

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. КУРДЮМОВА**

МЕЛЬНИК МАКСИМ ПЕТРОВИЧ



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

**ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНИХ ОКСИДІВ
ВАНАДІЮ І НІКЕЛЮ З РІДКОЗЕМЕЛЬНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2025

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у лабораторії спектроскопії твердого тіла Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Уваров Віктор Миколайович
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
завідувач лабораторії спектроскопії твердого тіла

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Боровий Микола Олександрович
Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, професор кафедри загальної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор
Зауличний Ярослав Васильович
Навчально-науковий інститут матеріалознавства та
зварювання ім. Є. О. Патона Національного технічного
університету України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського», професор кафедри
високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

Захист відбудеться «24» червня 2025 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02 Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36.

З дисертаційними матеріалами можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36). Електронні версії матеріалів дисертації розміщено на офіційному вебсайті Інституту:
https://www.imp.kiev.ua/?lang=ukr&a=dissert_sovet&str=dissert_years2 .

Автореферат розіслано «24» травня 2025 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02
д.ф.-м.н, с.н.с.

Т. М. Радченко

ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження

Складні оксиди $LnMeO_3$ зі структурами близькими до класичних перовськітів ABO_3 , де лантаноїд Ln (A) (рідкоземельний елемент або ітрій), а Me (B) – перехідний метал, характеризуються 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. Перовськітоподібні оксиди можуть володіти напівпровідниковими або металевими властивостями, що робить їх потенційно корисними для використання 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. Лантаноїдовмістні 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 кореляційні 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 $Ln4f$ -оболонки. 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 майже не проводилися дотепер, що в цілому не дозволяє зробити остаточний висновок про вичерпну повноту знань їхньої електронної будови. Необхідність одержання цих знань і визначається **актуальністю** 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 напрямами 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;
- 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.

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

Предмет досліджень – вплив атомного складу та просторової структури на електронну будову, магнітні характеристики, а також, природу міжатомних хімічних зв'язків 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 2k. Атестація досліджуваних зразків оксидів проведена за допомогою кількісного рентгенівського та рентгеноструктурного аналізів.

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 ~ -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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** подано загальні властивості досліджуваних сполук та обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи, розкрито наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, наведено основні відомості про зв'язок роботи з науковими програмами та інформацію про апробації результатів даної роботи.

У **першому розділі** даної дисертаційної роботи розглянуто наявні літературні дані щодо будови і властивостей досліджених оксидів та їх аналогів з

загальною формулою $LnMeO_3$ (де Ln - рідкоземельний елемент (РЗЕ) або ітрій, Me – катіони $3d$ -металів), які мають орторомбічну перовськітоподібну структуру. Було проведено аналіз складу сполук, розглянуто їх стабільність використовуючи коефіцієнт толерантності Голдшмідта, а також вплив зовнішніх факторів на їхні властивості. Також в розділі проаналізовано дані щодо досліджень електронної будови сполук, які за атомним складом або структурою близькі до досліджуваних об'єктів в дійсні роботі.

За підсумками аналітичного огляду з'ясовано, що в методичному плані на сьогоднішній день відсутні систематичні дослідження обраних в дисертаційній роботі 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. На основі цього сформульовано мету та визначено задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі** присвяченому методам досліджень електронної структури оксидів, в стислій формі проаналізовано можливості методів рентгеноелектронної спектроскопії та рентгенівської флуоресцентної спектроскопії при вивченні оксидів ванадію і нікелю з рідкоземельними елементами або ітрієм. Акцентовано на перевагах та недоліках даних методів, а також розглянуті основні способи спільного використання цих методів.

В ньому також приведено математичні викладки формалізму зонних розрахунків в наближенні функціоналу електронної густини. В розділі розглянуто можливості зонних розрахунків при вивченні електронної структури кристалів, наведено данні про методи відбору необхідних параметрів для проведення конкретних розрахунків.

Беручи до уваги особливості і переваги обговорених методик розроблено комплексний метод для дослідження електронної будови розглянутих оксидів, що 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) та з урахуванням кореляцій $Ln4f$ - і $Me3d$ -електронів, що був реалізований в програмному пакеті Wien2k [1, 2]. Усі наведені в дисертаційній роботі зонні розрахунки виконані в спин-поляризованому варіанті.

У **третьому розділі** розглянуто електронну структуру ванадитів з загальною формулою $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$). В розділі детально проаналізовано експериментальні і розрахункові дані з будови валентних і вакантних електронних станів, детально розглянуто дисперсійні залежності $E(\mathbf{k})$ та зону в околі рівня Фермі, зарядові та магнітні характеристики досліджуваних оксидів в залежності від заміни рідкоземельного елементу.

На рис. 1 зображено в єдиній енергетичній шкалі співставленні по основним характерним максимумам рентгеноелектронні спектри та розрахункові данні повної електронної густини оксидів LaVO_3 , NdVO_3 . Схожі характеристики було також отримано і для інших досліджуваних оксидів ряду сполук LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Y}$). Співпадіння розрахункових з експериментальними результатами дозволяє зробити висновок про те, що, по-перше, розроблена в даній роботі методика розрахунків електронної структури ванадиту виявилась вірною та, по-друге, вказана співвідповідність дозволяє коректно проінтерпретувати експериментально отримані спектри.

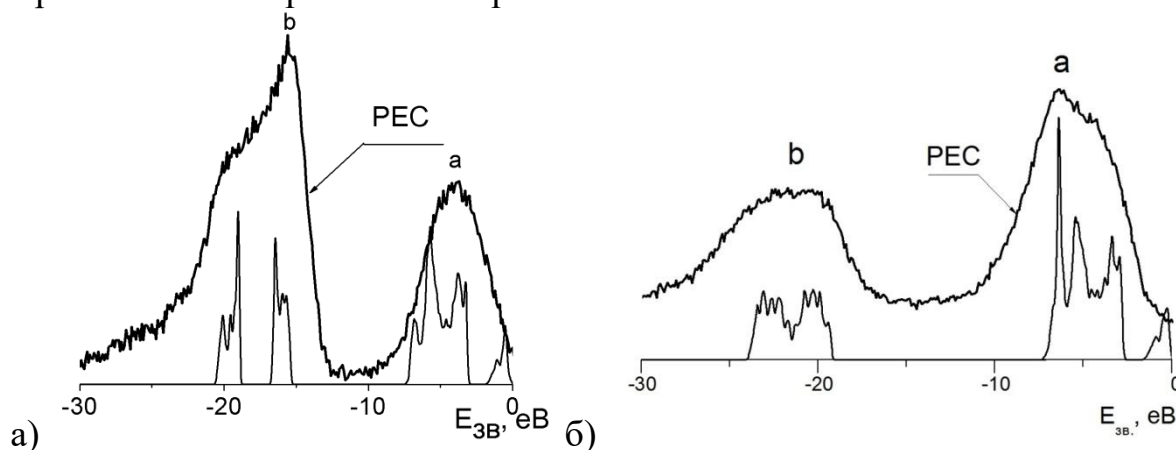


Рис. 1. Рентгеноелектронний спектр (PEC) оксидів LaVO_3 (а), NdVO_3 (б) та повні густини їх валентних електронів (тонкі лінії). Тут і далі на осі абсцис відкладені значення енергій зв'язку ($E_{\text{зв.}}$) електронів.

На експериментальних спектрах виділено дві яркі особливості а і б. Перша з них по шкалі енергій зв'язку електронів простягається на «глибину» порядку до -10 eV, тоді як інша знаходиться в околі енергій $-13.2 \div -25.0$ eV.

На рис. 2 та 3, як приклад одного з представників досліджуваного ряду LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$) сполук розглянутих в даній дисертації, наведено більш детальну, розгорнуту, картину отриману завдяки розрахунковим даним розподілу енергетичної густини. На рисунках представлено повні електронні густини атомів в сполуці NdVO_3 , а також повні та парціальні електронні густини окремих атомів оксиду.

