядів ( $q_s$ ,  $q_p$ ,  $q_d$ ) на атомах нікелю в залежності від сорту рідкоземельного елемента ( $Ln$ ) в серії оксидів  $LnNiO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ).

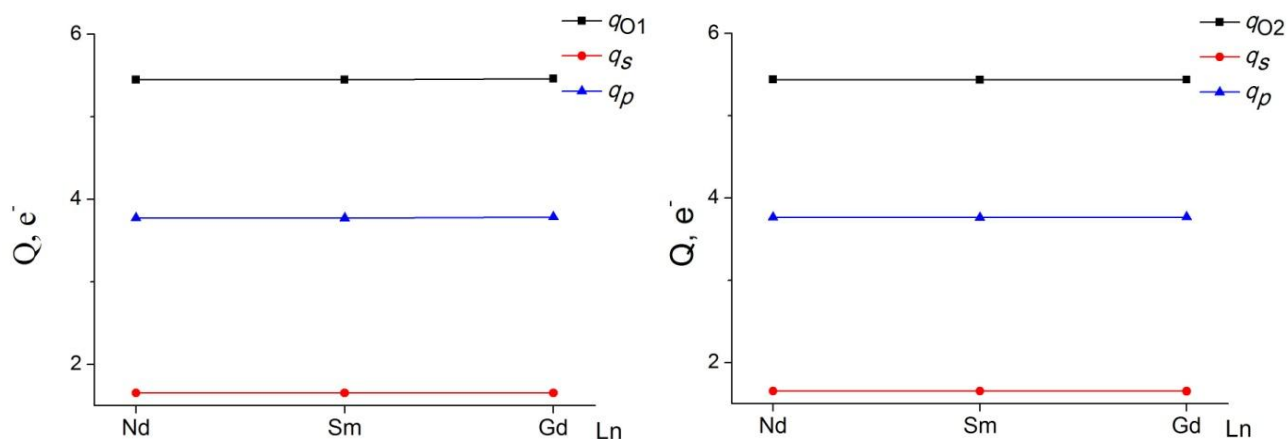


Рис. 4.19 Значення загального заряду ( $q_{O1}$ ,  $q_{O2}$ ) та парціальних зарядів ( $q_s$ ,  $q_p$ ) на атомах кисню першого (рис. зліва) та другого (рис. праворуч) роду в залежності від сорту рідкоземельного елемента ( $Ln$ ) в оксидах  $LnNiO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ).

Існує схожий розподіл зарядів електронів для атомів кисню першого та другого роду з попередньо розглянутими атомами в сполуках нікелатів. Дані про розподіл наведені на рисунку 4.19. Значна частка з повного заряду на атомах кисню належить  $p$ -орбіталям, та в меншій мірі  $s$ -орбіталям. Варто звернути увагу,

на те, що зарядові значення на атомах кисню залишаються незмінними для всіх сполук дослідженого ряду нікелатів.

#### **4.5 Роль сорту $3d$ - металу в формуванні електронної структури оксидів $LnMeO_3$ ( $Ln=Nd, Sm, Gd, Me= V, Ni$ )**

В попередніх розділах дисертації розглянуті характеристики електронної будови кожного із досліджених оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd, Me = V, Ni$ ), проведено аналіз впливу на неї рідкоземельного елементу. Доволі цікаво прослідкувати вплив самого сорту  $3d$ - металу на електронну структуру однотипних за складом рідкоземельних елементів досліджуваних оксидів. Саме цьому і присвячений розділ даної дисертації. В ньому проведено порівняльний аналіз структури, зарядових станів атомів, спінових характеристик і магнітних моментів в як самих атомах, так і в комірці.

В даному розділі варто спершу звернути увагу на відмінність будови в околі забороненої зони та розподіл електронів на рівні Фермі. Головною відмінністю можна вважати те, що сполуки з нікелем представляють собою напівметали зі сто відсотковою поляризацією електронів на рівні Фермі, тобто, яка характеризується відсутністю забороненої зони для електронів зі спіном вгору і її присутністю в спектрі енергетичних станів зі спіном вниз. Тоді як сполуки з ванадієм утворюють заборонену щілину між валентними та вакантними станами як для електронів зі спіном вгору, так і для електронів зі спіном вниз, тобто, як вже було згадано раніше, ванадити являють собою «чистий» ізолятор. Порівняємо значення ширини заборонених зон в спектрі електронів, які володіють спіновою орієнтацією вниз в однотипних сполуках з ванадієм та нікелем. Відповідні дані наведені на рисунку 4.20.

В той же час, електронні стани зі спіном вниз утворюють заборонену щілину для обох випадків сполук з ванадієм та нікелем. Проте, отримані дані вказують на неоднорідність ширини забороненої щілини та різного характеру значень її протяжності в залежності від порядкового номеру лантанію.

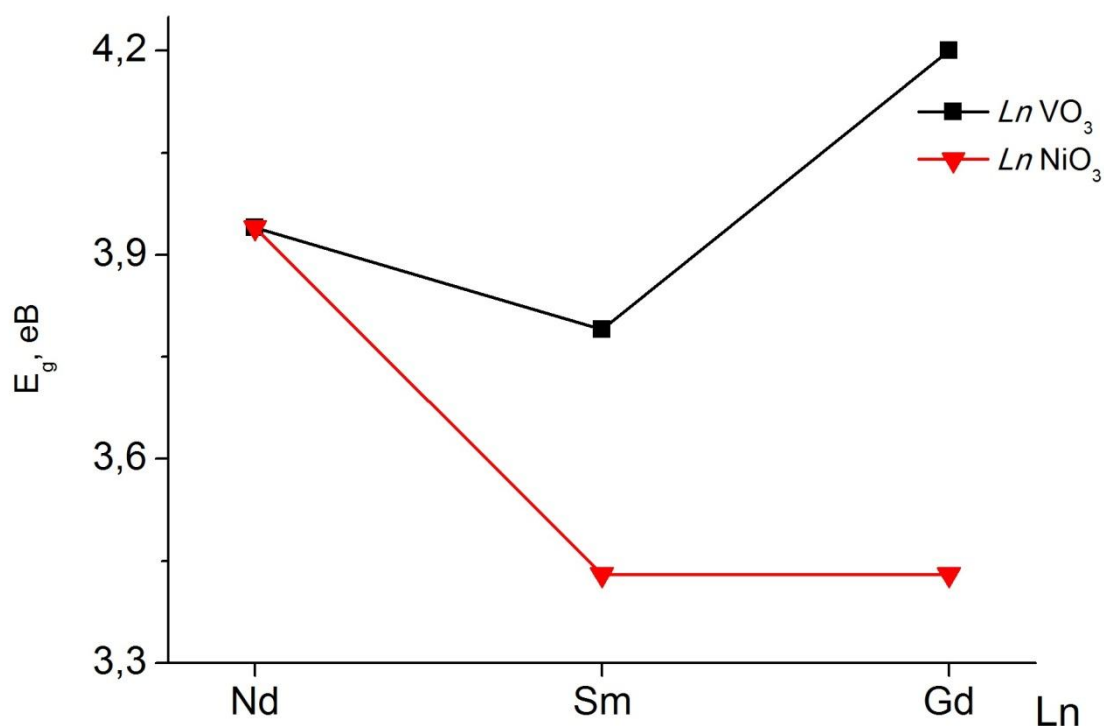


Рис. 4.20 Ширина забороненої щілини ( $E_g$ ) електронних станів зі спіном вниз для серії оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ;  $Me = V, Ni$ ).

