

Г.В. Коренкова¹, О.М. Щербатій², С.А. Неділько³, О.Х. Тадеуш¹, В.М. Уваров²

Електронна будова ортованадатів LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$)

¹ Південноукраїнський Державний педагогічний Університет ім. К.Д. Ушинського,
65091 Одеса, вул. Старопортофранківська, 26. E-mail: allforme@eurocom.od.ua

² Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, 03680 Київ, бульв. Акад. Вернадського, 36.

³ Київський Національний Університет ім.Т.Шевченка, 01033 Київ, вул. Володимирська, 62^а.

Методом рентгенівської спектроскопії та за допомогою зонних розрахунків у ЛППХ- наблизенні досліджено електронну структуру ортованадатів LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$). Отриманні дані про зарядові та спінові характеристики атомів, а також про закономірності формування енергетичних зон валентних станів в оксиді LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$).

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

Стаття поступила до редакції 10.01.2006; прийнята до друку 15.01.2006

Вступ

Рідкісноземельні оксиди зі структурою циркону LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La} \div \text{Lu}$) відомі як унікальний клас сполук, що мають вдале сполучення електричних, магнітних, оптичних та інших фізичних властивостей. Дослідження ортованадатів становить інтерес у зв'язку з їхнім застосуванням в якості робочих матеріалів у лазерній і електронній техніці. З ряду таких сполук можна виділити оксиди YVO_4 і HoVO_4 . Ці сполуки є оптичними матеріалами. Їх використовують як люмінофори з різноманітними спектральними характеристиками і як активне середовище оптичних квантових генераторів. Очевидно, що формування вище зазначених властивостей в основному визначається електронною структурою даних сполук.

Раніше для вивчення електронної структури ортованадатів LnVO_4 були проведені квантовомеханічні розрахунки електронної структури в рамках кластерного підходу [1-4]. Розрахунки кластерів проводилися напівемпіричним методом Маллікена-Вольфсберга-Гельмгольца [1] й Х α -методом дискретного варіювання [2-4]. У згаданих роботах основна увага приділяється вивченню спектральних характеристик і моделюванню процесів поглинання й випромінювання рентгенівських квантів у зазначених сполуках. У роботі [1] досліджено рентгенівські емісійні смуги ванадію й кисню, отримані електронним збудженням у сполуках LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu} \div \text{Yb}$). Такий метод одержання рентгенівських спектрів може призводити до розкладання речовини. Для інтерпретації

досліджених спектрів були проведені МО ЛКАО розрахунки кластерів типу VO_4^{3-} й LnO_8^{13-} в зазначених вище ортованадатах. Обірвані зв'язки прикордонних атомів призводять до похибок при розрахунках зазначеними методами, що ставить під сумнів їхню якість.

У даній роботі досліджуються сполуки YVO_4 і HoVO_4 з використанням зонних розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (ЛППХ), який дозволяє отримати дані про повні й парціальні щільності електронних станів. Як експериментальний метод використовується флуоресцентна рентгенівська спектроскопія, яка виключає можливість розкладання сполук. Основна увага приділяється закономірностям формування енергетичних зон валентних станів і механізмам утворення хімічних міжатомних зв'язків, зарядовим і спіновим характеристикам атомів.

1. Методика досліджень

Оксиди YVO_4 і HoVO_4 відносяться до ортованадатів зі структурою циркону й мають кристалічну решітку з просторовою групою $I41/amd$ (№ 141), а її фрагмент схематично зображений на рисунку 1. Параметри тетрагональної комірки для YVO_4 такі: $a = b = 7,1183 \text{ \AA}$; $c = 6,2893 \text{ \AA}$, а для HoVO_4 : $a = b = 7,1227 \text{ \AA}$; $c = 6,2891 \text{ \AA}$. Координати нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер

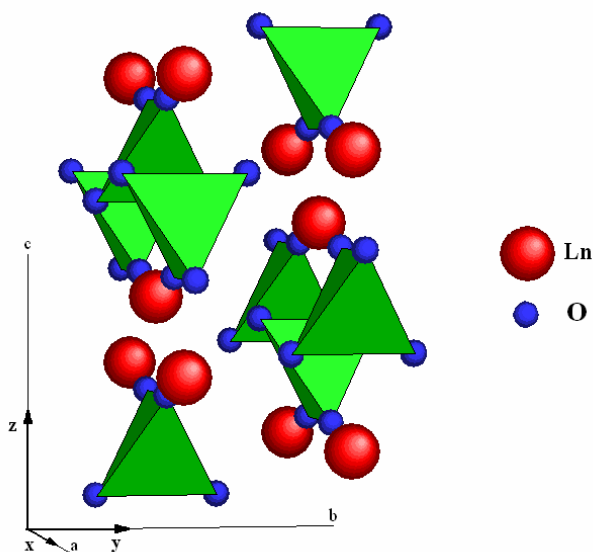


Рис. 1. Фрагмент кристалічної решітки ортованадатів LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$). Атоми ванадію знаходяться у центрі кисневих тетраедрів.