Як і у випадку PEC (Рис. 1) в розрахункових даних можливо виділити дві енергетичні зони відокремлені між собою. Зона глибоких енергетичних станів, що знаходиться в околі енергій $E = -16,0 \div -21,0$ eV є результатом гібридизованих електронних станів атомів неодиму ($\text{Nd}p$ -) та кисню (Os - оболонки, рис. 3). Генетично вони пов'язані з квазіостівними $\text{Nd}5p_{3/2}$, $5p_{1/2}$ і $\text{O}2s$ - електронами. Ці факти, характерного енергетичного розподілу гібридизованих станів ванадиту, а також дані, що отримані для інших сполук в даній дисертаційній роботі, свідчать про те, що квазіостівні стани приймають участь в утворенні хімічних зв'язків в ряді LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$) досліджуваних оксидів.

Що стосується отриманих даних приферміївської області енергій розподілу валентних станів, які належать діапазону $E = 0,0 \div -8,0$ eV, то в ній, як у

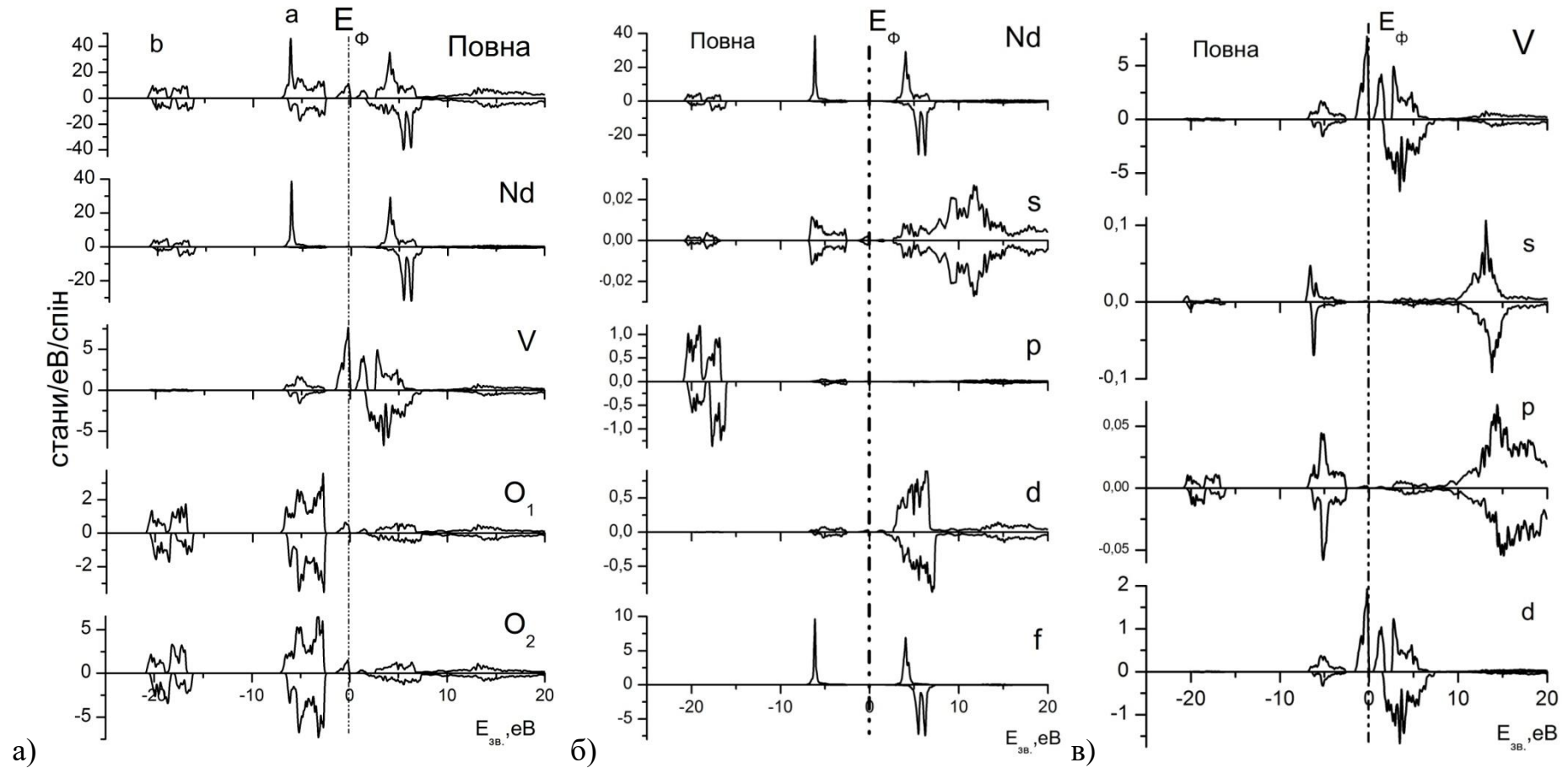


Рис. 2. Повні (а) електронні густини атомів в оксиді NdVO₃ і повні та парціальні електронні густини атомів неодиму (б) і ванадію (в). Тут і далі в аналогічних рисунках для електронних спінів, орієнтованих «вгору» густини приймають додатні значення, а спін «вниз» – від’ємні значення по осі ординат відповідно. Нуль шкали енергій відповідає розрахованому положенню рівня Фермі. Тут і далі в аналогічних рисунках по осі абсцис відкладені значення енергій ($E_{эв.}$) електронів, а на осі ординат – стани/еВ/спін.

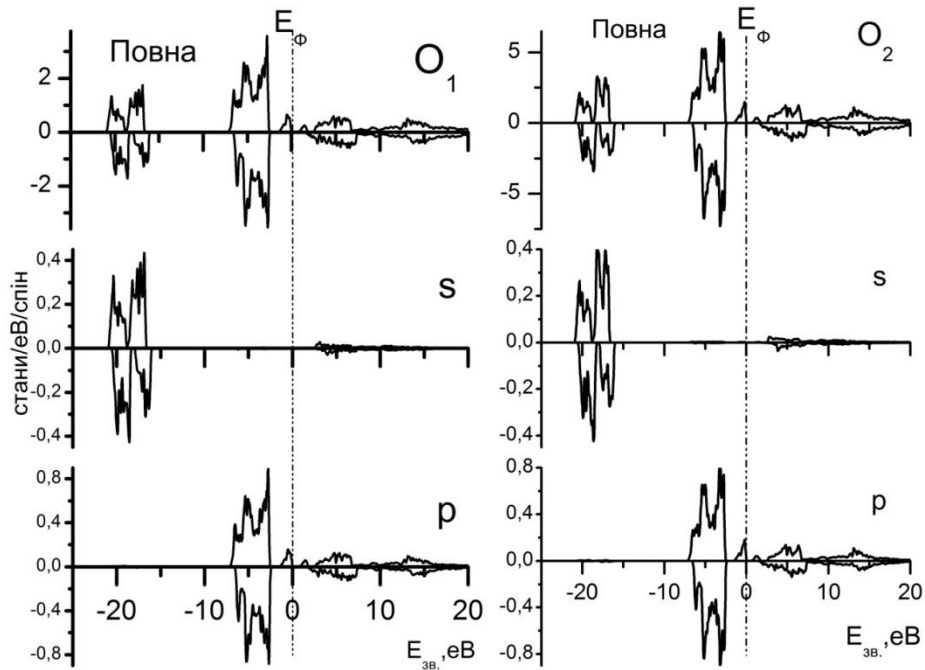


Рис. 3. Повні і парціальні електронні густини атомів кисню першого (O_1) та другого (O_2) роду в оксиді $NdVO_3$.