Як видно з рисунку 4.20 заміна атому рідкоземельного елементу призводить до зміни значень ширини забороненої зони. Ці зміни носять немонотонний характер. Помітно, що для оксидів з неодимом значення заборонених енергетичних зон співпадають, тоді як перехід до оксиду з самарієм призводить до суттєвого зменшення згаданих величин. При тому, для нікелатів з самарієм відмічене зменшення забороненої зони суттєво перевищує аналогічну для оксиду з ванадієм. Послідовний же перехід до оксиду з гадолінієм фактично «стабілізує» заборонену щілину у випадку нікелатів, тоді як для ванадитів відмічений перехід супроводжується різким ростом значень її ширини.

Цікавою є картина розподілу магнітних моментів на атомах рідкоземельного елементу (рис. 4.21) в досліджуваних сполуках ванадитів та нікелатів. Хоча і існують мізерні відмінності, порядку однієї сотої, в значеннях магнітних моментів на окремо взятих атомах лантанію в досліджуваних сполуках, проте, можливо стверджувати про схожий характер розподілу магнітних моментів на даних атомах, та зростанню магнітного моменту в

залежності від росту порядкового номеру рідкоземельного елементу для обох випадків оксидів з ванадієм та нікелем. Відмітимо, що різно-орієнтовані спіни на атомах кисню першого та другого роду привносять майже нульові значення магнітного моменту для обох випадків оксидів з ванадієм та нікелем, тому дані про розподіл магнітного моменту на них не приведені в даному розділі дисертаційної роботи.

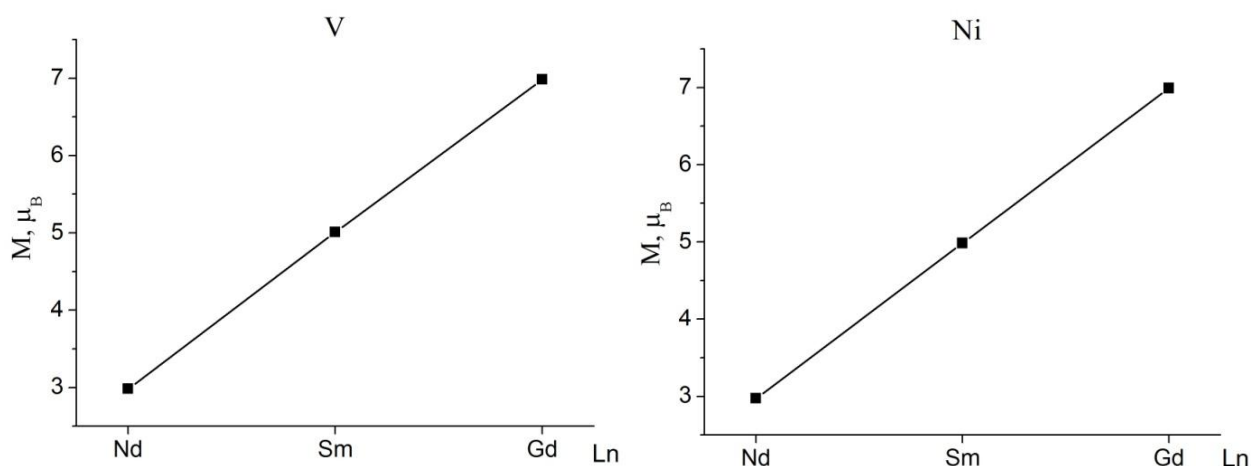


Рис. 4.21 Магнітний момент ( $M$ ) на атомах лантаноїду ( $Ln$ ) (рисунок зліва - сполуки з ванадієм (V), справа - сполуки з нікелем (Ni) відповідно) для серії оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ;  $Me = V, Ni$ ).

Відмінністю між сполуками ванадитів та нікелатів можна вважати різний вклад магнітного моменту на атомах  $3d$ -металу в загальний магнітний момент комірки (рис. 4.22). Проте, з отриманих даних про магнітний момент комірки ванадитів та нікелатів, представлених на рис. 4.22, можливо стверджувати про загальну для обох оксидів тенденцію до лінійного росту магнітного моменту комірки в залежності від росту порядкового номеру рідкоземельного елементу. В зв'язку з тим, що, як було встановлено в попередніх розділах даної дисертаційної роботи, зміни магнітних моментів на атомах ванадію та нікелю в залежності від сорту рідкоземельного елементу незначні (другий, третій знак після коми), лінійність характеристики, приведеної на рис. 4.22 визначається головним чином лінійністю залежностей магнітних моментів на атомах лантаноїду (рис. 4.21).

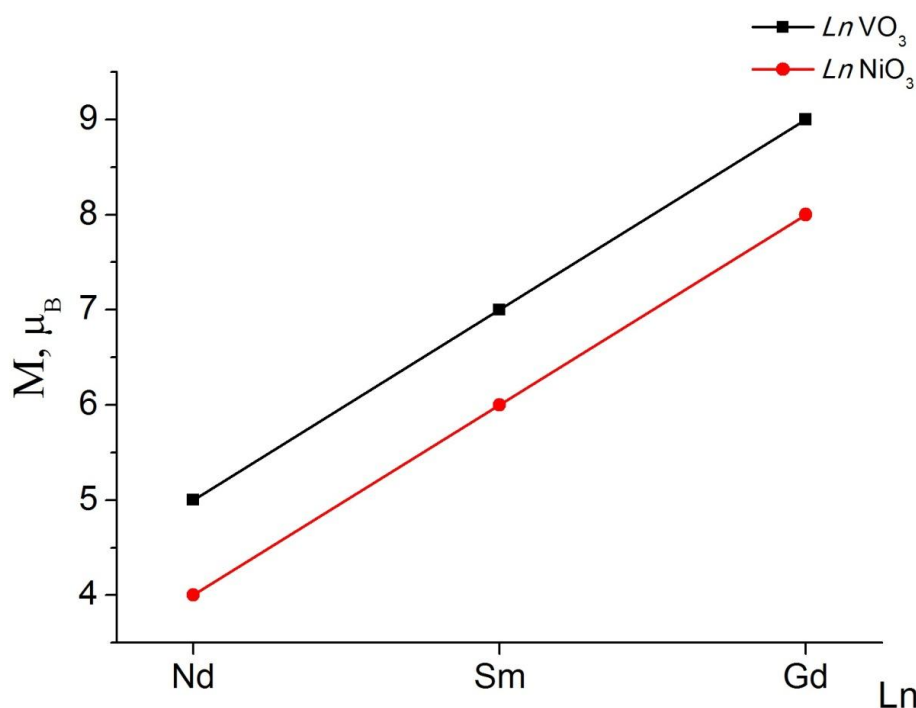


Рис. 4.22 Загальний магнітний момент ( $M$ ) комірки досліджуваних оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ;  $Me = V, Ni$ ).

