

VILNIAUS UNIVERSITETAS

ŠARŪNAS MASYS

PEROVSKITINIŲ KRISTALŲ ELEKTRONINĖS IR KRISTALINĖS SANDAROS  
TYRIMAS

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2014 metai

Daktaro disertacija 2009–2013 metais rengta Vilniaus universiteto Teorinės fizikos ir astronomijos institute.

**Mokslinis vadovas:**

dr. Valdas Jonauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika — 02 P)

**Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:**

**Pirmininkas:**

dr. Vytautas Karpus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika — 02P)

**Nariai:**

habil. dr. Gediminas Juzeliūnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika — 02P)

doc. dr. Juozas Šulskus (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika — 02P)

prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika — 02P)

doc. dr. Raimundas Žaltauskas (Lietuvos edukologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika — 02P)

**Oponentai:**

prof. habil. dr. Egidijus Anisimovas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika — 02P)

prof. dr. Paulius Miškinis (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika — 02P)

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2014 m. birželio mėn. 19 d. 14 val. Vilniaus universiteto Teorinės fizikos ir astronomijos instituto 432 salėje.  
Adresas: A. Goštauto g. 12, 01108 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2014 m. gegužės mėn. 19 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje.

VILNIUS UNIVERSITY

ŠARŪNAS MASYS

INVESTIGATION OF ELECTRONIC AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF  
PEROVSKITE CRYSTALS

Summary of Doctoral Dissertation

Physical Sciences, Physics (02 P)

Vilnius, 2014

Doctoral Dissertation was prepared at Institute of Theoretical Physics and Astronomy of Vilnius University in 2009–2013.

**Scientific Supervisor:**

Dr. Valdas Jonauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Physics — 02 P)

**Doctoral Dissertation will be defended at the Council of Physics of Vilnius University:**

**Chairman:**

Dr. Vytautas Karpus (Centre for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics — 02P)

**Members:**

Habil. Dr. Gediminas Juzeliūnas (Vilnius University, Physical sciences, Physics — 02P)

Doc. Dr. Juozas Šulskus (Vilnius University, Physical sciences, Physics — 02P)

Prof. Habil. Dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Physical sciences, Physics — 02P)

Doc. Dr. Raimundas Žaltauskas (Lithuanian University of Educational Sciences, Physical sciences, Physics — 02P)

**Opponents:**

Prof. Habil. Dr. Egidijus Anisimovas (Vilnius University, Physical sciences, Physics — 02P)

Prof. Dr. Paulius Miškinis (Vilnius Gediminas Technical University, Physical sciences, Physics — 02P)

Doctoral Dissertation will be defended in public at 2:00 p.m. on 19 June 2014 in 432 hall at Institute of Theoretical Physics and Astronomy of Vilnius University.

Address: A. Goštauto st. 12, 01108 Vilnius, Lithuania.

Summary of Doctoral Dissertation was distributed on 19 May 2014.

Doctoral Dissertation is available for review at Vilnius University Library.

# Turinys

<b>1 Įvadas . . . . .</b>	<b>6</b>
1.1 Pagrindinis disertacijos tikslas ir uždaviniai . . . . .	8
1.2 Mokslinis naujumas ir reikšmė . . . . .	9
1.3 Ginamieji teiginiai . . . . .	9
1.4 Autoriaus įnašas ir darbo aprobacija . . . . .	10
1.5 Disertacijos struktūra . . . . .	11
<b>2 Tankio funkcionalo teorijos apžvalga . . . . .</b>	<b>12</b>
2.1 Pagrindai . . . . .	12
2.2 DFT artiniai . . . . .	13
2.3 Elektronų sąveika su savimi . . . . .	16
<b>3 Skaičiavimo parametrai ir analizės metodai . . . . .</b>	<b>17</b>
3.1 Kvantinės chemijos paketai . . . . .	17
3.2 Analizės metodai . . . . .	18
<b>4 LaNiO<sub>3</sub> savybių skaičiavimas . . . . .</b>	<b>19</b>
4.1 Kristalinė sandara . . . . .	19
4.2 Elektroninė sandara . . . . .	19
<b>5 SrRuO<sub>3</sub> savybių skaičiavimas . . . . .</b>	<b>24</b>
5.1 Kristalinė sandara . . . . .	24
5.2 Elektroninė sandara ir vakansijų suformavimas . . . . .	24
5.3 Elastinės savybės ir mechaninis stabilumas . . . . .	28
<b>6 Pagrindiniai rezultatai ir išvados . . . . .</b>	<b>33</b>
<b>Literatūra . . . . .</b>	<b>35</b>
<b>Summary . . . . .</b>	<b>42</b>
<b>Trumpos žinios apie autorių . . . . .</b>	<b>43</b>

# 1 Įvadas

1839 metais vokiečių geologui Gustavui Rozei Uralo kalnuose pirmąkart aptikus natūralų mineralą  $\text{CaTiO}_3$ , šis buvo pavadintas *perovskitu* pagerbiant žymų rusų mineralogą Levą Aleksejevičių Von Perovskį. Dabar *perovskitiniai kristalai* yra siejami su milžiniška kristalinės keramikos šeima, kurios kristalinė sandara atitinka  $\text{CaTiO}_3$  struktūrą [1,2]. Įdomu tai, jog keli šios šeimos nariai galimai sudaro didžiąją žemesniosios Žemės mantijos dalį [3].