випадку оксиду $NdVO_3$, присутній ярко виражений одиничний, безструктурний пік в околі енергій $-6,2$ eV, що відповідає $4f$ -станам атома неодиму. Схожа картина ярих піків $4f$ -станів спостерігається і для сполук із самарієм та гадолінієм, проте значення енергій відрізняються відповідно: $E = -6,1$ ($SmVO_3$) eV і $E = -8,3$ eV ($GdVO_3$).

Доволі малі значення парціальних густин в області енергій біля рівня Фермі (зона *a* на рис. 2, 3) для атомів РЗЕ в сполуках $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$), не враховуючи безструктурних ярих піків $4f$ - електронів в розглянутій області, свідчать про переважно іонний характер зв'язку атомів РЗЕ з атомами оточення. Відносна слабкість таких взаємодій дозволило зробити висновок, що при утворенні твердих розчинів, наприклад [3], в системі досліджуваних ванадитів атоми заміщення повинні «сідати» в позиції атомів РЗЕ. Для всього ряду сполук $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$) найбільші вклади у вказану область валентних станів привносять стани атомів ванадію та кисню. При цьому, на прикладі сполуки з неодимом, з обговорюваних рисунків слідує саме їх гібридизований характер. Ця гібридизація станів властива для всього ряду досліджених сполук та вказує на те, що основна пов'язуюча ковалентна взаємодія оксидів $LnVO_3$ в даній області енергій відбувається завдяки $V3d$ - та $O_{1,2}2p$ - електронам.

З отриманих та наведених в дисертаційній роботі даних слідує, що області валентних і вакантних станів відділені одна від одної забороненими енергетичними щілинами, які відрізняються за величиною у випадках різної спінової орієнтації енергетичних станів та залежать від присутніх атомів РЗЕ. В більш наглядній формі це підтверджується характером залежностей $E(k)$ для досліджуваного ряду сполук $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$), які приведені на рисунку 4. З обговорюваних даних в дисертаційній роботі та наведених

дисперсійних залежностей $E(\mathbf{k})$ зроблено висновок, що розглянуті сполуки є ізоляторами. Також помітно з рис. 4 та 5, що структура, яка відповідає спіновим станам вгору має значно меншу ширину забороненої щілини ніж у випадку електронних станів зі спіном вниз.

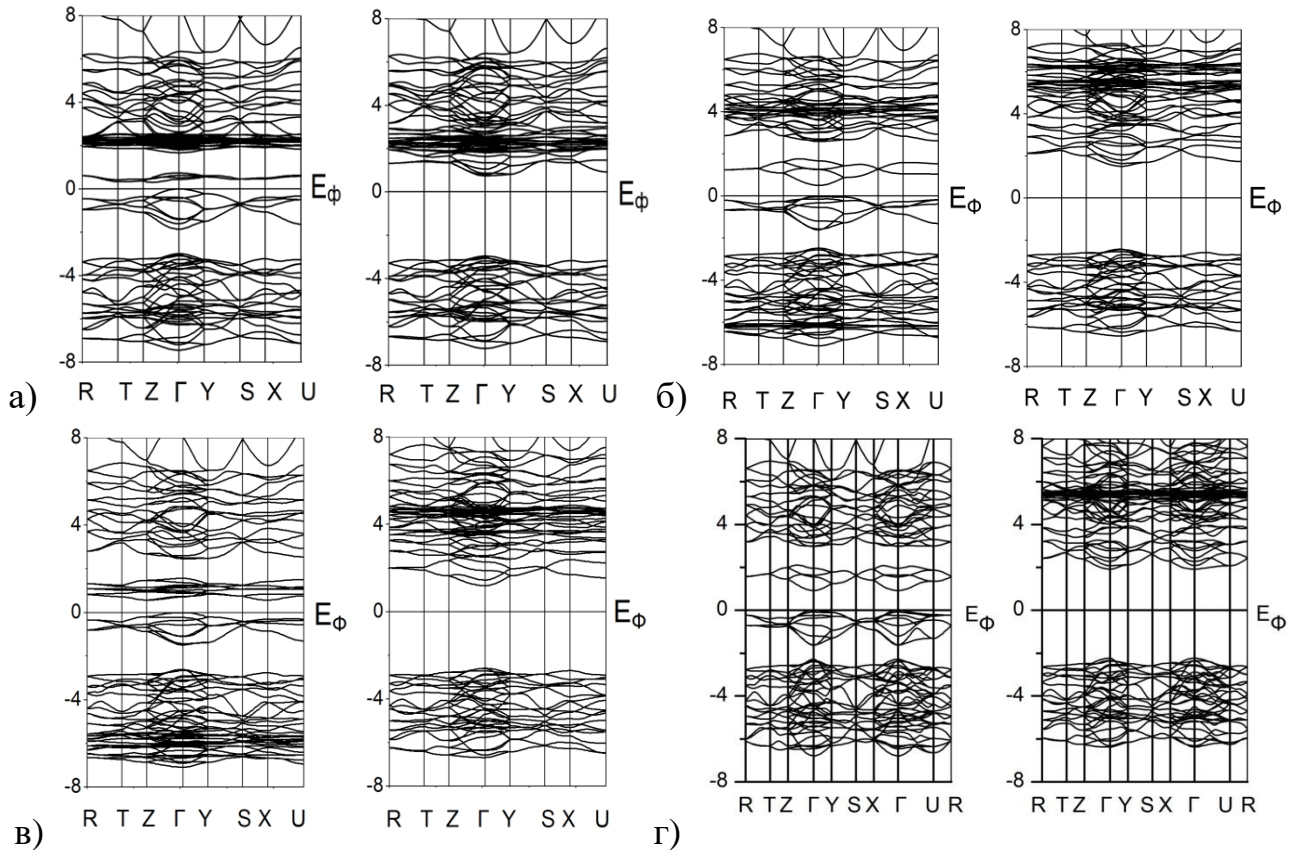


Рис. 4. Дисперсійні залежності $E(\mathbf{k})$ вздовж прямих, які з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена в сполуках $LnVO_3$ ($Ln = La(a), Nd(б), Sm(в), Gd(г)$). Попарно: зліва представлені стани зі спіном вгору, а справа зі спіном вниз, E_F – положення рівня Фермі.

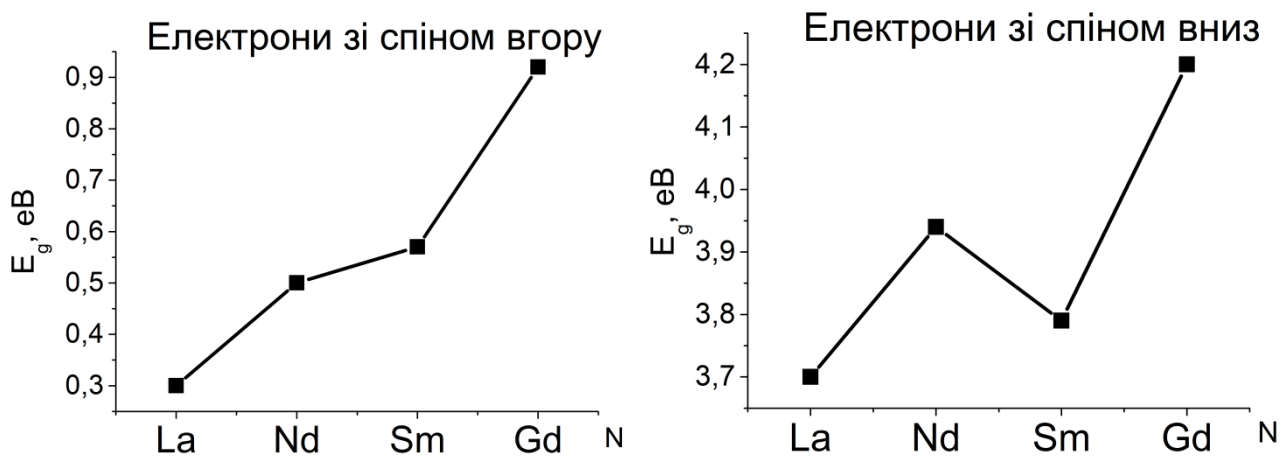


Рис 5. Вплив порядкового номеру рідкоземельного елементу (N) на значення енергій (eV) заборонених щілин (E_g) в сполуках $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$). Тут і далі в аналогічних рисунках по осі абсцис відкладені лантаноїди досліджуваних сполук в залежності від росту їх порядкового номеру елементу (N).