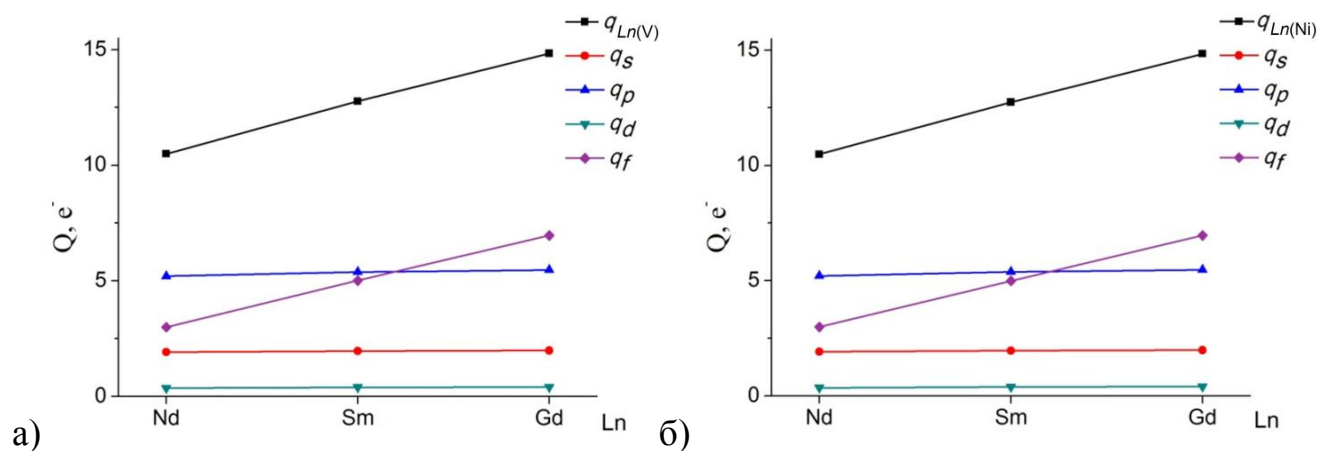


Рис. 4.23 Значення загального заряду на атомі рідкоземельного елемента ( $Ln$ ) ( $q_{Ln(V)}$  для сполуки з ванадієм (а);  $q_{Ln(Ni)}$  для сполуки з нікелем (б)), а також окремих його гармонік ( $q_s$ ,  $q_p$ ,  $q_d$ , і  $q_f$  орбіталей) для серії оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ;  $Me = V, Ni$ ).

Магнітні моменти на окремо взятих атомах в сполуках ванадитів та нікелатів тісно пов'язані з заселеністю енергетичних рівнів електронів даних атомів. Варто прослідкувати розподіл електронів на різних рівнях атомів в досліджуваних оксидах. Заселеність енергетичних рівнів електронами для сполук

з ванадієм та нікелем інших атомів оточення несе в собі схожий характер розподілу електронів при переході від ванадиту до нікелату. Цей факт легко прослідкувати з отриманих даних представлених на рисунку 4.23 і 4.24. Схожість розподілу електронів повного заряду та окремих його гармонік на атомах рідкоземельного елементу та кисню дає можливість стверджувати про майже нульовий вклад заміни ванадію на нікель для обговорюваних атомів оточення.

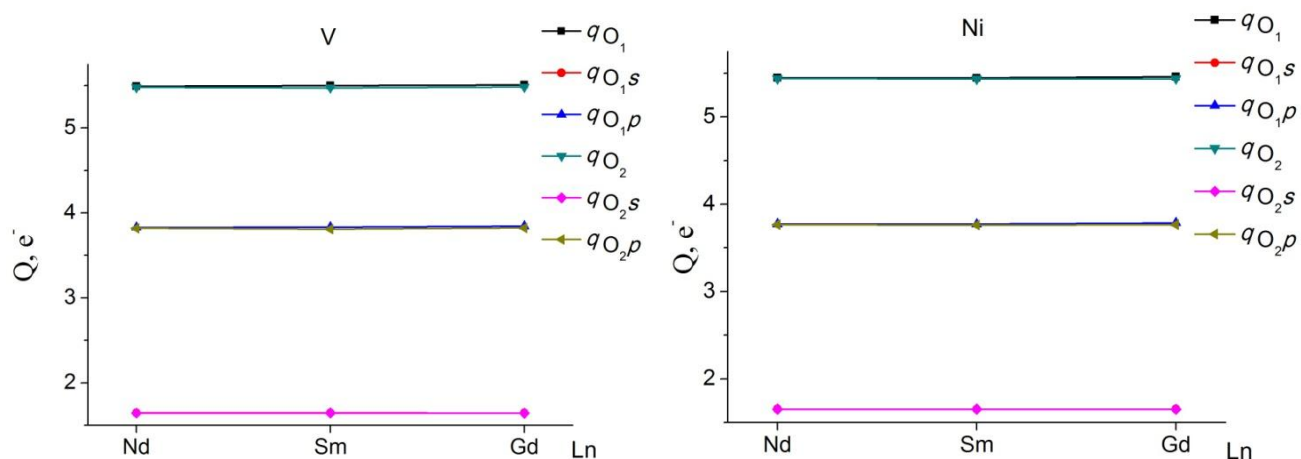


Рис. 4.24 Значення загального заряду ( $q_{O_1}$  і  $q_{O_2}$ ) на атомах кисню першого та другого типу відповідно для спінів вниз та вгору, а також окремих їх гармонік ( $s$ - і  $p$ - орбіталей) (на рисунку зліва - сполуки з ванадієм (V), справа - сполуки з нікелем (Ni)) для серії оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ;  $Me = V, Ni$ ).



## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дійсній дисертаційній роботі з використанням квантово-механічних розрахунків, рентгеноелектронної та рентгенівської емісійної спектроскопії розроблена комплексна методологія для дослідження електронної структури оксидів  $LnMeO_3$  ( $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$ ;  $Me = V, Ni$ ). Вперше отримано наступні наукові результати:

1. У верхній частині валентної зони оксидів  $LnMeO_3$ , для енергій в інтервалі від 0,0 еВ (положення рівня Фермі) до  $\sim -8$  еВ розташовані стани, що відображають ковалентні хімічні зв'язки атомів  $3d$ - металів з атомами кисню, які переважно належать  $Me3d,4s$ - і  $O2p$ -електронам. Тут же розташовані локалізовані  $Ln4f$ -електрони (де  $Ln \neq Y, La$ ). Дно валентної смуги оксидів  $LnMeO_3$ , розташовано в околі енергій  $\sim -20$  еВ, і сформовано гібридизованими станами, що переважно відображають хімічні зв'язки квазіостівних  $5p_{3/2,1/2}$ -,  $4p_{3/2,1/2}$ - і  $2s$ -електронів рідкоземельних елементів, атомів ітрію і кисню відповідно. Парціальний склад зони провідності згаданих оксидів складається в основному з  $Lnd$ - і локалізованих  $Ln4f$ - вакантних станів ( $Ln \neq Y$ ). Від атомів ванадію і нікелю у формуванні смуги провідності приймають участь  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - стани і мала доля  $p$ -станів атомів кисню. Структура валентних смуг і смуг провідності у згаданих оксидах спін-залежна.

2. Заборонені щілини мінімальних енергій ( $E_g$ ) які розділяють валентні і вакантні стани в енергетичному спектрі  $LnVO_3$ - оксидів присутні в електронному розподілу обох типів спінової орієнтації, що характерно для ізоляторів. Значення ширини заборонених зон  $E_g$  у випадках розподілу електронних станів зі спінами вгору суттєво менші в порівнянні зі станами з протилежно направленою спіновою орієнтацією. Величини заборонених щілин залежать від сорту  $Ln$ - атомів. З ростом порядкового номеру рідкоземельного елементу значення  $E_g$  зростають. Заборонені зони для електронів зі спіном вгору мають переважно  $Vd-Vd$  характер, тоді як ці зони для електронних станів зі спіном вниз переважно мають  $Op-Vd$  природу.

