

Г.В. Коренкова<sup>1</sup>, О.Х. Тадеуш<sup>2</sup>

## Електронна будова ванадату $\text{CeVO}_4$

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, 65026, Одеса, вул. Дворянська, 2  
e-mail: [av\\_korenkova@mail.ru](mailto:av_korenkova@mail.ru)

<sup>2</sup>Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського,  
65091 Одеса, вул. Старопортофранківська, 26

За допомогою зонних розрахунків у LAPW- наближенні досліджено електронну структуру ортованадату  $\text{CeVO}_4$ . Отримані дані про зарядові та спінові характеристики атомів, а також про закономірності формування енергетичних зон валентних станів в оксиді  $\text{CeVO}_4$ .

**Ключові слова:** електронна будова, ванадат, розрахунки LAPW.

Стаття поступила до редакції 24.10.2011; прийнята до друку 15.06.2012.

### Вступ

Оксиди рідкоземельних елементів (РЗЕ) широко застосовуються в різних галузях науки й техніки.

Із застосуванням оксидів рідкоземельних елементів розроблені різні керамічні матеріали, скло, вогнетривки, що полірують сполуки, матеріали для регулюючих стрижнів ядерних реакторів, люмінофори, лазери та магнітні матеріали.

Особливе місце займають оксиди рідкоземельних елементів, що у своєму складі містять перехідні метали, особливо d-елементи. Внаслідок специфічного положення електронних рівнів, які добудовуються, 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.

Великого інтересу набувають оксиди із загальною формулою  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La} \div \text{Lu}$ ). Ці сполуки належать до ортованадатів зі структурою циркону. Ортованадати відзначаються розмаїттям магнітних, електричних, оптичних та інших фізичних властивостей.

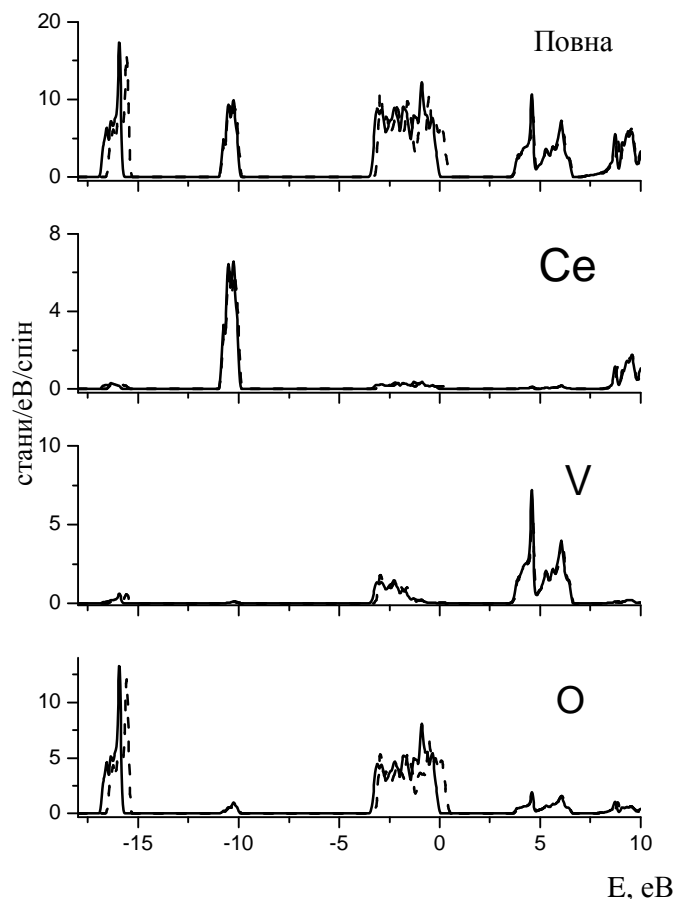
Теоретичне вивчення електронної структури ванадатів  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La} \div \text{Lu}$ ) проводилися раніше тільки кластерним методом. Розрахунки кластерів в структурі ортованадатів виконувалися напівемпіричним методом Маллікена-Вольсберга-Гельмгольца [1], а також  $X_a$  – методом дискретного варіювання [2 - 4].

У даній роботі досліджуються сполука  $\text{CeVO}_4$  з використанням зонних розрахунків лінійним

методом приєднаних плоских хвиль (ЛППХ), який дозволяє отримати дані про повні й парціальні щільності електронних станів. Основна увага приділяється закономірностям формування енергетичних зон валентних станів і механізмам утворення хімічних міжатомних зв'язків, зарядовим і спіновим характеристикам атомів.