Важливо зазначити, що ряд досліджуваних лантановмісних сполук $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$) володіє як схожими характеристиками, так і в деяких випадках існують відмінності. Зокрема з даних отриманих про ширину забороненої зони в околі рівня Фермі зроблено висновок, що з ростом порядкового номера РЗЕ відбувається якісне збільшення забороненої щільності. З результатів досліджень приведених на рисунку 5 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 елементу. 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.

Отримані дані розподілу окремих орбіталей при формуванні заборонених енергетичних зон в околі енергії рівня Фермі свідчить про неоднорідний вклад електронних густин окремих гармонік атомів оточення. В картині розподілу переважна кількість густин належить електронам $V3d$ - і $O2p$ - гармонік. Заборонена зона у випадку станів зі спіном вгору має переважно $d-d$ характер в формуванні якої беруть участь d -електрони атомів ванадію, як у випадку валентних так і вакантних станів відповідно. Тоді, як у формуванні більшої щільності для станів зі спіном вниз беруть участь p -електрони атомів кисню в області валентних станів та d -електронні густини атомів ванадію в області вакантних станів. Дана тенденція зберігається для усього ряду досліджених сполук $LnVO_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y$).

Таблиця 1 Магнітні моменти (M - в магнетонах Бора – μ_B) в атомних МТ-сферах, в міжсферній області (M_{mc}) і комірці ($M_{ком}$) в ряді оксидів $LnVO_3$ ($Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$). Значення магнітних моментів M_{mc} і $M_{ком}$ розраховані на формульну одиницю оксидів.

Сполука	Ln	V	O ₁	O ₂	M_{mc}	$M_{ком}$
YVO ₃	0,011	1,636	0,012	0,021	0,300	2,000
LaVO ₃	0,0326	1,5944	0,0263	0,004	0,3388	2,000
NdVO ₃	2,981	1,624	0,004	0,009	0,3733	5,000
SmVO ₃	5,009	1,625	-0,011	-0,004	0,3938	7,000
GdVO ₃	6,984	1,639	-0,004	0,004	0,3733	9,000

Що стосується результатів отриманих по зарядовим станам та магнітним моментам ванадитів то картина розподілу виявилась неоднорідною. Так, дані наведені в таблиці 1 свідчать про неоднорідність внесків магнітних моментів окремих атомів в загальний магнітний момент комірки. Магнітні моменти на атомах ванадію та кисню (першого та другого роду) виявились практично не змінними, порядку кількох сотих знаку після коми, вздовж всього ряду досліджуваних сполук. Основний вклад в магнітні моменти комірки, як видно на рисунку 6 та 7, привносять високо поляризовані $4f$ -стани атомів РЗЕ, а у випадку ванадію – його поляризовані $3d$ -електрони, менший внесок – міжсферна область.

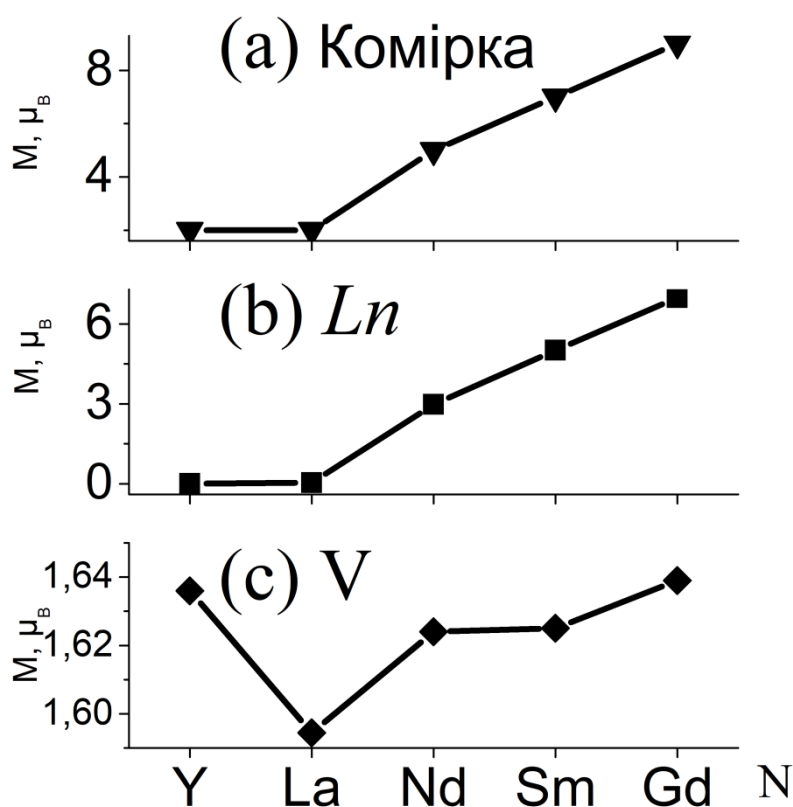


Рис. 6. Значення магнітного моменту (M) в магнетонах Бора (μ_B) в комірці (a), на атомах лантаноїду (b) і ванадію (c) в залежності від росту порядкового номеру елементу (N) в оксидах $LnVO_3$ ($Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$).

Окрім цього, дані, щодо картин зарядових станів електронів, показані на рисунку 7 також вказують на той факт, що додатковий заряд електронів знаходиться на p -рівні, та в меншій мірі s - рівні атомів РЗЕ, а у випадку атомів ванадію s - і p - рівнів, проте їх заселеність приблизно однакова для спінів вгору та вниз, що і дає майже нульові вклади в значення магнітних моментів на атомах від цих гармонік. Майже нульові значення магнітного моменту на кисні обумовлено слабо поляризованими станами окремих його орбіталей.

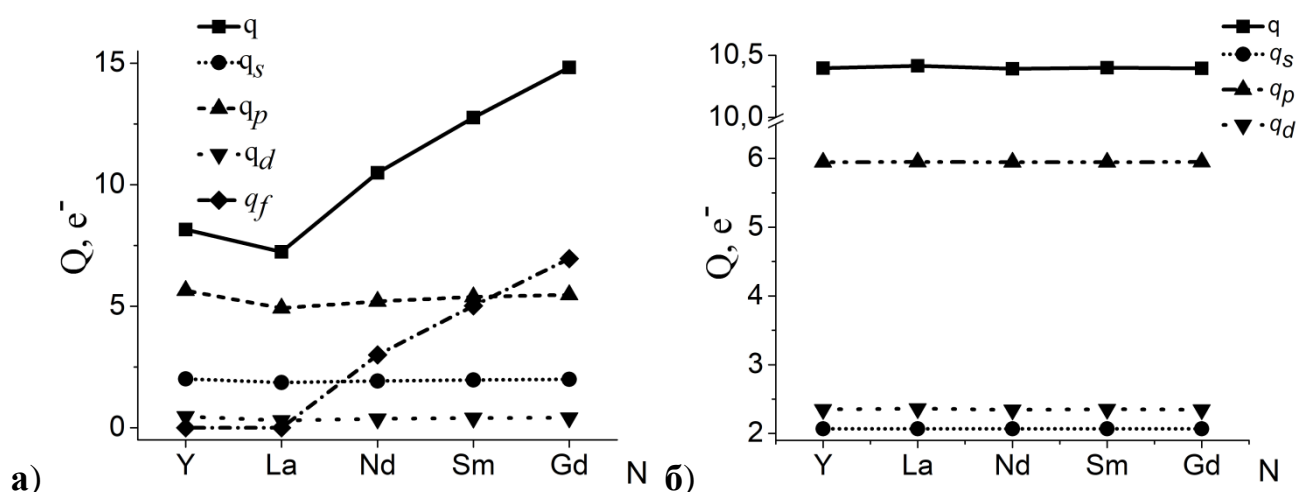


Рис. 7. Значення загального заряду (q), а також окремих парціальних зарядів: (q_s , q_p , q_d , q_f) на атомах лантаноїду (а) та (q_s , q_p , q_d) зарядів на атомах ванадію (б) в оксидах $LnVO_3$ ($Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd$). По осі абсцис відкладені ітрій і лантаноїди досліджених сполук в залежності від росту їх порядкового номеру елементу (N). По осі ординат (Q) відкладені повні значення електронів (e^-) для окремих підсистем зі спіном вгору і вниз.