3. Заборонена зона, що розділює зайняті та вакантні стани в нікелатах  $LnNiO_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ) присутня лише в енергетичному спектрі електронів зі

спіном вниз, має  $p$ - $d$  характер і в її утворенні беруть участь переважно валентні  $2p$ - стани атомів кисню і вакантні  $3d$ -орбіталі атомів нікелю. З ростом порядкового номеру рідкоземельного елементу виникає зменшення ширини згаданої забороненої щілини. Підсистема електронів зі спіном вгору в досліджених нікелатах металізована зі сто відсотковою їхньою спіновою поляризацією на рівні Фермі, що перетворює ці оксиди в типові напівметали (half metal) – матеріали, які можливо використовувати в пристроях спінтроники.

4. Основний внесок в загальний магнітний момент комірок оксидів  $LnMeO_3$  і атомів рідкоземельних елементів привносять його  $4f$ -стани. Виникнення магнітних моментів на атомах ванадію та нікелю пов'язано з їхніми  $3d$ -елекtrонами і обумовлено спіновою поляризацією відповідних станів. Ріст порядкового номеру рідкоземельного елементу в досліджуваних сполуках призводить до росту магнітного моменту в коміріці оксидів. Протилежна ситуація відбувається під час заміни  $3d$ -металу з ванадію на нікель при однаковому сорті рідкоземельного елементу. Зміна магнітного моменту на атомах  $3d$ -металу при варіації складу атомів лантанойду незначна (зміни в значеннях магнітних моментів на ванадію та нікелю в магнетонах Бора пов'язана лише з третім знаком після коми). Для атомів кисню в оксидах  $LnMeO_3$  електронні стани з різно-орієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що і призводить практично до нульових магнітних моментів на них.

5. Найбільші вклади в зарядові стани атомів рідкоземельних елементів в складі оксидів  $LnMeO_3$  вносять електрони їхніх частково заповнених  $4f$  ( $Ln \neq Y, La$ )- і в меншій мірі  $s$ - і  $d$ - валентних оболонок. Зарядові стани  $Me$ -атомів визначаються в основному заселеністю його валентних  $d$ - станів і практично залишаються незмінними при заміні на рідкоземельний елемент або ітрій. Постійними залишаються і заряди на атомах кисню для всіх оксидів  $LnMeO_3$ . Вони сформовані в основному кисневими  $p$ - електронами. Обмін атомами  $3d$ -металів в оксидах з фіксованим порядковим номером рідкоземельного елементу не призводить до змін в значеннях зарядових станів на атомах лантанойдів і кисню.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. H. F. Kay, P. C. Bailey, «Structure and Properties of  $\text{CaTiO}_3$ », *Acta Cryst.*, №10, 219–226 pp., 1957, <https://doi.org/10.1107/S0365110X57000675>
- [2]. D. Saha, S. Mahapatra, T. N. Guru Row, «Synthesis, Structure, and Photocatalytic Activity in Orthorhombic Perovskites  $\text{LnVO}_3$  and  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ti}_x\text{VO}_3$  ( $\text{Ln}$ ) Ce, Pr, and Nd)», *Ind. Eng. Chem. Res.*, №48, 7489–7497 pp., 2009, <https://doi.org/10.1021/ie9006134>
- [3]. T. Moriga, M. Hayashi, T. Sakamoto, M. Orihara, I. Nakabayashi, «Reduction processes of rare-earth nickelate perovskites  $\text{LnNiO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ , Pr, Nd)», *Solid State Ionics*, V. 154–155, 251–255 pp., 2002 [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00440-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00440-X)
- [4]. L. D. Tung, «Tunable temperature-induced magnetization jump in a  $\text{GdVO}_3$  single crystal», *Phys. Rev. B*, V. 73, 024428 p., 2006, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.024428>
- [5]. J.B. Mann, «Atomic Structure Calculations II. Hartree-Fock wave functions and radial expectation values: hydrogen to lawrencium», LA-3691, *Los Alamos Scientific Laboratory*, USA, 1968, <https://doi.org/10.2172/4553157>
- [6]. G. V. Girichev, N. I. Giricheva, Arne Haaland, N. P. Kuzmina, Svein Samdal, T. N. Strenalyuk, N. V. Tverdova, I. G. Zaitseva, «Molecular Structures of Tris(dipivaloylmethanato) Complexes of the Lanthanide Metals,  $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ , Studied by Gas Electron Diffraction and Density Functional Theory Calculations: A Comparison of the  $\text{Ln}-\text{O}$  Bond Distances and Enthalpies in  $\text{Ln}(\text{dpm})_3$  Complexes and the Cubic Sesquioxides,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ », *Inorg. Chem.*, V. 45, №13, 5179–5186 pp., 2006, <https://doi.org/10.1021/ic060079u>
- [7]. N. M. Olekhovich, «Relationship between the Rotation Angles of Octahedra and Bond-Strength Energy in Crystals with Perovskite Structure», *Cryst. Rep.*, V. 52, № 5, 759–767 pp., 2007, <https://doi.org/10.1134/S106377450705001X>
- [8]. K.H.L Zhang, Y. Du, P. V. Sushko, M. E., «Bowden Hole-induced insulator-to-metal transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  epitaxial films», *Phys. Rev. B*, V. 91, 155129 p., 2015, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.155129>
- [9]. T. Sakai, G. Adachi, J. Shiokawa, «Studies on some physical properties of the solid solutions  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-0.1x}$ », *Mat. Res. Bull.*, V. 12, 269–276 pp., 1977, [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(77\)90144-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(77)90144-1)
- [10]. K. Siegbahn, «ESCA : atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy», *Almqvist & Wiksells*, 283 pp., 1967
- [11]. K. Siegbahn, «Electron spectroscopy - an outlook», *J. of Electr. Spect. and Related Phenom.*, V. 5, № 1, 3–97 pp., 1974, [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(74\)85005-X](https://doi.org/10.1016/0368-2048(74)85005-X)

- [12]. G. Johansson, C. Nordling, K. Siegbahn, «ESCA applied to free molecules», *Amsterdam: North-Holland*, 200 pp., 1969, ISBN 0720401607
- [13]. В.І. Нефьодов, «Застосування рентгеноелектронної спектроскопії в хімії. Підсумки науки і техніки. Будова молекул, хімічні зв'язки», *М.: ВІНТИ*, Т.1, 148 с., 1973
- [14]. В.В. Немошкаленко, В.Г. Альошин, «Теоретичні основи рентгенівської емісійної спектроскопії», *К.: Наукова думка*, 376 с., 1974
- [15]. В.В. Немошкаленко, В.Г. Альошин, «Електронна спектроскопія кристалів», *К.: Наукова думка*, 335с., 1976
- [16]. C.K. Jorgensen, «Photo-electron Spectra of Non-metallic Solids and Consequences for Quantum Chemistry», *Struct. Bonding, Springer, Berlin*, V.24, 1-58 pp., 2007, <https://doi.org/10.1007/BFb0113704>
- [17]. I. Lindgren, «Chemical shifts in X-ray and photo-electron spectroscopy: a historical review», *J. of Electr. Spectr. and Related Phenom.*, V. 137–140, 59-71 pp., 2004, <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.02.086>
- [18]. B.W. Veal, A.P. Paulikas, «Final-state Screening and Chemical Shifts in Photoelectron Spectroscopy», *Phys. Rev.*, V. 31, №8, 5399-5416 pp., 1985, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5399>
- [19]. А. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Сарган, «Рентгенівські спектри і хімічні зв'язки», *К.: Наукова думка*, 417 с., 1981
- [20]. F. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo, M. Bochmann, «Advanced inorganic chemistry», *John Wiley & Sons*, 1368 pp., 1999, ISBN 0-471-19957-5
- [21]. D. Brown, J. H. Canterford, R. Colton, «Halides of the Transition Elements: Halides of the lanthanides and actinides», *Wiley*, 1268 pp., 1968, ISBN 0470108401
- [22]. Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джури́нский, И.В. Тананаев, «Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов», *Наука*, 229 с., 1984
- [23]. V I Spitsyn, G. V Ionova, «The Quantum Chemistry of Unusual Oxidation States of the Lanthanides and Actinides», *Chem. Rev.*, V. 53, № 8, 1249-1279 pp., 1984, DOI 10.1070/RC1984v053n08ABEH003094
- [24]. G.K. Wertheim, M. Campagna, «Screening of 3d holes in the rare earths», *Solid State Com.*, V. 26, № 8, 553-556 pp, 1978, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)91308-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)91308-X)
- [25]. R. L. Cohen, G. K. Wertheim, A. Rosencwaig, H. J. Guggenheim, «Multiplet Splitting of the 4s and 5s Electrons of the Rare Earths», *Phys. Rev. B*, V. 5, 1037 p., 1972, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.1037>
- [26]. G. K. Wertheim, A. Rosencwaig, R. L. Cohen, H. J. Guggenheim, «Exchange Splitting in the 4f Photoelectron Spectra of the Rare Earths», *Phys. Rev. Lett.*, V. 27, 505 p., 1971, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.505>