комірки мають такі значення для YVO_4 : Y (0; 0,75; 0,125), V(0; 0,25; 0,375), O(0; 0,4342; 0,2008), для HoVO_4 : Ho(0,0; 0,75; 0,125), V(0,0; 0,25; 0,375), O(0,0; 0,4341; 0,2010). [5]

У даній роботі до дослідження електронної будови ортованадатів YVO_4 і HoVO_4 застосований комплексний підхід, що заснований на використанні рентгенівських емісійних спектрів і результатів зонних розрахунків у ЛППХ-наближенні [6] з градієнтною апроксимацією електронної щільності (GGA – generalized gradient approximation) у формі [7]. Для розрахунку повної та парціальних щільностей станів зазначених оксидів використаний спин-поляризований варіант методу [8]. У якості вихідних даних для розрахунків використовувалися вище згадані структурні характеристики. Радіуси МТ (muffin – tin) – сфер були обрані з погляду мінімізації розмірів межсферної області в оксиді з найменшим об'ємом елементарної комірки в ряді LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La} \div \text{Lu}$) і склали для Y, Ho – 2,2 Å, V – 1,67 Å і атомів кисню – 1,55 Å. При розрахунках щільностей станів використовувалося 126 точок у неприводимій частині зони Бриллюена для сполук YVO_4 і HoVO_4 . Для апроксимації хвильових функцій Ho4f-, 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 «core core» [8] Ho4f-електрони враховувалися в якості остових.

Рентгенівські флуоресцентні $\text{VL}\alpha_{1,2}$ -, $\text{OK}\alpha_{1,2}$ -спектри зареєстровані на приладі САРФ – 1 з мідним анодом, ристалом-аналізатором RbAP (між-площинна відстань 13,068 Å) і проточним

пропорційним аргон-метановим лічильником імпульсів, що використовувався як детектор випромінювання. Розрізнення приладу для $\text{VL}\alpha_{1,2}$ - і $\text{OK}\alpha_{1,2}$ -смуг склало $\sim 0,2$ еВ.

У відповідності з дипольними правилами відбору $\text{La}_{1,2}$ -смука ванадію відбиває його валентні 3d- і 4s-електрони. $\text{OK}\alpha_{1,2}$ -смука, у свою чергу, характеризує енергетичний розподіл валентних O2p-електронів у оксидах, що вивчаються.

II. Обговорення результатів

Проаналізуємо отримані результати. На рисунку 2 наведені повні щільності станів ортованадатів LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$) і повні електронні щільності атомів, що формують дані сполуки. Як видно з рисунка, при переході від Y до Ho в ортованадаті енергетичний розподіл електронів однойменних атомів змінюється. Проте, можна вказати й на схожі риси в електронній будові досліджуваних оксидів: зона валентних станів складається із двох підсмуг: глибоких станів, розташованих в інтервалі енергій від -20,0 до -15,0 еВ, і станів безпосередньо прилягаючих до нульових значень енергії.

Стани поблизу нульових значень енергії сформовані гібридизованими станами атомів кисню й ванадію. Цей факт указує на існування ковалентного зв'язку між атомами ванадію й кисню, який притаманен для таких сполук. Смука глибоких станів виявляється сформованою в основному атомами рідкісноземельних елементів і кисню. Слід звернути увагу на те, що при переході від Y до Ho спостерігається зміна ступеня поляризації. В ортованадаті YVO_4 поляризація відсутня, а в ортованадаті HoVO_4 спостерігається слабка поляризація станів металів і кисню.

