

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ NdVO_3 : РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ЗОННЫЕ РАСЧЕТЫ В ЛППВ-ПРИБЛИЖЕНИИ

Щербатей А. М.*, Уваров В. Н., Сенкевич А. И.

Институт Металлофизики им. Курдюмова НАН Украины,

бульв. Вернадского 36, Киев, 03680 ГСП Украина

* Факс: 38 (044) 424 25 61, E-mail: alex_sch@imp.kiev.ua

Введение

Сложные оксиды ванадия, содержащие редкоземельные элементы, обладают интересными с научной и практической точек зрения физико-химическими свойствами. Соединения с общей формулой LnVO_3 ($\text{Ln}=\text{La}\dots\text{Lu}$, Y) имеют перовскитоподобную структуру (рис. 1). Они демонстрируют полупроводниковую зависимость электросопротивления со сравнительно небольшими значениями (порядка нескольких десятых электронвольт) энергий активации проводимости, при этом, однако, испытывают фазовый переход полупроводник-металл.

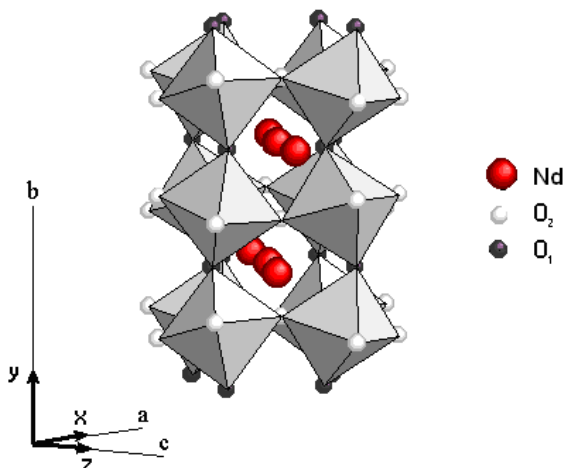


Рис. 1. Фрагмент структуры соединения NdVO_3

Электронная структура этих веществ, несомненно, является ключом к объяснению их физико-химических свойств. Целью настоящей работы является исследование электронного строения представителя упомянутого ряда оксидов – ванадита NdVO_3 . Для решения этой задачи использован комплексный подход, основанный на как рентгеноэлектронных и рентгенофлуоресцентных измерениях с применением теоретического зонного расчета электронного строения ванадита в ЛППВ-приближении.

Результаты и обсуждение

Кристаллическая решетка ванадита NdVO_3 относится к орторомбической сингонии и характеризуется пространственной группой

Pnma (№ 62), ее фрагмент изображен на рис. 1. Постоянные орторомбической ячейки и координаты неэквивалентных атомов в долях соответствующих ребер ячейки, использованные при его построении, имели следующие значения: $a=5.58 \text{ \AA}$, $b=7.762 \text{ \AA}$ и $c=5.461 \text{ \AA}$; Nd (0.552, 0.25, 0.487), V (0.5, 0.0, 0.0), O_1 (0.979, 0.25, 0.585), O_2 (0.796, 0.048, 0.202) [1].

На рисунке 2 приведены рентгеноэлектронный спектр валентных электронов ванадита NdVO_3 и кривые его электронных плотностей, полученные в результате зонного расчета электронной структуры в ЛППВ-приближении [2] с градиентной аппроксимацией электронной плотности (GGA-generalized gradient approximation) в форме [3]. Для расчета полной и частичных плотностей состояний оксида NdVO_3 использован спин-поляризованный вариант LAPW-метода [4], учитывающий спин-орбитальные взаимодействия на всех атомах ванадита NdVO_3 и корреляции Nd4f- и V3d- электронов в формализме LDA+U(AMF) [5].

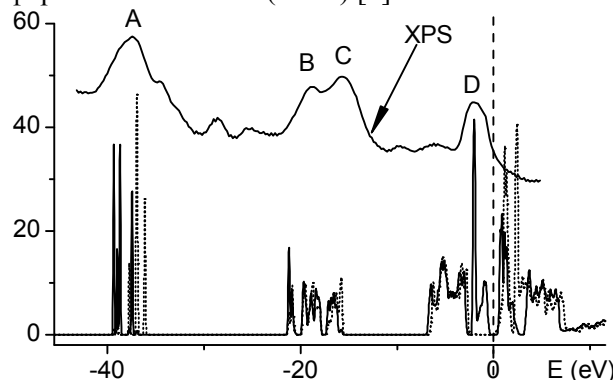


Рис. 2. Рентгеноэлектронный спектр (XPS) и расчетная плотность электронных состояний NdVO_3

Совмещение кривой плотности состояний с экспериментально полученным спектром осуществлено по компоненту А, который соответствует 5s-состояниям неодима. Рентгеноэлектронный спектр при этом оказался смещенным на 3.38 эВ в сторону меньших значений энергий связи электронов.