- [27]. J. Weber, H. Berthou, C.K. Jørgensen, «Application of the MS X $\alpha$  method to the understanding of satellite excitations in inner shell photoelectron spectra of lanthanide trifluorides», *Chem. Phys. Lett.*, V. 45, № 1, 1-5 pp., 1977, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(77\)85197-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)85197-X)
- [28]. R.J. Thorn, «Photoelectron-spectroscopic determination of lattice self-potentials in lanthanide trifluorides», *J. of Phys. and Chem. of Solids*, V. 43, № 4, 393-403 pp., 1982, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90210-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(82)90210-4)
- [29]. Z. Hu, G. Kaindl, H. Ogasawara, A. Kotani, I. Felner, «Ln-4f/ligand-2p covalence in BaLnO<sub>3</sub> and Cs<sub>3</sub>LnF<sub>7</sub> (Ln=Ce, Pr, Tb)», *Chem. Phys. Lett.*, V. 325, № 1-3, 241-250 pp., 2000, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00656-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00656-4)
- [30]. B.P. Sobolev, «The Rare Earth Trifluorides», T.1, *Institut d'Estudis Catalans*, 520pp., 2000, ISBN 847283610X
- [31]. Ю.А. Тетерін, А.С. Баїв, С.Г. Гагарін, «Структура спектрів РЕС фторидів лантаноїдів», *Радіохімія*, Т.28, №3, 318-328 сс., 1986
- [32]. S.H. Liu, «Chapter 3 Electronic structure of rare earth metals», *Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths*, V. 1, 233-335 pp., 1978, [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(78\)01007-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(78)01007-7)
- [33]. F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, D.A. Shirley, «X-ray photoemission study of Gd, Tb and Dy 4f and valence bands», *Phys. Lett. A*, V. 45, № 3, 227-228 pp., 1973, [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(73\)90178-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(73)90178-3)
- [34]. J K Lang, Y Baer, P A Cox, «Study of the 4f and valence band density of states in rare-earth metals. II. Experiment and results», *Phys. F: Met. Phys.*, V. 11, № 1, 5461-5470 pp., 1992, DOI 10.1088/0305-4608/11/1/015
- [35]. Wei Xu, Wen-Xin Ji, Yi-Xiang Qiu, W. H. Eugen Schwarzbc, Shu-Guang Wang, «On structure and bonding of lanthanoid trifluorides LnF<sub>3</sub> (Ln = La to Lu)», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, № 15, 7839-7847pp., 2013, <https://doi.org/10.1039/C3CP50717C>
- [36]. S. Watanabe, A. K. Adya, Y. Okamoto, «Structural analysis on molten rare-earth fluorides», *J. Indian Chern. Soc.*, V. 82, 1059-1063 pp., 2005
- [37]. K. Jouda, S. Tanaka, K. Ichikawa, O. Aita, «X-Ray Photoemission and X-Ray Emission Spectra in Rare-Earth Trifluorides», *J. Phys. Soc. Jpn.*, V. 65, №8, 2585-2589 pp., 1996, <https://doi.org/10.1143/jpsj.65.2585>
- [38]. B. D. Padalia, W. C. Lang, P. R. Norris, L. M. Watson, D. J. Fabian, «X-ray photoelectron core-level studies of the heavy rare-earth metals and their oxides», *Proc. R. Soc. Lond. A*, V. 354, 269-290 pp., 1977, <https://doi.org/10.1098/rspa.1977.0067>
- [39]. D.D. Sarma, P. Vishnu Kamath, C.N.R. Rao, «Satellites in the X-ray photoelectron spectra of transition-metal and rare-earth compounds», *Chem. Phys.*, V. 73, 71-82 pp., 1982, [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(82\)85150-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(82)85150-1)

[40]. B. Ruscic, G. L. Goodman, J. Berkowitz, «Photoelectron spectra of the lanthanide trihalides and their interpretation», *J. Chem. Phys.*, № 78(9), 5443–5467 pp., 1983, <https://doi.org/10.1063/1.445473>

[41]. S. M. Saini, T. Nautiyal, S. Auluck, «Electronic and optical properties of rare earth trifluorides  $RF_3$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Gd$  and  $Dy$ )», *Mat. Chem. and Phys.*, V. 129, 349-355 pp., 2011, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.024>

[42]. R. L. Cohen, G. K. Wertheim, A. Rosencwaig, H. J. Guggenheim, «Multiplet Splitting of the  $4s$  and  $5s$  Electrons of the Rare Earths», *Phys. Rev. B*, V. 5, № 3, 1037-1039 pp., 1972, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.1037>

[43]. F. W. Kutzler, D. E. Ellis, D. J. Lam, B. W. Veal, A. P. Paulikas, A. T. Aldred, V. A. Gubanov, «Electronic structure of rare-earth orthovanadates and its relation to photoelectron and optical spectra», *Phys. Rev. B*, № 29, 1008-1021 pp., 1984, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.1008>

44 F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, D.A. Shirley, «Multiplet Splittings of the  $4s$  and  $5s$  Core Levels in the Rare Earth Metals», *Phys. Lett. A*, V. 49, № 4, 301-302 pp, 1974, [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(74\)90821-4](https://doi.org/10.1016/0375-9601(74)90821-4)

[45]. Dongqi Li, P.A. Dowben, M. Onellion, «Multiplet Fine Structure of the Gd and Tb  $5p$  Levels», *MRS Online Proceedings Library* 231, 107–112 pp., 1991, <https://doi.org/10.1557/PROC-231-107>

[46]. A.J. Signorelli, R.G. Hayes, «X-ray Photoelectron Spectroscopy of Various Core Levels of Lanthanide Ions: The Roles on Monopole Excitations and Electrostatic Coupling», *Phys. Rev. B*, № 8, 81-86 pp., 1973, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.81>

[47]. W.Y. Hwang, R.J. Thorn, «The Multicomponent Structure of the  $4d$  Orbital in X-ray Photoelectron Spectra of the lanthanum (III) Ion.», *Chem. Phys. Lett.*, V.56, №3, 463-465 pp., 1978, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(78\)89016-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)89016-2)