В четвертому розділі дисертаційної роботи за аналогією з попереднім третім розділом обговорюються лантаноїдовмісні оксиди, але вже з присутнім в їхньому складі елементом кінця перехідної групи, а саме – нікелем, який замінює атом ванадію. Отримані дані свідчать про деякі відмінності як експериментального так і теоретичного плану в порівнянні з попередньо розглянутими сполуками ванадитів. В даному розділі за аналогією сполук з ванадієм обговорювалась форма і енергетичні особливості рентгеноелектронних спектрів нікелатів. Що ж стосується самих зонних розрахунків, то вони в повній мірі «розкрили» всі доступні деталі електронної будови досліджених оксидів $LnNiO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$). При цьому головну увагу було приділено будові валентних зон і зони провідності, зарядовим, спіновим і магнітним характеристикам оксидів.

Як і у випадку сполук з ванадієм електронну структуру оксидів з нікелем $LnNiO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$) було умовно розділено на дві складові (рис. 8): зону a з яскравим піком та структуру, що відповідає квазіостівним електронним станам в околі точки b . Приведені на обговорюваному рисунку 8 результати свідчать про хорошу відповідність даних експерименту (РЕС) та розрахунків повної густини валентних станів досліджуваних нікелатів. Дійсно, видно, що всі характерні особливості в експериментально отриманому спектрі добре відтворюються структурними особливостями в повній густині валентних станів оксидів. Без сумнівів, це вказує про хорошу якість та достовірність проведених розрахунків електронної будови.

З отриманих розрахункових даних електронних густин, на прикладі оксиду неодиму з нікелем (рис. 9), з'ясовано, що найяскравіший пік в області електронних станів зони a з енергією рівній $E = -4,6$ eV відповідає локалізованим станам атомів неодиму, а у випадках інших розглянутих в даній дисертації сполук досліджуваного ряду оксидів значення енергій виявились відповідно $E = -6$ eV

(Sm) і -8,5 eV (Gd). 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 (~ -20 eV), є результатом гібридизації електронних станів атомів РЗЕ та кисню.

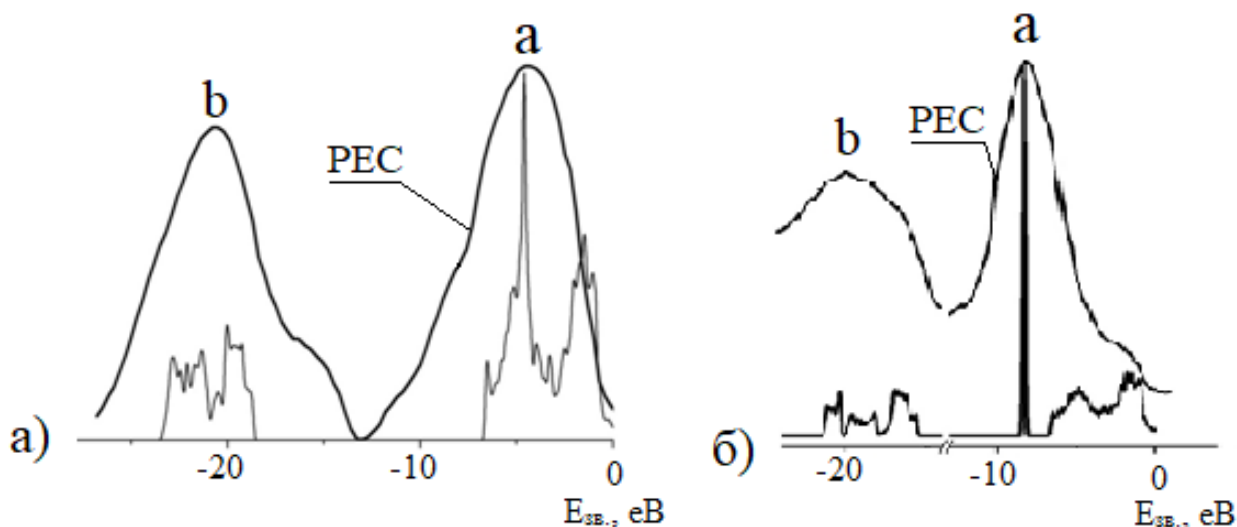


Рис. 8 Рентгеноелектронні спектри (РЕС) (товсті лінії) оксидів NdNiO₃ (а) і GdNiO₃ (б) та криві їх повних електронних густин (тонкі лінії).

Детальний кількісний аналіз внесків нелокалізованих станів атомів РЗЕ в відокремлених областях енергій *a*, виявив, що внески електронних станів лантаноїдів в даній області надзвичайно малі. Цей факт свідчить про послаблення ковалентних зв'язків атомів РЗЕ з іншими атомами оточення, і, як наслідок – можливість пріоритетного заміщення атомів РЗЕ на інші атоми [4, 5] і утворення на основі досліджуваного ряду сполук $LnNiO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$) твердих розчинів заміщення.

Дані про утворення зон *a*, *b*, які отримані в дисертаційній роботі, вказують на неоднорідний розподіл електронної густини окремих атомів в області валентної смуги. З'ясовано, що компонента *b*, присутня як в рентгеноелектронних спектрах оксидів з нікелем (рис. 9), так і в повних електронних густинах, відповідає гібридизованим Lnp - і Os - станам. Генетично вони пов'язані з квазііостівними $Ln5p_{3/2}$, $5p_{1/2}$ і $O2s$ - електронами. В цих же енергетичних областях присутні валентні стани атомів нікелю з їх надзвичайно малими вагами. Складна структура вказаних станів свідчить про їх гібридизацію та вказує на утворення внутрішніх молекулярних орбіталей, які забезпечують міжатомні хімічні зв'язки між атомами рідкоземельних елементів і киснем в сполуках дослідженого ряду оксидів $LnNiO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$).

З отриманих даних в дисертаційній роботі, ярий пік в компоненті *a* пов'язаний з $Ln4f$ - електронами. У випадку даних на рис. 9 цей пік генетично пов'язаний з Nd4f- електронами. Відсутність будь-яких помітних розщеплень в структурі і гібридизованих станів інших атомів в цій енергетичній області свідчить про локалізований характер $Ln4f$ - електронів, та, як і у випадку сполук ванадитів, вказує на присутній іонний характер зв'язків в даній області атомів РЗЕ з атомами оточення.

