

Г.В. Коренкова¹, О.Х. Тадеуш²

Електронна будова ортованадата $GdVO_4$

¹Одеський національний університет імені І.І.Мечникова,
65026, Одеса, вул. Дворянська, 2, e-mail: allforme@eurocom.od.ua

²Південноукраїнський Національний педагогічний Університет імені К.Д. Ушинського,
65091 Одеса, вул. Старопортофранківська, 26,

Методом рентгенівської спектроскопії та за допомогою зонних розрахунків у LAPW- наближенні досліджено електронну структуру ортованадата $GdVO_4$. Отримані дані про спінові характеристики атомів, а також про закономірності формування енергетичних зон валентних станів в оксиді $GdVO_4$.

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

Стаття постуила до редакції 15.01.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

Оксиди рідкоземельних елементів, що у своєму складі містять перехідні метали, особливо d-елементи, широко застосовуються в різних галузях науки й техніки. Внаслідок специфічного положення електронних рівнів, які добуваються, вони характеризуються змінною валентністю й утворюють оксиди різних складів. При цьому в оксидах таких елементів внаслідок великої довжини d-орбіталей існує значний внесок ковалентної складової в хімічний зв'язок метал - кисень, що допускає формування особливих електричних і магнітних властивостей. Значну популярність отримали оксиди ванадію завдяки властивому їм унікальному фазовому переходу метал - напівпровідник.

Особливого інтересу набувають оксиди із загальною формулою $LnVO_4$ ($Ln = Y, La \div Lu$). Ці сполуки належать до ортованадатів зі структурою циркону. Ортованадати відзначаються розмаїттям магнітних, електричних, оптичних та інших фізичних властивостей. Здатність ортованадатів запасати енергію через вплив іонізуючого випромінювання дає можливість використовувати їх як термолюмінесцентні дозиметри. Оксиди рідкоземельних елементів (РЗЕ) використовують як люмінофори з різноманітними спектральними характеристиками і як активне середовище оптичних квантових генераторів.

Відомо, що широкий спектр фізичних властивостей ортованадатів $LnVO_4$ ($Ln = Y, La \div Lu$) безумовно пов'язаний з особливостями електронної структури. Тому в даній роботі проведено зонний розрахунок електронної структури оксиду $GdVO_4$ ЛППХ-методом. Як критерій вірності проведених

розрахунків використана методика порівняння отриманих результатів з експериментальними даними рентгеноелектронної спектроскопії. Основна увага в роботі приділена отриманню інформації про структуру енергетичних зон, розподіл повних і парціальних електронних щільностей у валентній зоні та смугі провідності, спінових станів атомів.

І. Методика досліджень

Оксид $GdVO_4$ відноситься до ортованадата зі структурою циркону й має кристалічну решітку з просторовою групою $I41/amd$ (№ 141). Параметри тетрагональної комірки для $GdVO_4$ такі: $a = b = 7,2122 \text{ \AA}$; $c = 6,346 \text{ \AA}$. Координати нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер комірки мають такі значення: Gd (0; 0,75; 0,125), V (0; 0,25; 0,375), O (0; 0,4323; 0,2028). [1]

У даній роботі до дослідження електронної будови ортованадатів YVO_4 і $HoVO_4$ застосований комплексний підхід, що заснований на використанні рентгеноелектронної спектроскопії і результатів зонних розрахунків у ЛППХ-наближенні [2] з градієнтною апроксимацією електронної щільності (GGA – generalized gradient approximation) у формі [3]. Для розрахунку повної та парціальних щільностей станів зазначених оксидів використаний спин-поляризований варіант методу [4]. У якості вихідних даних для розрахунків використовувалися вище згадані структурні характеристики. Радіуси МТ (muffin – tin) – сфер були обрані з погляду мінімізації розмірів міжсферної області в оксиді з найменшим об'ємом елементарної комірки в $GdVO_4$ і склали для Gd – 2,2 \AA , V – 1,67 \AA і атомів кисню – 1,55 \AA . При розрахунках щільностей станів використовувалося