[48]. S.P. Kowalczyk, N. Edelstein, F.R. McFeely, L. Ley, D.A. Shirley, «X-ray Photoemission Spectra of the  $4d$  Levels in Rare-earth Metals», *Chem. Phys. Lett.*, V.29, №4, 491-495 pp., 1974, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85076-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85076-1)

[49]. M.V. Ryzkov, V.A. Gubanov, Yu. A. Teterin, A.S. Baev, «Electronic Structure, Chemical Bonding and X-ray Photoelectron Spectra of Light Rare-Earth Oxides», *Zeitschrift Physik B Condensed Matter*, V.59, 1-6 pp., 1985, <https://doi.org/10.1007/BF01325375>

[50]. M.V. Ryzkov, V.A. Gubanov, Yu.A. Teterin, A.S. Baev, «Electronic Structure, Chemical Bonding and X-ray Photoelectron Spectra of Heavy Rare-Earth Oxides», *Zeitschrift Physik B Condensed Matter*, V.59, 7-14 pp., 1985, <https://doi.org/10.1007/BF01325376>

[51]. Yu.A. Teterin, T.N. Bondarenko, A.Yu. Teterin, A.M. Lebedev, I.O. Utkin, «X-ray photoelectron spectroscopy study of indirect exchange interaction in

orthoniobate lanthanoids  $\text{LnNbO}_4$ », *J. of Electron Spectr. and Related Phenomena*, V 88-91, 267-273 pp., 1998, [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(97\)00138-2](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(97)00138-2)

[52]. Yu.A. Teterin, T.N. Bondarenko, A.Yu. Teterin, A.M. Lebedev, I.O. Utkin, «XPS of lanthanoide orthoniobates», *J. of Electron Spectr. and Related Phenomena*, V 96, 221-228 pp., 1998, [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(98\)00240-0](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00240-0)

[53]. E. I. Yurieva, O. G. Reznitskikh, V. G. Bamburov, «Quantum-chemical features of  $\text{Ln—O}$  interatomic interactions in  $\text{LnNb}_x\text{O}_y$  ( $\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu}$ ) systems», *Phys. of Solid State*, V. 52, 230-236 pp., 2010, <https://doi.org/10.1134/S1063783410020022>

[54]. D.J. Lam, B.W. Veal, D.E. Ellis, «Electronic Structure of Lanthanum Perovskites with 3d Transition Elements», *Phys. Rev. B*, V 22, №12, 5730-5739 pp., 1980, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.5730>

[55]. T. Bondarenko, V. Shkneev, Yu. Titov, A. Zyrin Frantsevi, «Study of Valence Band  $\text{O}2p$ –Subzone Structure of Rare Earth Tantalates and Similar Substances by X-ray Spectroscopy Method», *Ferroelectrics*, V. 298, 17-22 pp., 2004, <https://doi.org/10.1080/00150190490423020>

[56]. J.H. Scofield, «Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV», *J. of Electron Spectr. and Related Phenomena*, V. 8, №2, 129-137 pp., 1976, [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)

[57]. J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, Ch. Niedermayer, «Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites  $\text{RNiO}_3$  ( $R=\text{Pr, Nd, Sm, Eu}$ ) due to closing of charge-transfer gap», *Phys. Rev. B*, V. 45, № 14, 8209-8212 pp., 1992, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.8209>

[58]. J. L. García-Munoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, J. B. Torrance, «Neutron-diffraction study of  $\text{RNiO}_3$  ( $R=\text{La, Pr, Nd, Sm}$ ): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition», *Phys. Rev. B*, V. 46, №8, 4414-4425 pp., 1992, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.4414>

[59]. J. Rodríguez-Carvajal, S. Rosenkranz, M. Medarde, P. Lacorre, M. T. Fernandez-Díaz, F. Fauth, «Neutron-diffraction study of the magnetic and orbital ordering in  $^{154}\text{SmNiO}_3$  and  $^{153}\text{EuNiO}_3$ », *Phys. Rev. B*, V. 57, №1, 456-464 pp., 1998, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.456>

[60]. M. Medarde, J.L. Garcí'a-Munoz, S. Rosenkranz, X. Granados, J. Fontcuberta, P. Lacorre, «Crystallographic and magnetic study of  $\text{Nd}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{NiO}_3$ », *Physica B: Cond. Matter*, V. 194-196, Part 1, 367-368 pp., 1994, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)90513-4](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)90513-4)

[61]. P. Dougier, P. Hagenmuller, «Propriétés Cristallographiques, Magnetiques, et Electriques de L'Orthovanadite de Lanthane  $\text{LaVO}_3$ », *J. of Solid State Chem.*, V. 11, № 3, 177-183 pp., 1974, [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(74\)80002-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(74)80002-2)

[62]. V.G. Zubkov, G.V. Bazuev, G.P. Shveikin, «Low-temperature neutron and X-ray diffraction studies of rare-earth orthovanadates», *Fiz. Tverd. Tela*, V. 18, № 7, 2002-2004 pp., 1978

[63]. A.E. Teplykh, A.N. Pirogov, A.Z. Menshikov, «Crystal structure and magnetic state of the  $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  perovskites», *Phys. Solid State*, V. 42, 2241–2249 pp., 2000, <https://doi.org/10.1134/1.1332146>

[64]. A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, «The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology», *Mat. Res. Innov.*, V. 4, № 1, 3-26 pp., 2000, <https://doi.org/10.1007/s100190000062>

[65]. J. B. Goodenough, P. M. Raccach, «Complex vs Band Formation in Perovskite Oxides», *J. Appl. Phys.*, V. 36, № 3, 1031-1032 pp., 1965, <https://doi.org/10.1063/1.1714087>

[66]. K. Sreedhar, J. M. Honig, M. Darwin, M. McElfresh, P. M. Shand, J. Xu, B. C. Crooker, J. Spalek, «Electronic properties of the metallic perovskite  $\text{LaNiO}_3$ : Correlated behavior of 3d electrons», *Phys. Rev. B*, V. 46, 6382-6386 pp., 1992, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6382>

[67]. A. V. Mahajan, D. C. Johnston, D. R. Torgeson, F. Borsa, «Magnetic properties of  $\text{LaVO}_3$ », *Phys. Rev. B*, V. 46(17), 10966–10972 pp., 1992, [doi:10.1103/physrevb.46.10966](https://doi.org/10.1103/physrevb.46.10966)

[68]. M. Onoda, H. Nagasawa, «Magnetic and structural aspects of semiconducting perovskites  $\text{RVO}_3$ », *Solid State Comm.*, V. 99, № 7, 487-491 pp., [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(96\)00302-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00302-X)

[69]. G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, P. Hagenmuller, «Sur une serie de composés oxygénés du nickel trivalent dérivés de la perovskite», *J. of Solid State Chem.*, V. 3, № 4, 583-589 pp., 1971, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90105-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90105-8)

[70]. A. Munoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinezb, «Structural and magnetic transition in  $\text{YbVO}_3$ : a neutron diffraction study», *J. of Mat. Chem.*, №5, 1234-1240 pp., 2003, <https://doi.org/10.1039/B206752H>

[71]. F. Wang, J. Zhang, P. Yuan, Q. Yan, P. Zhang, «Magnetic and transport properties of vanadate  $\text{PrVO}_3$ », *J. of Phys.: Cond. Matt.*, V. 12, N 13, 3037-3040 pp., 2000, DOI 10.1088/0953-8984/12/13/314