### I. Методика досліджень

У даній роботі до дослідження електронної будови ортованадату  $\text{CeVO}_4$  використовувались результати зонних розрахунків у ЛППХ-наближенні [5] з градієнтною апроксимацією електронної щільності (GGA – generalized gradient approximation) у формі [6]. Для розрахунку повної та парціальних щільностей станів зазначеного оксиду використаний спин-поляризований варіант методу [7]. У якості вихідних даних для розрахунків використовувалися наступні характеристики: оксид  $\text{CeVO}_4$  відносяться до ортованадатів зі структурою циркону й має кристалічну решітку з просторовою групою  $I41/amd$  (№ 141); параметри тетрагональної комірки:  $a = b = 7,4004 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,4972 \text{ \AA}$ . Координати нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер комірки мають такі значення:  $\text{Ce} (0; 0,75; 0,125)$ ,  $\text{V} (0; 0,25; 0,375)$ ,  $\text{O} (0; 0,4279; 0,2067)$ . [8] Радіуси МТ (muffin – tin) – сфер були обрані з погляду мінімізації розмірів міжсферної області в оксиді з найменшим об'ємом елементарної комірки в ряді  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La} \div \text{Lu}$ ) і склали для  $\text{Ce} - 2,2 \text{ \AA}$ ,  $\text{V} - 1,67 \text{ \AA}$  і атомів кисню –  $1,55 \text{ \AA}$ . При розрахунках щільностей станів використовувалося 126 точок у неприводимій частині зони Бриллюена для сполуки  $\text{CeVO}_4$ . Для апроксимації хвильових функцій  $\text{Ce}4f$ -,  $\text{V}3d$ - і  $\text{O}2p$ -



**Рис. 1.** Повна електронна щільність та повні атомні щільності станів ванадату  $\text{CeVO}_4$  (суцільна лінія - спін - вгору, пунктирна - спін - вниз).

електронів використовувалися APW+lo-базиси, а для хвильових функцій інших валентних електронів базиси ЛППХ. Добуток радіуса МТ-сфери мінімального об'єму ( $R_{\text{mt}}$ ) й максимального значення хвильового вектора плоских хвиль ( $K_{\text{max}}$ ) 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.

## II. Обговорення результатів

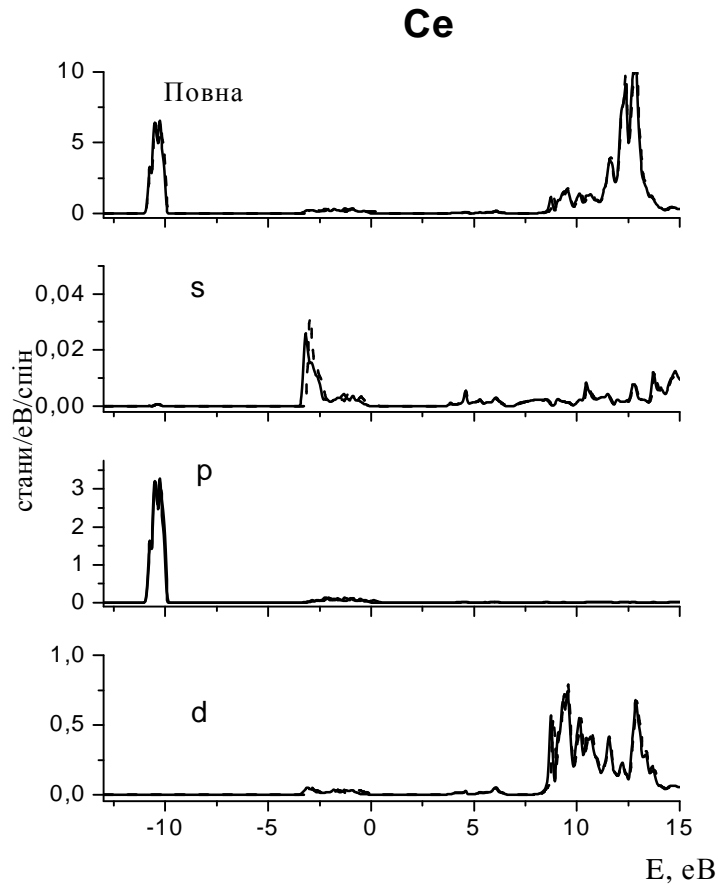
Проаналізуємо отримані результати. На рисунку 1 наведені повні щільності станів ортованадату  $\text{CeVO}_4$  і повні електронні щільності атомів, що формують дану сполуку. Як видно з рис. 1, енергетична смуга ортованадату  $\text{GdVO}_4$  складається з трьох енергетично розділених смуг: смуги глибоких станів ( $-17 \div -9\text{eV}$ ), стелі валентної зони ( $-4 \div 0\text{eV}$ ) і зони вільних станів ( $3 \div 10\text{eV}$ ). Смуга глибоких станів сформована станами атому церію і кисню. Атоми ванадію дають малий внесок у формування цієї частини валентної зони.