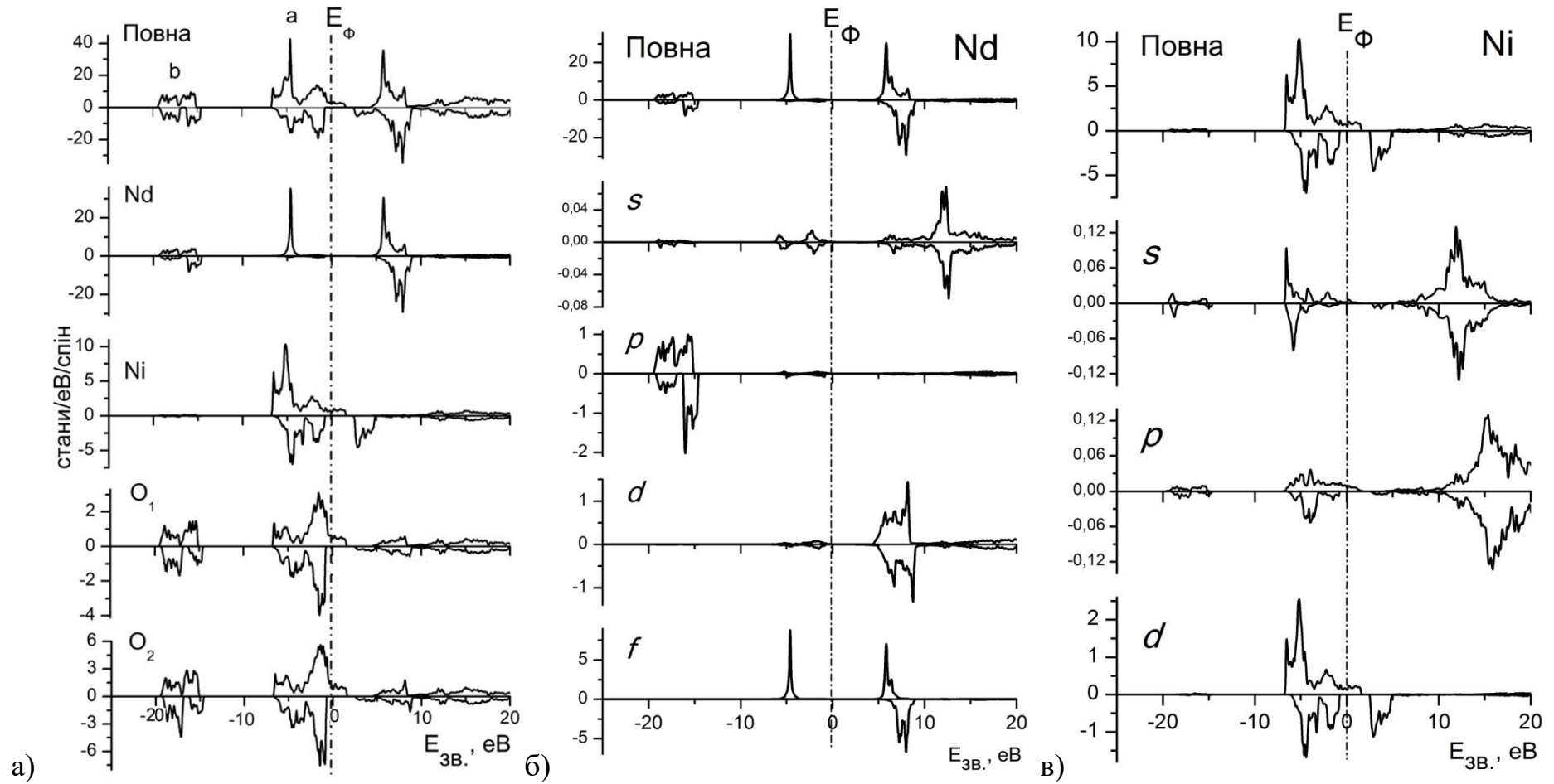


Рис. 9 Повні (а) електронні густина атомів в оксиді NdNiO_3 і повні та парціальні (б, в) електронні густини атомів неодиму і нікелю.

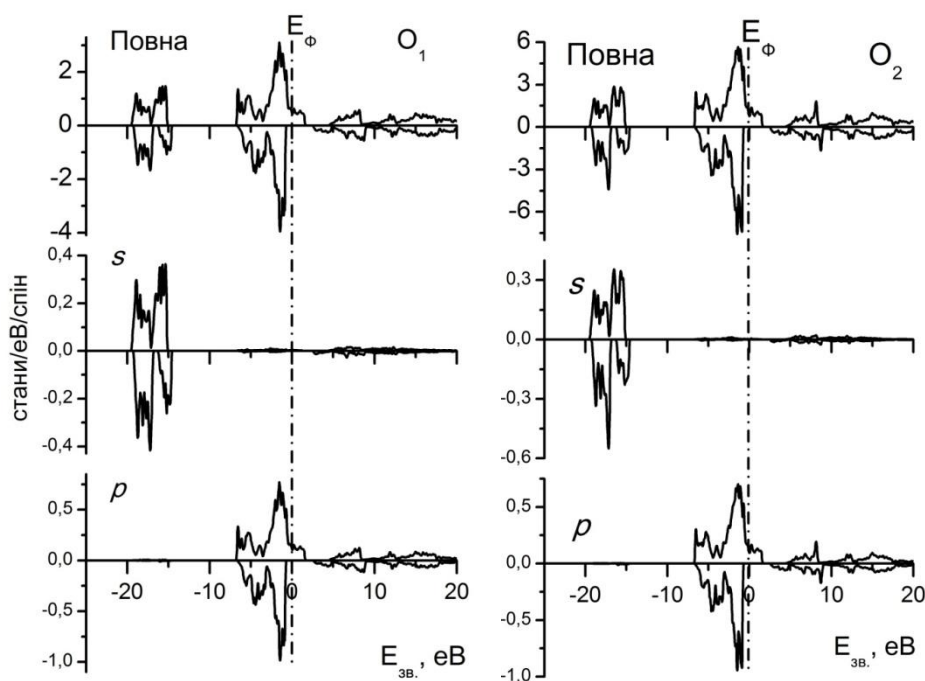


Рис. 10 Повні і парціальні електронні густини атомів кисню першого (O_1) та другого (O_2) роду в оксиді $NdNiO_3$.

При детальному розгляді з'ясовано, що складна розщеплена структура в області енергій $E \approx 0,0 \div -7,0$ відображає ковалентні хімічні зв'язки атомів нікелю з атомами кисню, здійснювані, як в даному приведенному на рис. 9 та 10 випадку, переважно $Ni3d$ - і $O2p$ - електронами. Подібна тенденція зберігається для всього досліджуваного ряду нікелатів. Що стосується зони провідності, то її парціальний склад визначається, головним чином, $Ln4f$ - станами, а також Lnd - станами, які генетично пов'язаними з мало заселеною $5d$ - оболонкою атомів РЗЕ. Від атомів нікелю у формуванні смуги провідності беруть участь s -, p -, d - електрони, генетично приналежні до атомних $4s$ -, $4p$ - і $3d$ - станів металу. Варто вказати також на присутність в обговорюваній структурі вакантних p - станів атомів кисню з їх малими вагами.

На відміну від досліджуваного ряду сполук з ванадієм сполуки з нікелем представлені у вигляді так званого напівметалу (half-metal), оскільки електрони зі спіном вгору мають помітну густину безпосередньо на рівні Фермі, в той саме час, як густина електронів зі спіном вниз на цьому рівні відсутня. Цікавим є те, що досліджувані сполуки нікелату мають сто відсоткову поляризацію Ферміївських електронів, що відкриває можливості використання даних сполук в приладах спинтроники. Що стосується отриманих даних про щілину в околі рівня Фермі, яка присутня в енергетичному спектрі електронів зі спіном вниз, то фактично вона має p - d характер, і в її утворенні беруть участь переважно валентні p - стани обох типів атомів кисню, а також вакантні d - орбіталі атомів нікелю. Інші вклади мають менший вплив.