Таблиця 1

Перетин фотоіонізації атомних рівнів (в одиницях, що відповідають перетину C1s-оболонки) [5]

Атом	Рівень	Перетин іонізації
O	2s	0,1405
	2p	0,0193
V	3d	0,0309
Gd	4f	1,434

Атоми оксиду	Q		s		p		d		px		py	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Gd	3,8889	3,9202	0,9801	0,9810	2,6924	2,6903	0,1577	0,1818	-	-	-	-
V	5,1103	5,3843	1,0055	1,0081	2,8434	2,8476	1,2479	1,5151	-	-	-	-
O	2,4837	2,3586	0,7833	0,7742	1,6915	1,5742	0,0065	0,0074	0,5667	0,5383	0,5540	0,5170

pz		px+py		dz ²		dx ² -y ²		dxy		dxz		dyz	
↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
0,5705	0,5187	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

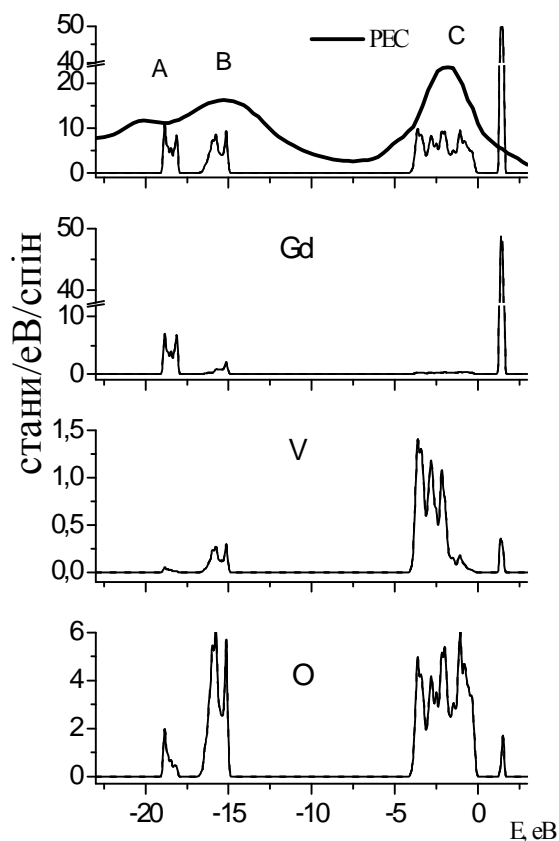


Рис. 1. Рентгеноелектронний спектр і результати розрахунків оксиду $GdVO_4$. Тут і далі (—, ----) – стани спин-вгору і спин-вниз відповідно.

126 точок у неприводимій частині зони Бриллюена для сполук $GdVO_4$. Для апроксимації хвильових функцій $Gd4f$ -, $V3d$ - і $O2p$ - електронів використовувалися APW + lo-базиси, а для хвильових функцій інших валентних електронів базиси ЛППХ. Добуток радіуса МТ-сфери мінімального об'єму (R_{mt}) й максимального значення хвильового вектора плоских хвиль (K_{max}) обрано рівним шести, а максимальні значення квантового числа $l = 10$ для парціальних хвиль усередині сфер і $l = 4$ в обчисленнях non-muffin-tin матричних елементів. За допомогою процедури «open core» [4] $4f$ - електрони враховувалися в якості остових.

Рентгеноелектронні спектри валентних електронів ванадату $GdVO_4$ отримані при кімнатній температурі на спектрометрі «Kratos» з алюмінієвим анодом. Відтворення результатів вимірів значень енергій зв'язку електронів атомів склало $\sim 0,2$ еВ.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 наведені рентгеноелектронний спектр (PEC), повна щільність станів ванадату $GdVO_4$ та

повні електронні щільності атомів в його складі.