Стани стелі валентної зони для оксиду  $\text{CeVO}_4$  сформовані в основному гібридизованими станами атомів ванадію та кисню, що вказує на існування ковалентних взаємодій між цими атомами. Внески

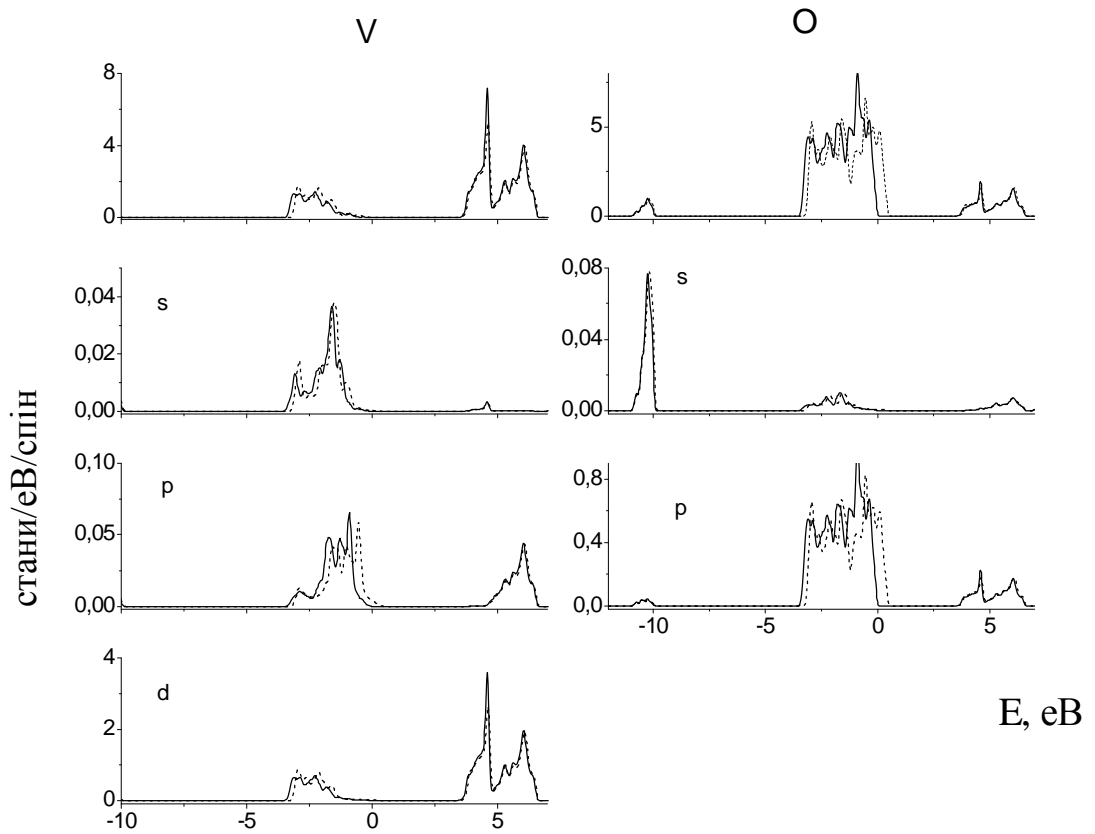
станів при цьому від лантаноїду виявляються незначними. Це свідчить про слабкості ковалентної взаємодії атому лантаноїда з атомами оточення. Смуга вільних станів сформована гібридизованими станами атомів, що формують досліджуваний оксид.

Результати, наведені на рисунках 2 і 3, уточнюють інтерпретацію розглянутих вище даних. Глибокі стани утворені в основному гібридизованими 5p-оболонкою церію і 2s-оболонкою кисню. Найбільший внесок в формування смуги поблизу нульового значення енергій дають O2p- і V3d-стани.

В ванадаті  $\text{CeVO}_4$  спостерігається поляризація атомів. Як видно, результати розрахунків указують на той факт, що найбільш поляризовані 5d- і 6s-стани церію. Стани 5p церію мають менший ступінь поляризації. Факт взаємодії Lp5p-електронів з 2s-електронами атомів кисню підтверджують рис. 2 і 3. На рис. 3 представлено парціальні щільності атомів ванадію та кисню. Поляризація O2s- і O2p-станів атомів кисню досить велика. Приблизно однаковий ступінь поляризації характерний для 3d- і 4p-станів ванадію. Незважаючи на малу заселеність V4p-оболонки в порівнянні з 3d-, більша просторова довжина і тип симетрії оточення сприяють її спіновій поляризації. Більше того, результати розрахунків підтверджують той факт, що саме парціальний момент цієї оболонки в цілому визначає спіновий