[72]. F. Serrano-Sanchez, J. L. Martínez, F. Fauth, J. A. Alonso, «On the lack of monoclinic distortion in the insulating regime of  $\text{EuNiO}_3$  and  $\text{GdNiO}_3$  perovskites by high-angular resolution synchrotron X-ray diffraction: a comparison with  $\text{YNiO}_3$ », *Dalton Trans.*, № 20, 7085-7093 pp., 2021, DOI: 10.1039/D1DT00646K

[73]. J. A. Alonso, J. L. Garcia-Munoz, M. T. Fernandez-Diaz, M. A. G. Aranda, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, «Charge Disproportionation in  $\text{RNiO}_3$  Perovskites:



Simultaneous Metal-Insulator and Structural Transition in  $\text{YNiO}_3$ », *Phys. Rev. Lett.*, V. 82, №19, 3871 p., 1999, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3871>

[74]. J. Fujioka, T. Yasue, S. Miyasaka, Y. Yamasaki, T. Arima, «Critical competition between two distinct orbital-spin ordered states in perovskite vanadates», *Phys. Rev. B*, V. 82, 144425 p., 2010, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.144425>

[75]. B. Roberge, M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, T. T. M. Palstra, A. A. Nugroho, «Raman and infrared study of  $4f$  electron–phonon coupling in  $\text{HoVO}_3$ », *J. of Phys. Cond. Matt.*, №28, 435401 p., 2016, DOI 10.1088/0953-8984/28/43/435401

[76]. Q. Zhang, K. Singh, C. Simon, L. D. Tung, «Impact of the various spin- and orbital-ordering processes on the multiferroic properties of orthovanadate  $\text{DyVO}_3$ », *Phys. Rev. B*, V. 90, 024418 p., 2014, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.024418>

[77]. J. Oro-Sole, L. Clark, N. Kumar, W. Bonin, «Synthesis, anion order and magnetic properties of  $\text{RVO}_{3-x}\text{N}_x$  perovskites ( $R = \text{La, Pr, Nd}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ )», *J. of Mat. Chem. C*, № 12, 2212-2220 pp., 2014, <https://doi.org/10.1039/C3TC32362E>

[78]. J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, «Neutron-diffraction study of the magnetic ordering in the insulating regime of the perovskites  $\text{RNiO}_3$  ( $R=\text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ )», *Phys. Rev. B*, V. 50, №2, 978-992 pp., 1994, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.978>

[79]. M. Bluschke, A. Frano, E. Schierle, «Transfer of Magnetic Order and Anisotropy through Epitaxial Integration of  $3d$  and  $4f$  Spin Systems», *Phys. Rev. Lett.*, V. 118, №20, 207203 p., 2017, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.207203>

[80]. J. B. Torrance, P. Lacorro, C. Asavaroengchai, R. M. Metzger, «Simple and perovskite oxides of transition-metals: Why some are metallic, while most are insulating», *J. of Solid State Chem.*, V. 90, № 1, 168-172 pp., 1991, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90182-H](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90182-H)

[81]. M. Cyrot et C. Lyon-Caen, «Orbital superlattice in the degenerate Hubbard model», *J. Phys. France*, V. 36, 253-266 pp., 1975, <https://doi.org/10.1051/jphys:01975003603025300>

[82]. C Piamonteze, H.C.N Tolentino, A.Y Ramos, N.E Massa, J.A Alonso, M.J Martinez-Lope, M.T Casais, «Structural changes in  $\text{RNiO}_3$  perovskites ( $R=\text{rare earth}$ ) across the metal–insulator transition», *Phys. B: Cond. Matt.*, V. 320, № 1-4, 71-74 pp., 2002, [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00623-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00623-3)

[83]. S. Rosenkranz, Zurich, *LNS-Report*, 165 p., 1992

[84]. S. Rosenkranz, Zurich, *PhD Thesis ETH*, 11853 p., 1996

[85]. W. Marti, M. Medarde, S. Rosenkranz, P. Fischer, A. Furrer, C. Klemenz, «Hyperfine-enhanced nuclear polarization in  $\text{NdGaO}_3$ », *Phys. Rev. B*, V. 52, № 6, 4275-4283 pp., 1995, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.4275>

[86]. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, «Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds», *Phys. Rev. Lett.*, V. 55, № 4, 418-421 pp., 1985, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.418>

[87]. J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R. M. Metzger, «Why are some oxides metallic, while most are insulating?», *Phys. C: Superconductivity*, V. 182, № 4-6, 351-364 pp., 1991, [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(91\)90534-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90534-6)

[88]. T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda, N. Kosugi, «Origin of the band gap in the negative charge-transfer-energy compound  $\text{NaCuO}_2$ », *Phys. Rev. Lett.*, V. 67, № 12, 1638-1641 pp., 1991, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.1638>

[89]. W. A. Harrison, W.H. Freeman, «Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond», *San Francisco*, 582p., 1980, [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(81\)85136-8](https://doi.org/10.1016/0022-2860(81)85136-8)

[90]. J. García, M.G. Proietti, J. Blasco, M. Benfatto, «Theoretical calculation of XANES spectra of  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{NdNiO}_3$ », *Phys. B: Cond. Matter*, V. 208-209, 587-588 pp., 1995, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00762-K](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00762-K)

[91]. T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Arima, Y. Tokura, N. Mōri, J. Akimitsu, «Electronic structure of  $\text{PrNiO}_3$  studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy: Band gap and orbital ordering», *Phys. Rev. B*, V. 52, № 19, 13865-13873 pp., 1995, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.13865>

[92]. F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, H. Petersen, «Oxygen 1s x-ray-absorption edges of transition-metal oxides», *Phys. Rev. B*, V. 40, № 8, 5715-5723 pp., 1989, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.5715>

[93]. P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, L. D. Marks, «WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids», *J. Chem. Phys.*, 152, 074101-30 pp., 2020, <https://doi.org/10.1063/1.5143061>

[94]. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. D. Marks, Institute of Materials Chemistry, *TU Vienna*, <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/index.html>

[95]. K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer, «ESCA: Applied to Free Molecules», *North-Holland Publishing Company*, 207 pp., 1969

[96]. В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин, «Електронна спектроскопія кристалів», *К.: Наукова думка*, 336 с., 1976

[97]. В.І. Нефедов, «Застосування рентгеноелектронної спектроскопії у хімії. Підсумки науки та техніки. Будова молекули хімічний зв'язок», *ВІНІТИ*, Т.1, 148 с., 1973