Неоднорідну структуру в околі зони провідності підтвердили також дані дисперсійної залежності $E(\mathbf{k})$ вздовж прямих, що з'єднують точки високої симетрії в оберненому просторі зони Бріллюена, 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) в околі рівня Фермі. Зокрема виявлено що вздовж всього ряду досліджуваних сполук з нікелатом змінюється характер щілини для станів зі спіном вниз, так у випадку оксиду NdNiO_3 щілина має прямий характер та знаходиться в між точками $\Gamma \rightarrow \Gamma$ в оберненому просторі зони Бріллюена, тоді як у випадку інших сполук вона є не прямою та знаходиться між точками Z (валентних станів) $\rightarrow U$ (вакантних станів) для оксиду SmNiO_3 , та між $S-X$ (валентних станів) $\rightarrow U$ (вакантних станів) для оксиду GdNiO_3 відповідно.

Значення ширини забороненої щілини для електронних станів зі спіном вниз від рості порядкового номеру лантанію в досліджуваному ряду нікелатів приведені на рис. 11.

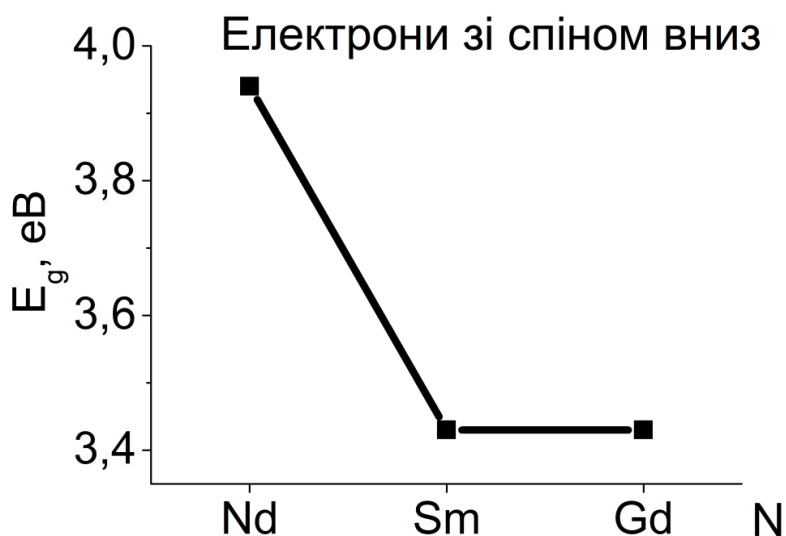


Рис 11 Вплив порядкового номеру лантанію (N) на значення (еВ) забороненої щілини (E_g) для електронних станів зі спіном вниз в оксидах LnNiO_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$).

Отримані дані вказують на неоднорідність вкладів окремих атомів в ряді сполук LnNiO_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), як окремих їхніх гармонік, так і в цілому значень при формуванні зарядових та магнітних характеристик. Отримані дані про розподіл магнітних моментів в самій коміріці та окремих атомів оточення наведені в таблиці 2. Так, наприклад магнітні моменти на атомах нікелю та кисню (першого та другого роду) виявились практично не змінними, як і у випадку сполук з ванадієм, різниця порядку кількох сотих знаку після коми, для всього досліджуваного ряду сполук LnNiO_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Основний вклад в магнітний момент комірок привносять високо поляризовані $4f$ -стани атомів РЗЕ, а у випадку нікелю – його $3d$ -електрони, як показано на рис. 13. Окрім вкладів згаданих вище гармонік на атомах РЗЕ та нікелю зазначимо, що в картині зарядових станів електронів, показаних на рисунку 13 значний заряд електронів також присутній на p -рівні, та в меншій мірі s - рівні атомів РЗЕ, а у випадку атомів нікелю s - і p - рівнів, проте зауважимо, що вони заселені приблизно однаково для спіну вгору і вниз та дають практично нульові вклади в магнітні моменти самих атомів відповідно. Також, майже нульові значення магнітного моменту на кисні обумовлено слабо поляризованими станами окремих його

орбіталей та майже нульовий внесок міжсферної області в загальний магнітний момент комірки.

Таблиця 2 Магнітні моменти (M - в магнетонах Бора – μ_B) в атомних МТ-сферах, в міжсферній області (M_{MC}) і комірці (M_{KOM}) в ряді оксидів $LnNiO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$). Значення магнітних моментів M_{MC} і M_{KOM} розраховані на формульну одиницю оксидів.

Сполука	Ln	V	O ₁	O ₂	M_{MC}	M_{KOM}
NdNiO ₃	2,973	1,316	-0,113	-0,116	0,058	4,000
SmNiO ₃	4,984	1,313	-0,124	-0,121	0,067	6,000
GdNiO ₃	6,992	1,315	-0,126	-0,123	0,066	8,000

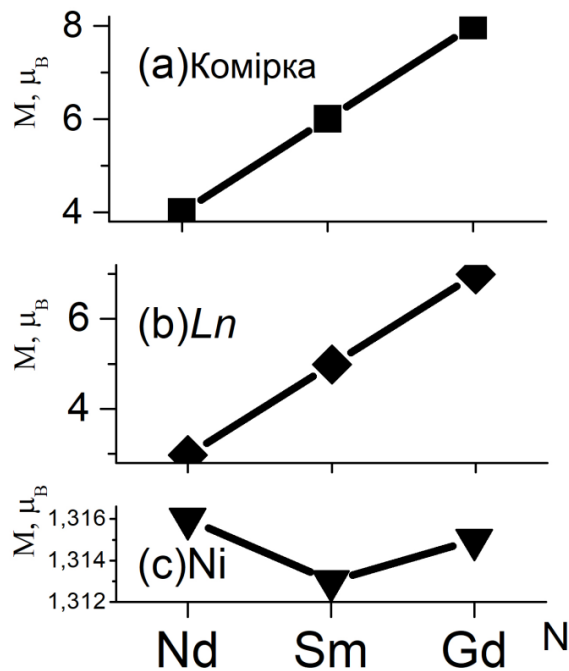


Рис. 12. Значення магнітного моменту (M) в магнетонах Бора (μ_B) в комірці (a), на атомах лантанію (b) та нікелю (c) в залежності від росту порядкового номеру лантанію (N) в оксидах $LnNiO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$).

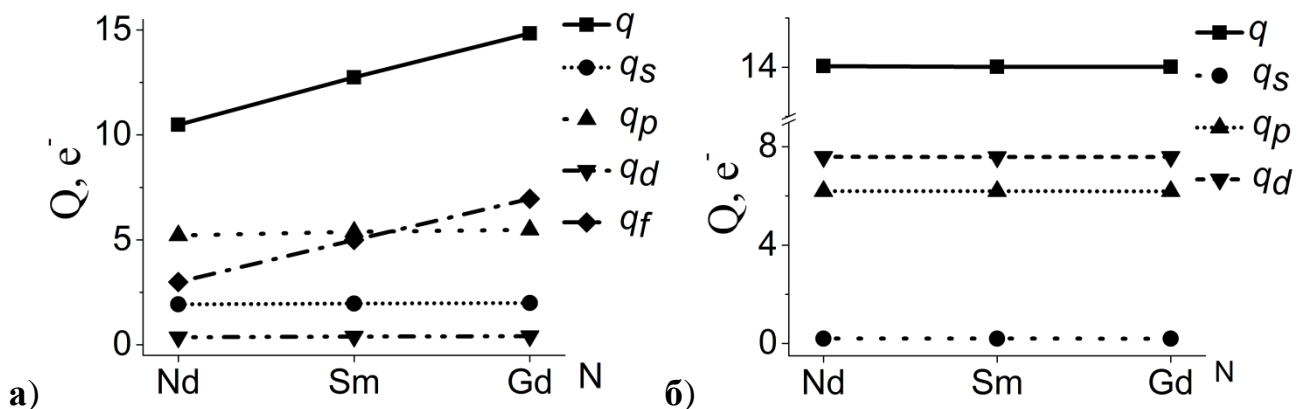


Рис. 13. Значення загального заряду (q), а також окремих парціальних зарядів: (q_s, q_p, q_d, q_f) на атомах лантанію (a), та (q_s, q_p, q_d) зарядів на атомах

нікелю (6) в оксидах $LnNiO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$). По осі абсцис відкладені лантаноїди досліджених 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.