Пик А (-37.4 эВ) соответствует группе линий в расчетной плотности состояний, расположенных в интервале энергий от -38

до -36 эВ. Сюда входят электронные $5s$ -состояния неодима и $3p$ -состояния ванадия. Два максимума В (-18.8 эВ) и С (-15.7 эВ) обязаны своим существованием гибридованным $Nd5p$ - и $O2s$ -состояниям. Компонент D (-2.0 эВ) рентгеноэлектронного спектра отвечает $4f$ -состояниям неодима. Эти электроны хорошо локализованы и имеют большое сечение ионизации, в отличие от $2p$ -подуровней кислорода, вклад которых в экспериментальную кривую в данной энергетической области невелик.

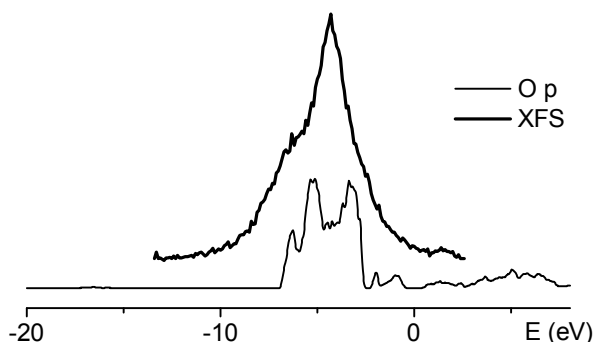


Рис 3. Рентгенофлуоресцентный $K\alpha$ - спектр кислорода (XFS) и расчетная плотность p -состояний кислорода в соединении $NdVO_3$

На рисунке 3 приведен экспериментальный рентгенофлуоресцентный $K\alpha$ -спектр кислорода исследуемого соединения, а также электронная плотность p -состояний кислорода, полученная в ходе расчета. Как видно, особенности экспериментальной кривой хорошо согласуются с максимумами плотности состояний, что является свидетельством хорошего качества проведенных расчетов.

Согласно экспериментальным данным [6] энергия активации проводимости ванадита $NdVO_3$ имеет значение 0.25 эВ, что соответствует экспериментально определенной ширине запрещенной щели величиной 0.50 эВ. Таким образом наблюдается практическое совпадение этого значения с величиной запрещенной щели, полученной в результате расчета – 0.5 эВ. Как показал расчет, минимальная оптическая щель располагается в точке Γ зоны Бриллюэна, имеет корреляционную природу и доминирующий $V3d$ - характер.

Расчет показал, что полный магнитный момент элементарной ячейки исследуемого оксида, включающей в себя по 4 атома неодима, ванадия и атомов кислорода первого типа и 8 атомов кислорода второго сорта, составляет 19.92 магнетона Бора (μ_B). Распределение магнитных моментов в МТ- сферах атомов оказалась таковым:

Nd - $2.92 \mu_B$, V - $1.49 \mu_B$, O_1 - $0.0548 \mu_B$, O_2 - $0.0540 \mu_B$. Часть магнитного момента локализована в области междусферы – на нее пришлось $1.63 \mu_B$. Подавляющий вклад в формирование магнитного момента на атомах неодима вносят его $4f$ - электроны. Весьма слаба роль в этом $Nd5d$ -электронов, и она вовсе пренебрежима для его электронов s - и p - симметрии. Магнитный момент на атомах ванадия обеспечивается его поляризованными d - электронами.

Выводы

1. В ванадите $NdVO_3$ валентные электронные состояния атомов металлов поляризованы. У потолка валентной зоны локализованы $V3d$ - и $O2p$ - состояния, преимущественно отображающие слабые ковалентные химические π - связи атомов ванадия и кислорода, расположенных вблизи плоскостей, параллельных кристаллографической плоскости (010).
2. Минимальная оптическая щель оксида $NdVO_3$ располагается в точке Γ зоны Бриллюэна, имеет корреляционную природу и доминирующий $V3d$ - характер.
3. Магнитные моменты в МТ- сферах атомов неодима и ванадия обусловлены в основном соответственно поляризацией электронов $4f$ - и $3d$ - оболочек.

Литература

1. V.G. Zubkov, I. F. Berger, Z. M. Peshina, G. V. Bazuev, G. P. Shveikin, Neutron-diffraction study of the crystal structure of rare earth orthovanadites, 1988
2. Singh D. Plane waves, pseudopotentials and LAPW method, Kluwer Academic, 1994.
3. Perdew J.P., Burke S. and Ernzerhof M., 1996. Phys.Rev.Let. 77, 3865.
4. P.Blaha, K. Schwarz, G.K.Madsen, D.Kvasnicka and J.Luits, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
5. Czyzyk M.T. and Sawatzky G.A., Phys. Rev. B 49, 14211 (1994).
6. Г.В.Базуев, Г.П.Швейкин, Сложные оксиды элементов с д- и f- оболочками,- М.: Наука, 1985.