На рисунках 3 і 4 наведені повні й парціальні електронні щільності атомів ванадію й кисню. Там же наведені рентгенівські $\text{VL}\alpha_{1,2}$ - і $\text{OK}\alpha_{1,2}$ -спектри. Експериментальні спектри й розраховані криві щільностей станів співставлялись за характерними максимумами. Як видно з рисунків, основні особливості в спектрах непогано відтворюються розрахунковими кривими. Стану поблизу нульових значень енергії для ортованадатів YVO_4 і HoVO_4 сформовані в основному V3d- і O2p-станами. Відповідно до розрахунків мінімальна ширина забороненої зони в точці Г зони Бриллюена для сполуки YVO_4 становить $\sim 3,08$ еВ. В оксиді HoVO_4 3d-стану ванадію поляризовані, при цьому в нульовому значенні енергії є незначна електронна щільність поляризованих (донизу) 2p-станів кисню.

Як видно з рисунків 4 і 5, у формуванні глибоких станів беруть участь в основному електронні рівні атомів ітрію й гольмія й 2s- стану кисню. У сполуках YVO_4 зазначені стани формуються більшою мірою 4p-рівнями Y і 2s- рівнями кисню, а в сполуці HoVO_4 5p-рівнями Ho й 2s-станами кисню. Для ортованадата HoVO_4 поляризація електронів атомів гольмію практично відсутня. Однак, спостерігається слабка поляризація 2s-станів кисню. Інші електронні стани

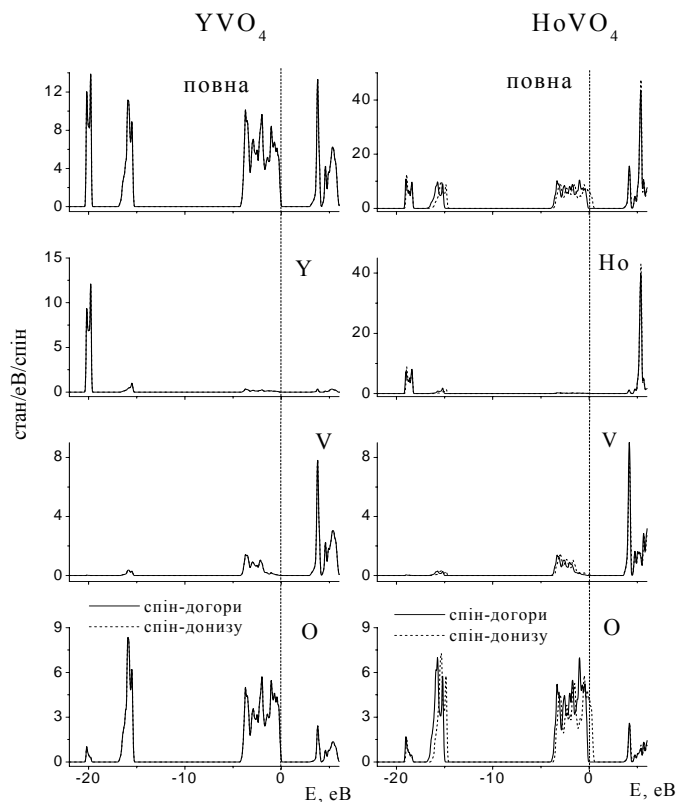


Рис. 2. Повні електронні щільності й повний атомні електронні щільності сполук LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$). Тут і далі на рисунках нуль шкали енергій (E) відповідає розрахованому положенню хімічного потенціалу.

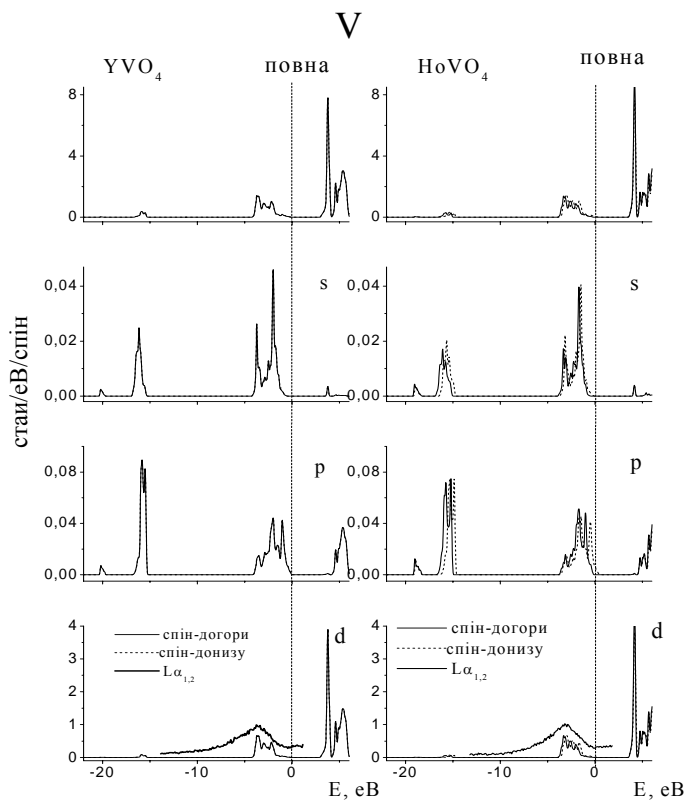


Рис. 3. Повна й парціальні електронні щільності атомів ванадію і його $L\alpha_{1,2}$ -рентгенівські спектри в оксидах LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$).