Окремий підрозділ дисертаційної роботи присвячений порівнянню кількісних характеристик заміни в досліджуваних сполуках атомів ванадію на нікель. Однією з цих характеристик виявились різні значення забороненої щільності в околі рівня Фермі для систем електронів зі спіном вниз, як показано на рис. 14. 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 щільність у випадку нікелатів, тоді як для ванадитів відмічений перехід супроводжується різким ростом значень її ширини.

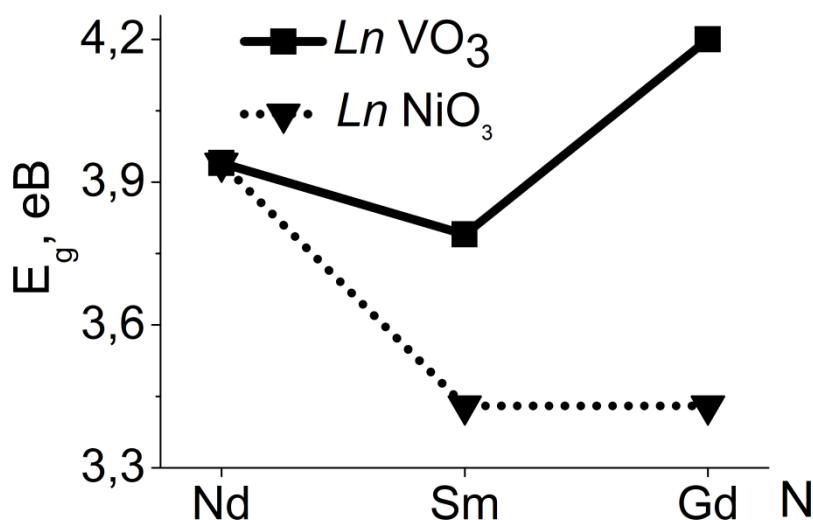


Рис. 14 Ширина забороненої щільності (E_g) електронних станів зі спіном вниз для серії оксидів $LnMeO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$; $Me = V, Ni$).

Іншою важливою відмінністю між сполуками ванадитів та нікелатів можна вважати різний вклад магнітного моменту на атомах $3d$ -металу в загальний магнітний момент комірки (рис. 15). Проте, з отриманих даних про магнітний момент комірки ванадитів та нікелатів, представлених на рис. 15, 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 при детальному розгляді окремо взятих сполук, 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. 15 визначається головним чином лінійністю залежностей магнітних моментів на атомах лантаноїду (рис. 6 та 12).

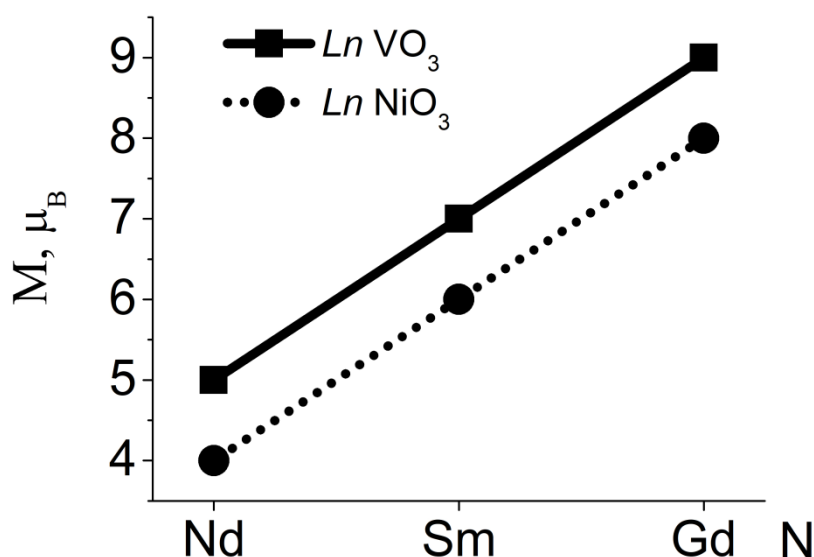


Рис. 15 Загальний магнітний момент (M) комірки досліджуваних оксидів $LnMeO_3$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$; $Me = V, Ni$).

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 ~ -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 ~ -20 еВ, і сформовано гібридизованими станами, що переважно відображають хімічні зв'язки квазііостівних $5p_{3/2, 1/2}$ -, $4p_{3/2, 1/2}$ - 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 спіноюю 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 спіноюю 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 лантаноїду 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 лантаноїдів і кисню.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. 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. – 2020 – 152, 074101-30 pp., <https://doi.org/10.1063/1.5143061>
2. 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>
3. Q. Wang, K. Itaka, H. Minami, H. Kawaji, H. Koinuma. Combinatorial pulsed laser deposition and thermoelectricity of $(La_{1-x}Ca_x)VO_3$ composition-spread films

- // Sci. and Tech. of Adv. Mat. – 2004 – V.5, № 5-6, 543–547 pp., 2004, <https://doi.org/10.1016/j.stam.2004.03.003>
4. 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 $R_{1-x}A_x\text{NiO}_3$ perovskites // Phys. Rev. B. – 1995 – V. 52, № 18, 13563-13569 pp., <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.13563>
 5. 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. – 2020 – V. 140, 109361-10 pp., <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109361>

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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. – 2011 – т.56, №9, сс. 910-919 (квартиль Q3 за наукометричною базою даних Scopus).
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. – 2013 – т.35, № 2, сс. 279-294 (квартиль Q3 за наукометричною базою даних Scopus).
3. В.М. Уваров, М.П. Мельник, М.В. Уваров, М.В. Немошкаленко, С.А. Недилько. Электронная структура оксидов NdMeO_3 (Me= V, Ni) рентгеноэлектронные спектры и зонные расчёты // Металофізика та новітні технології. – 2013 – т.35, № 6, сс. 725-741 (квартиль Q3 за наукометричною базою даних Scopus).
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. – 2013 – т. 14, №4, сс. 822-830 (квартиль Q3 за наукометричною базою даних Scopus).
5. В.Н. Уваров, М.П. Мельник, Н.В. Уваров, М.В. Немошкаленко. Исследование электронного строения оксидов SmMeO_3 (Me= V, Ni) с помощью рентгеноэлектронных спектров и зонных расчётов // Металофізика та новітні технології. – 2014 – т.36, № 11, сс. 1427-1442 (квартиль Q3 за наукометричною базою даних Scopus).
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. – 2025 – т.47, № 1, сс. 1-7 (квартиль Q3 за наукометричною базою даних Scopus).

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 елемента 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.

Основний внесок в загальний магнітний момент комірок оксидів $LnMeO_3$ і атомів лантанодів привносять його $4f$ ($Ln \neq Y, La$)-стани. Виникнення магнітних моментів на атомах ванадію та нікелю пов'язано з їхніми $3d$ -елекtrонами і обумовлено спіноюю поляризацією відповідних станів. Ріст порядкового номеру рідкоземельного елемента 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 елемента. Зміна магнітного моменту на атомах $3d$ - металу при варіації складу атомів лантаноду 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: ванадити, нікелати, рідкоземельні елементи, електронна структура, рентгеноелектронні спектри, рентгенівська емісійна спектроскопія, хімічні зв'язки, магнітні моменти, зарядові значення, ізолятори, напівметали (half metal).

ABSTRACT

Melnik 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 its 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.

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.

Підписано до друку 28.03.2025. Формат 60x84/16.
Гарн. тип Таймс. Папір офсетний №1.
Друк різнографічний. Ум. друк. арк. 1. Обл.-вид. арк. 1,1.
Тираж 100 прим. Зам. № 0-70

поліграфічна дільниця
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Україна, 03142, м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 36