Поєднання експериментального спектру з теоретичними кривими проводилося за головними максимумами. Зсув в значеннях енергій зв'язку валентних електронів відносно розрахункової шкали енергій при цьому склав 2 еВ. В цілому спостерігається узгодження основних піків розрахункової та експериментальної кривих, що дозволяє попередньо інтерпретувати рентгеноелектронний спектр. Як видно з рисунку, валентна смуга оксиду складається з двох частин: зони глибоких станів (піки А та В) та прифермієвської зони (С). Компонента С ($E_{зв.} = -1,8$ еВ) рентгеноелектронного спектру в основному сформована за рахунок фотоемісії $4f$ - електронів лантаноїду. На користь такого підходу до інтерпретації цієї групи ліній свідчать високі значення перетинів фотоіонізації $4f$ - електронів гадолінію у порівнянні з такими для електронів з меншими величинами орбітальних квантових чисел, що беруть участь у формуванні зони валентних станів (табл. 1).

Разом з тим порівняно малі значення перерізів іонізації електронів атомів ванадію й кисню та електронів іншої симетрії лантаноїду (у рентгенівській області довжин хвиль збуджених фотонів) не дозволяє повною мірою за даними нашого експерименту виявити їхню роль у формуванні стелі зони валентних станів оксиду $GdVO_4$. Слід зазначити, що форма частини спектрів

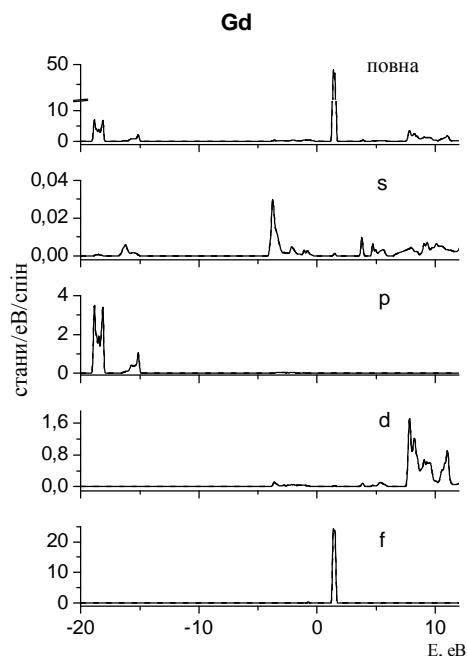


Рис. 2. Повна і парціальна електронна щільність атомів РЗЕ в оксиді $GdVO_4$.

(пік С; рис. 1) в основних рисах збігається з відповідною структурою спектрів $Ln4f$ - електронів сполук Ln_2O_3 і LnF_3 , наведених у роботі [6]. Цей факт свідчить про те, що склад сполуки не впливає на форму спектра. Отже, можна припустити, що $4f$ -

електрони лантаноду не беруть участі у хімічних зв'язках в ортованадаті $GdVO_4$.

Зона глибоких станів оксиду $GdVO_4$, що відповідає пікам А ($E_{зв.} = -19,6$ eV) та В ($E_{зв.} = -16,08$ eV), має складну структуру і є результатом гібридизації атомних станів гадолінію та кисню.

Обмежені можливості рентгеноелектронної спектроскопії не дозволили отримати більше детальну інформацію про будову валентної зони ортованадату. Подальше уточнення її характеристик, а також установлення особливостей хімічних зв'язків стає доступним при використанні квантовомеханічних розрахунків.

Розглянемо більш докладно результати розрахунків. Як видно з рис. 1, енергетична смуга ортованадату $GdVO_4$ складається з трьох енергетично розділених смуг: смуги глибоких станів ($-25 \div -6$ eV), стелі валентної зони ($-6 \div 0$ eV) і зони вільних станів ($3 \div 10$ eV). Смуга глибоких станів сформована станами атомів лантаноду і кисню. Атоми ванадію дають малий внесок у формування цієї частини валентної зони.