- [98]. B.D. Cullity, S.R. Stock, «Elements of X-Ray Diffraction», *Pearson Education Limited*, 654 pp., 2014
- [99]. G. Bunker, «Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption. Fine Structure Spectroscopy», *Cambridge*, 270 pp., ISBN: 9780521767750, 2010
- [100]. J. Bashir, M. Nasir Khan, «X-ray powder diffraction analysis of crystal structure of lanthanum orthovanadate», *Mat. Lett.*, V. 60, № 4, 470-473 pp., 2006, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.016>
- [101]. D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, «X-ray diffraction study of metallic VO<sub>2</sub>», *Phys. Rev. B*, V. 10, 490-495 pp., 1974, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.490>
- [102]. D. W. Ball, «The Basics of Spectroscopy», *SPIE*, 123 pp., SBN: 081944104X, 2001
- [103]. J. Berakdar, J. Kirschner, «Correlation Spectroscopy of Surfaces, Thin Films, and Nanostructures», *Wiley-VCH*, 238 p., ISBN 3-527-40477-5, 2004,
- [104]. В. В. Немошкаленко, В.Г. Алешин, «Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии», *К.: Наукова думка*, 382 с., 1974
- [105]. В. В. Немошкаленко, «Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов», *К.: Наукова думка*, 319 с., 1972
- [106]. C. D. Sherrill, «An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory», *Sch. of Chem. and Biochem.*, Georgia, 8 p., <http://vergil.chemistry.gatech.edu/http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/hf-intro/hf-intro.pdf>
- [107]. J. C. Slater, «A Simplification of the Hartree-Fock Method», *Phys. Rev.*, V.81, №3, 385-390pp., 1951, <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.81.385>
- [108]. R. J. Bartlett, F. J. Stanton, «Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial», *VCH Publisher, Florida*, Ch. 2, 65-169 pp., 1994, <https://doi.org/10.1002/9780470125823.ch2>
- [109]. R.G. Parr, «Density Functional Theory of Atoms and Molecules», *QUCH*, V. 3, 5–15 pp., 1980, doi:10.1007/978-94-009-9027-2\_2
- [110]. P. Hohenberg, W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas», *Phys. Rev.*, V. 136, №3B, B864-B871 pp., 1964, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [111]. W. Kohn, A. D. Becke, «Density Functional Theory of Electronic Structure», *J. Phys. Chem.*, V. 100, 12974-12980 pp., 1996, <https://doi.org/10.1021/jp960669l>
- [112]. W. Kohn, L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», *Phys. Rev.*, V. 140, № 4A, A1133-A1138 pp., 1965, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

[113]. M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, «Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{LaCuO}_3$ », *Phys. Rev. B*, V. 49, № 20, 14211-14228 pp., 1994, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14211>

[114]. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, «Density-functional theory and NiO photoemission spectra», *Phys. Rev. B*, V. 48, № 23, 16929-16934 pp., 1993, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16929>

[115]. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, «Metal-Insulator Transitions, Structural and Microstructural Evolution of  $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y}$ ) Perovskites: Evidence for Room-Temperature Charge Disproportionation in Monoclinic  $\text{HoNiO}_3$  and  $\text{YNiO}_3$ », *J. of the American Chem. Society*, V. 121, № 20, 4754-4762 pp., 1999, <https://doi.org/10.1021/ja984015x>

[116]. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, «High-Pressure Preparation, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Phase Transitions in  $\text{GdNiO}_3$  and  $\text{DyNiO}_3$  Perovskites», *J. Am. Chem. Soc.*, V. 121, 4754-4762 pp., 1999 <https://doi.org/10.1021/cm991033k>

[117]. J. Pickardt, Th. Schendler, M. Kolm, «Zuchtung von Einkristallen ternärer Lanthanoid-Vanadium(III)-oxide  $\text{LnVO}_3$  durch Schmelzflu elektrolyse», *Zeit. Fr. Anorganische Und Allgemeine Chem.*, V. 558, № 1, 137–141 pp., 1988, [doi:10.1002/zaac.19885580113](https://doi.org/10.1002/zaac.19885580113)

[118]. R. D. Johnson, C. C. Tang, I. R. Evans, «X-ray diffraction study of the temperature-induced structural phase transitions in  $\text{SmVO}_3$ », *Phys. Rev. B*, V. 85, № 22, 224102-7 pp., 2012, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.224102>

[119]. P.F. Henry, M. T. Weller, C. C. Wilson, «Variable Temperature Powder Neutron Diffraction Study of  $\text{SmNiO}_3$  through Its M-I Transition Using a Combination of Samarium and Nickel Isotopic Substitution», *Chem. of Mat.*, V. 14, № 10, 4104-4110 pp., 2002, <https://doi.org/10.1021/cm021192v>

[120]. J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre, «Neutron-diffraction study of  $\text{RNiO}_3$  ( $R=\text{La,Pr,Nd,Sm}$ ): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition», *Phys. Rev. B*, V. 46, № 8, 4414-4425 pp., 1992, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.4414>

[121]. G. R. Blake, T. T. M. Palstra, Y. Ren, A. A. Nugroho, A. A. Menovsky, «Neutron diffraction, x-ray diffraction, and specific heat studies of orbital ordering in  $\text{YVO}_3$ », *Phys. Rev. B*, V. 65, №17, 174112-9 pp., 2002, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.174112>

[122]. Q. Wang, K. Itaka, H. Minami, H. Kawaji, H. Koinuma, «Combinatorial pulsed laser deposition and thermoelectricity of  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{VO}_3$  composition-spread films», *Sci. and Tech. of Adv. Mat.*, V.5, № 5-6, 543–547 pp., 2004, <https://doi.org/10.1016/j.stam.2004.03.003>

- [123]. K. Maiti, N. Y. Vasanthacharya, D. D. Sarma, «Doping dependence of transport and magnetic properties in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ », *J. Phys.: Condens. Matter*, V. 9, 7507-7514 pp., 1997, DOI 10.1088/0953-8984/9/35/024
- [124]. T. Palanisamy, J. Gopalakrishnan, M. V. C. Sastri, «Studies on Some Ternary Oxides of  $\text{AVO}_3$  Composition», *ZAAC*, V. 415, 275-284 pp., 1975, <https://doi.org/10.1002/zaac.19754150312>
- [125]. J. Fujioka, S. Miyasaka, Y. Tokura, «Orbital disordering and the metal-insulator transition with hole doping in perovskite-type vanadium oxides», *Phys. Rev. B*, V. 72, № 2, 024460-5 pp., 2005, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.024460>
- [126]. Г. В. Базуїв, Г. П. Швейкін, «Електричні властивості ортованадитів  $\text{P3E}$ », *ВНЦ АН*, 21-29 сс., 1980
- [127]. N.Yu. Kirikova, J.C. Krupa, V.N. Makhov, C. Severac, «XPS studies of the energy band structure of three  $\text{Y}^{3+}$ -based fluoride compounds», *J. of Elec. Spectr. and Related Phenom.*, V. 122, № 1, 85-89 pp., 2002, [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00344-9](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00344-9)
- [128]. K. M. Cole, D. W. Kirk, S. J. Thorpe, «Surface  $\text{Y}_2\text{O}_3$  layer formed on air exposed Y powder characterized by XPS», *Surface Science Spectra*, V. 27, № 2, 024010-11 pp., 2020, <https://doi.org/10.1116/6.0000475>
- [129]. J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.A. Hidalgo, «Hole and Electron Doping of  $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}$ )», *J. of Solid State Chem.*, V. 116, № 1, 146-156 pp., 1995, <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1196>
- [130]. J. L. Garcia-Munoz, M. Suaaidi, M. J. Martinez-Lope, J. A. Alonso, «Influence of carrier injection on the metal-insulator transition in electron- and hole-doped  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$  perovskites», *Phys. Rev. B*, V. 52, № 18, 13563-13569 pp., 1995, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.13563>
- [131]. P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa, «Room temperature Mott metal-insulator transition and its systematic control in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  thin films», *Appl. Phys. Lett.*, V. 97, № 3, 032114-3 pp., 2010, <https://doi.org/10.1063/1.3467199>
- [132]. W. Wang, B. Lin, Yi Cao, Y. Sun, X. Zhang, H. Yang, «High-performance  $\text{Gd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{NiO}_3$  porous nanofibers prepared by electrospinning for symmetric and asymmetric supercapacitors», *J. of Phys. & Chem. of Solids*, V. 140, 109361-10 pp., 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109361>