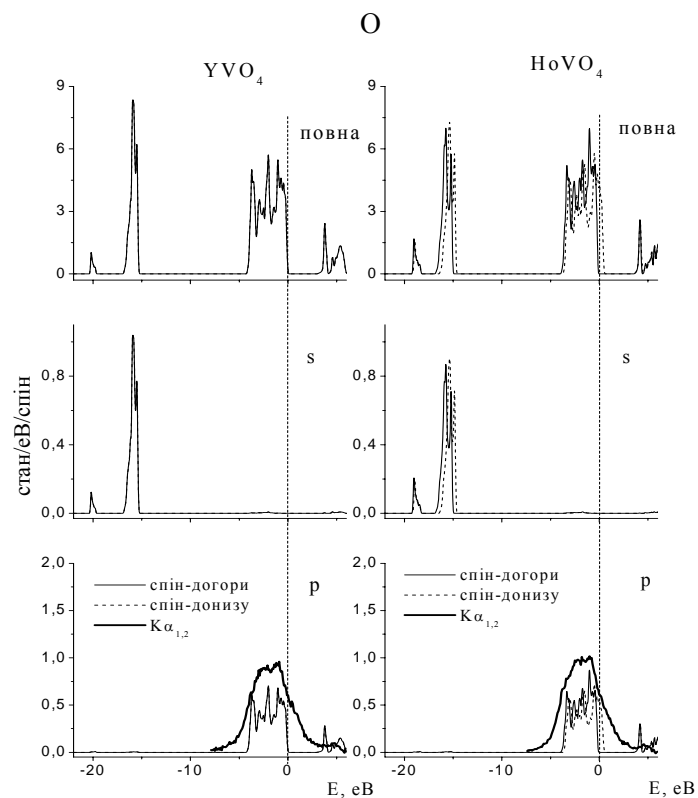


Рис. 4. Повна й парціальні електронні щільності атомів кисню і його $\text{K}\alpha_{1,2}$ -рентгенівські спектри оксидів LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$).

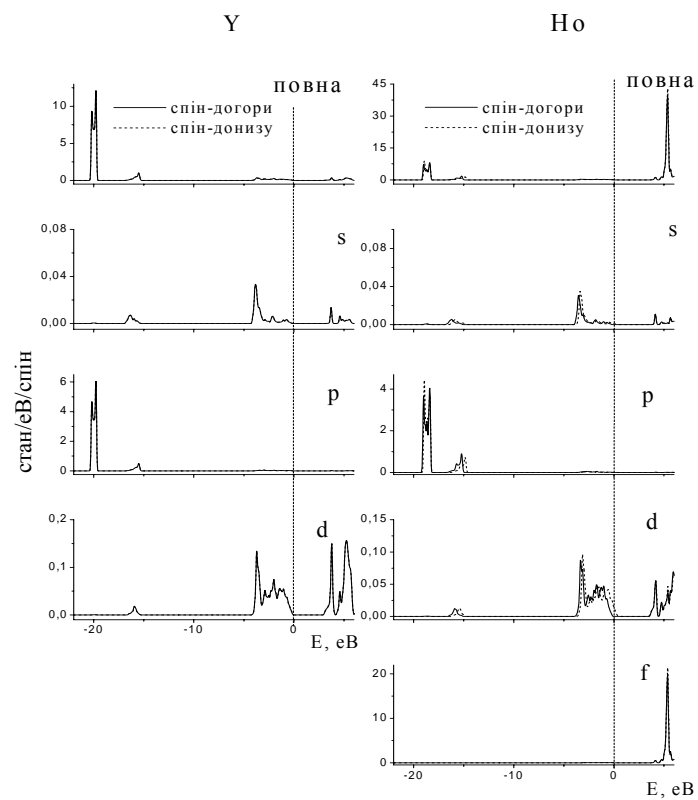


Рис. 5. Повна й парціальні електронні щільності атомів ітрію й гольмію в оксидах LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$).