Стани стелі валентної зони для оксиду $GdVO_4$ сформовані в основному гібридизованими станами атомів ванадію та кисню, що вказує на існування ковалентних взаємодій між цими атомами. Внески станів при цьому від лантанодів виявляються незначними. Це свідчить про слабкості ковалентної взаємодії атомів лантанодів з атомами оточення. Смуга вільних станів сформована гібридизованими станами атомів, що формують досліджуваний оксид. Слід відзначити, що для станів атомів ортованадату $GdVO_4$ характерна мала поляризація.

Результати, наведені на рисунках 2 - 4, уточнюють інтерпретацію розглянутих вище даних. Глибокі стани утворені в основному гібридизованими 5p - оболонкою гадолінію і 2s - оболонкою кисню. Найбільший внесок в формування смуги поблизу нульового значення енергій дають $O2p$ - і $V3d$ - стани. Викликає цікавість детальніший розгляд картини розподілу станів атомів ванадію і кисню в приферміївській зоні. На рисунку 5 наведені криві розподілу електронної щільності окремих гармонік $V3d$ - і $O2p$ - станів. Видно, що валентні стани атомів кисню і ванадію гібридизовані і фактично не поляризовані. Вкажемо на типи хімічних зв'язків, здійснюваних ними. Тут може йтися про утворення ковалентних зв'язків σ -типу атомів кисню з атомами ванадію за допомогою комбінації $O2p_z$ - $V3d_z^2$ - орбіталей і π -зв'язків атомів кисню і ванадію за допомогою комбінацій $O2p_y$ - $V3d_{xy}$, $O2p_x$ - $V3d_{x^2-y^2}$.

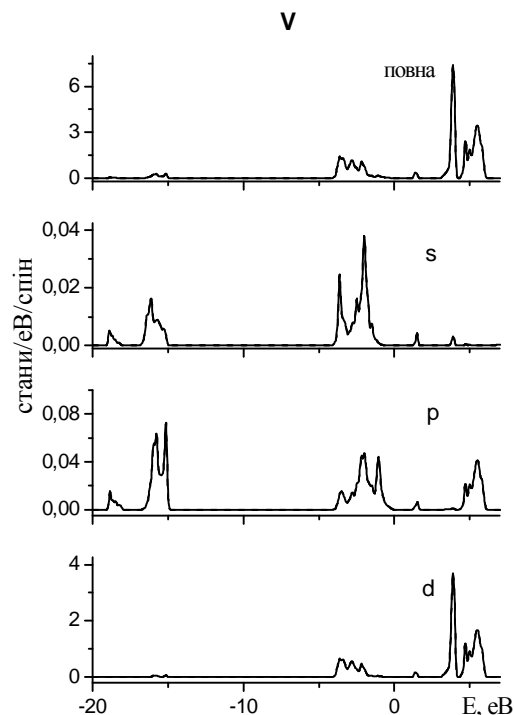


Рис. 3. Повна і парціальна електронна щільність атомів ванадію ванадату $GdVO_4$.

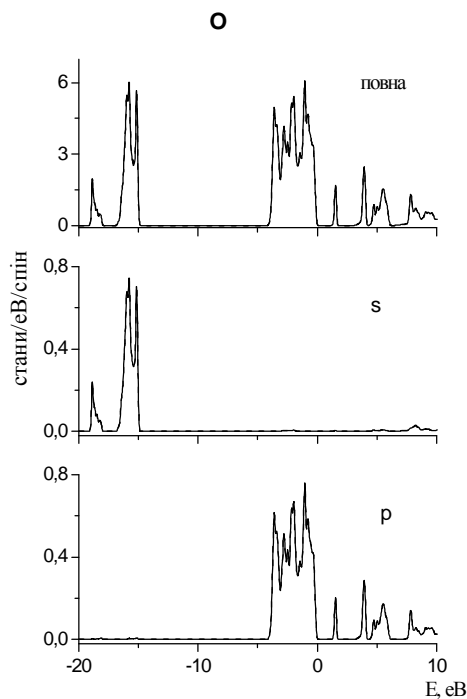


Рис. 4. Повна і парціальна електронна щільність атомів кисню ортованадату $GdVO_4$.