**Рис.2.** Повна і парціальна електронна щільність атому церію в оксиді  $\text{CeVO}_4$



**Рис.3.** Повна і парціальна електронна щільність атомів ванадію та кисню ванадату  $\text{CeVO}_4$

Таблиця 1

Різниця значень центрів ваги зайнятих станів у сполуці  $\text{CeVO}_4$  (eВ)

	s	p	d
Ce	0.0649	0.0847	0.0272
V	0.0295	0.8377	0.2062
O	0.5515	0.1921	-

Таблиця 2

Повний заряд валентних електронів (Q) та їх парціальні заряди ( в одиницях  $e^-$ ) на орбіталях атомів оксиду  $\text{CeVO}_4$  для станів зі спіном вгору ( $\uparrow$ ) і спіном вниз ( $\downarrow$ )

Ce	3.36	3.34	0.91	0.90	2.35	2.32	0.08	0.08
	4.78	4.85	1.01	1.01	2.85	2.85	0.91	0.98
	2.60	2.37	0.79	0.78	1.80	1.58	0.00	0.00

стан атомів ванадію.

Кількісною характеристикою ступеня спінової поляризації може служити різниця обчислених значень центрів ваги парціальних розподілів зайнятих станів з різною орієнтацією спіну. Результати розрахунків різниці центрів ваги наведені в таблиці 1. Як видно з таблиці, центри ваги розподілів угору й униз глибоких станів відрізняються сильніше, ніж станів стелі валентної зони.

Розглянемо результати розрахунків значень магнітних моментів на атомах, що входять до складу ортованадату  $\text{CeVO}_4$ . Можна припустити, що спінові стани лантаніду будуть визначати спінові стани інших компонентів сполуку.

Розрахунок магнітних моментів проводився у такий спосіб: знаходилась різниця зарядів із різною орієнтацією спінів та помножувалась на магнетон Бора ( $m_B$ ). Умовно прийнято вважати, що магнітний момент атома «позитивний», якщо переважають

спіни з орієнтацією вгору і «негативний», якщо переважають спіни з орієнтацією вниз.

Розрахунок показав, що повний магнітний момент елементарної комірки досліджуваного оксиду складає  $2,07344 m_B$ . Розподіл магнітних моментів в МТ-сферах атомів виявився наступним: Ce –  $0,0173 m_B$ , V –  $(-0,0782) m_B$ , O –  $0,22648 m_B$ . Частина магнітного моменту локалізована в міжсферній області ( $-0,19493 m_B$ ).

Походження моментів в МТ-сферах та зарядових щільностей на атомах можна зрозуміти, якщо проаналізувати дані, які наведені в таблиці 2. Для атомів церію і ванадію електронні стани с різноорієнтованими спінами заселені приблизно однаково, що і призводить до малого значення магнітного моменту. Основний внесок в формування магнітного моменту на атомах кисню дають його 2p-електрони.

- [1] Н.И. Лазукова, В.А. Губанов, М.П. Буцман и др., // *Журнал структурной химии*, **21**(3), с. 41 (1980).
- [2] F.W. Kutzler, D.E. Ellis, D.J. Lam et al. // *Phys. Rev. B* **29**, p. 1008 (1984).
- [3] М.В. Рыжков, М.Я. Ходонос, И.А. Губанов, // *Неорганические материалы*, **24**, p. 1530 (1988).
- [4] М.В. Рыжков, М.Я. Ходонос, И.А. Губанов и др., // *Неорганические материалы*, **22**: 126 (1986).
- [5] D. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and LAPW method*. Kluwer Academic, (1994).
- [6] Perdew J.P., Burke S. and Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* **77**, p. 3865. (1996).
- [7] 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), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [8] B.C. Chakoumakos, M.M. Abraham, L.A. Boatner. // *J. Solid State Chem.*, **109**, p. 197 (1994).

G. Korenkova<sup>1</sup>, O. Tadeush<sup>2</sup>

## Electronic Structure of Vanadate $\text{CeVO}_4$

<sup>1</sup>*Odessa National I.I. Mechnikov's University Odessa, Ukraine, Dvoryanskaya str. 2,  
e-mail: [av\\_korenkova@mail.ru](mailto:av_korenkova@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Southern National Pedagogical University named after K.D. Ushinskogo  
65091, Odessa, Staroportofrankovskaya str, 26*

Electronic structure of the  $\text{CeVO}_4$  ortovanadat is investigated using as the band-structure LAPW-calculations. The information about the charge and spins description of atoms, and also about law's conformities of power zones forming of the valence states in an oxide  $\text{CeVO}_4$  has been receipt.

**Key words:** electronic structure, vanadate, LAPW- calculations.