атомів цих оксидів дають невеликий внесок у формування зазначених вище смуг. Зарядові стани атомів в оксидах LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$) наведені в таблиці 1. Як видно, при переході від ітрію до гольмію відбувається перерозподіл зарядів на атомах оксиду. Заселеність Yd- станів в оксиді YVO_4 більше заселеності відповідних рівнів гольмію в HoVO_4 , у той час як заряд, зосереджений на 2p-рівнях кисню, збільшується при переході від YVO_4 до HoVO_4 .

Таблиця 1

Повний заряд валентних електронів (Q) і їхні парціальні заряди (в одиницях e^-) атомів оксидів LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$)

	YVO_4			HoVO_4		
	Y	V	O	Ho	V	O
Q	7,9508	9,6762	5,037	7,862	9,6261	4,9538
s	1,9792	2,015	1,5566	1,9863	2,0138	1,5679
p	5,5612	5,7032	3,4636	5,4899	5,7035	3,3691
d	0,3758	1,929	0,0122	0,2579	1,8813	0,0119

Розглянемо зміну магнітного моменту при переході від оксиду, що містить ітрію, до оксиду, що містить гольмію. Дані про магнітні моменти наведені в таблиці 2. З вище наведених даних видно, що магнітний момент в оксиді YVO_4 практично відсутній. Цей факт свідчить, що електронні стани з

різноорієнтованими спінами заселені однаково, що підтверджує вище відзначена відсутність поляризації. Значення магнітного моменту на атомах гольмію, сформованого його валентними електронами, у сполуці HoVO_4 виявляється практично нульовим.

Таблиця 2

Магнітні моменти (M , μ_B) структурних компонентів оксиду LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$), сформовані їхніми валентними електронами

	YVO_4	HoVO_4
Елементарна комірка	0,00026	2,0306
Ln	0,00000	0,00029
V	-0,00002	-0,0897
O	0,00000	0,23145
Міжсферна область	0,00029	0,35786

Основну участь у формуванні магнітного моменту в зазначеній сполуці приймають глибокі f-стану гольмію, а також стани атомів ванадію й кисню. Причому, у валентній смузі найбільший вплив мають 2p-стани кисню. Наявність магнітного моменту на атомах сполуки HoVO_4 підтверджує раніше відзначену поляризацію атомів цієї сполуки.

- [1] Н.И. Лазукова, В.А. Губанов, М.П. Буцман и др. Рентгеновские эмиссионные спектры компонентов и электронное строение ортованадатов элементов III группы // *Журнал структурной химии*, **21**(3), сс. 41-45 (1980).
- [2] F.W. Kutzler, D.E. Ellis, D.J. Lam et al. Electronic structure of rare-earth orthovanadates and its relation to photoelectron and optical spectra // *Phys. Rev. B* **29**(2), pp. 1008-1021 (1984).
- [3] М.В. Рыжков, М.Я. Ходонос, И.А. Губанов. Химическая связь в ортованадатах лантаноидов со структурой циркона // *Неорганические материалы*, **24**(9), сс. 1530-1533 (1988).
- [4] М.В. Рыжков, М.Я. Ходонос, И.А. Губанов и др. Электронное строение и оптические свойства элементов III группы в ортованадатах // *Неорганические материалы*, **22**(1) сс. 126-130 (1986).
- [5] B.C. Chakoumakos, M.M. Abraham, L.A. Boatner. Crystal Structure Refinements of Zircon-Type MVO_4 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) // *J. Solid State Chem.*, **109**, pp. 197-202 (1994).
- [6] Singh D. *Plane waves, pseudopotentials and LAPW method*. Kluwer Academic, (1994).
- [7] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* **77**, pp. 3865-3868 (1996).
- [8] 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).

G.V. Korenkova¹, O.M. Scherbatiy², S.A. Nedilko³, O.K. Tadeush¹, V.M. Uvarorov²

Electronic structure LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$)

¹ 'K.D.Ushinskiy' Southukrainer State Pedagogical University, E-mail: allforme@eurocom.od.ua

² 'G.V.Kurdjumov' Institute physics of metals NAS Ukraine

³ 'T. Shevchenko' Kiev National University.

The method of X-ray spectroscopy and by area calculations in LPPH-approach explores electronic structure LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$). Obtained data about the charging and spin performances of atoms, and also about legitimacies of forming of energy bands of the valence states in oxide LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}$).