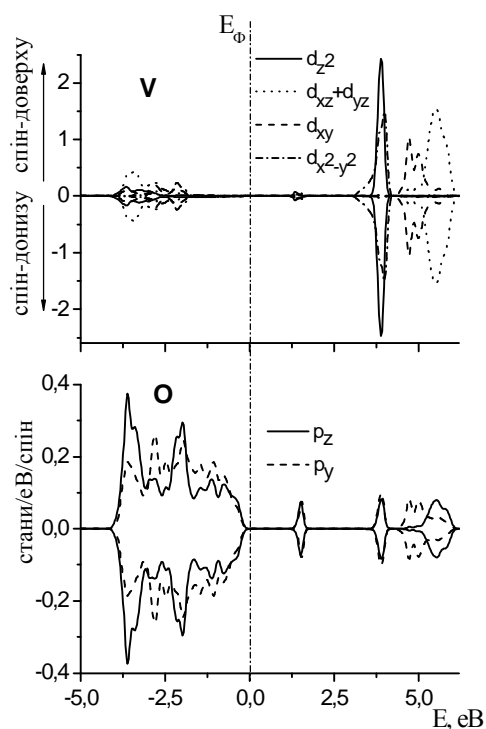


Рис. 5. Парціальна електронна щільність атомів ванадію і кисню сполуки $GdVO_4$, розкладені на гармоніки.

Як видно з рис. 2-4, зона вільних станів сформована в основному порожніми f-станами РЗЕ та d-станами ванадію. Також у формування зазначеної зони помітний внесок дають і s-, р-симетрії атомів кисню.

Розглянемо питання формування магнітних моментів атомів в ортованадаті $GdVO_4$. Розрахунок показав, що повний магнітний момент елементарної комірки досліджуваного оксиду складає $-0,00003$ магнетона Бора (m_B). Розподіл магнітних моментів в МТ-сферах атомів виявився наступним: Gd – $0,00036 m_B$, V – $(-0,00085) m_B$, O – $0,00039 m_B$. Частина магнітного моменту локалізована в міжсферній області ($-0,00074 m_B$). Відсутність магнітного моменту свідчить, що електронні стани з різноорієнтованими спінами заселені однаково, що підтверджує вище відзначену відсутність поляризації.

- [1] B.C. Chakoumakos, M.M. Abraham, L.A. Boatner. Crystal Structure Refinements of Zircon-Type MVO_4 ($M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) // *J. Solid State Chem.*, **109** pp. 197-202 (1994).
- [2] D. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and LAPW method*. Kluwer Academic, (1994).
- [3] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.*, **77**, pp. 3865-3868 (1996)
- [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).
- [5] J.H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV / J. H. Scofield // *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **8** (2), pp. 129-137 (1976).
- [6] Ю.А. Тетерин. Структура рентгеноелектронних спектрів соединений лантаноидов / Ю.А. Тетерин, А.Ю. Тетерин // *Успехи химии*, **71** (5), сс. 403-441 (2002).

G.V Korenkova¹, O.H. Tadeush²

Electronic Vanadate Structure $GdVO_4$

¹I.I. Mechnikov National University,
65026, Odessa, 2, Dvoryanska, Str, e-mail: allforme@eurocom.od.ua
²National Pedagogical University named after K.D. Ushynskogo
65091, Odessa, 26, Staroportofrankivska, Str.

Electronic structure of the $GdVO_4$ ortovanadat is investigated using X-ray spectroscopy as well as the band-structure LAPW-calculations. The information about the spins description of atoms, and also about law's conformities of power zones forming of the valency states in the oxide $GdVO_4$ has been receipt.

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