Bendrą perovskitinių oksidų sandarą nusako formulė  $\text{ABO}_3$ , kur A elementais gali būti retieji žemės, šarminiai žemės, šarminiai arba kiti sunkieji jonai, o B elementais — pereinamųjų metalų jonai su  $3d$ ,  $4d$  arba  $5d$  elektronų sluoksniais [4]. Dėl ypač gausios naudingų savybių įvairovės šios medžiagos jau daugybę metų domina mokslininkų bendruomenę. Kadangi perovskitiniai oksidai gali pasižymėti milžiniška magnetovarža, superlaidumu, feromagnetinėmis, feroelektrinėmis, pjezoelektrinėmis ir kitomis fizikinėmis savybėmis [5–7], nenuostabu, jog jų taikymas tokiose technologijų srityse kaip elektrochemija, heterogeninė katalizė ar modernioji kietojo kūno elektronika yra nepaprastai platus [1,8].

Iš daugybės perovskitinių oksidų  $\text{LaNiO}_3$  išsiskiria tuo, kad net ir itin žemoje temperatūroje sugeba išlikti metališkuoju paramagnetiku, be to, jis struktūriškai puikiai dera su daugeliu funkcinų plėvelių [9,10]. Nors ilgą laiką ši medžiaga technologiškai buvo įdomi tik kaip didelio laidumo elektrodas, tinkantis įvairiems plonųjų plėvelių įrenginiams [11–13], visai neseniai susidomėjimas  $\text{LaNiO}_3$  gerokai išaugo. Tai lėmė kelios priežastys. Pirma, eksperimentiškai aptikta, jog elektriniu lauku galima valdyti laidumo savybių virsmą izoliacinėmis [14]. Antra, teoriškai apskaičiuota, kad heterosandūros ir supergardelės, sudarytos iš plonų  $\text{LaNiO}_3$  sluoksnių, tarp kurių įterptos izoliacinės medžiagos, gali pasižymėti aukšta-temperatūriu superlaidumu [15,16]. Žinoma, tai, jog naujų superlaidininkų paieška yra vienas iš aktualiausių kondensuotosios medžiagos fizikos tikslų, verčia iš naujo įvertinti  $\text{LaNiO}_3$  perspektyvas, tačiau iš kitos pusės, tai dar savaimė nereiškia, kad tūrinės šios medžiagos savybės yra iki galo iširtos. Įvairiuose teoriniuose darbuose [17–20], kurių pagrindas tankio funkcionalo teorija (DFT<sup>1</sup>) arba sudėtingesni metodai, elektroninė  $\text{LaNiO}_3$  sandara buvo tyrinėta tikrai valentinėje juostoje, visiškai neatsižvelgiant į kamienines būsenas. Kadangi perovskitiniuose kristaluose elektronai gali būti tiek lokalizuoti, tiek delokalizuoti, teoriniai metodai, tinkami valentinėms ir kamieninėms būsenoms aprašyti, gali gerokai skirtis ir taip suteikti naudingų įžvalgų apie elektroninės sandaros niuansus. Be to, norint pagi-

---

<sup>1</sup>angl. *Density Functional Theory*

linti fizikines žinias apie  $\text{LaNiO}_3$  reikėtų detaliau išnagrinėti cheminio ryšio ypatumus bei reliatyvistinių efektų svarbą.

Kaip ir  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$  yra dar vienas gerai žinomas perovskitinis oksidas, turintis nemažai naudingų savybių. Šis laidus feromagnetikas, kurio Kiuri temperatūra siekia 160 K [21], labai gerai struktūriškai dera su daugybe funkcinų oksidų, yra chemiškai atsparus bei pasižymi puikiomis elektrinėmis, magnetinėmis ir šiluminėmis savybėmis [22–24]. Per pastaruosius metus  $\text{SrRuO}_3$  tapo populiariausiu sudėtingų heterosandūrų epitaksiniu elektrodu ir buvo pritaikytas gaminant feroelektrikus, Šotkio sandūras, magnetokalorikus ir magnetoelektrikus [25–28]. Be to, jis patraukė superlaidininkų ir spintronikos specialistų dėmesį [23, 29, 30], tad per paskutinįjį dvidešimtmetį literatūroje pasirodė apie 1000 darbų, kuriuose į  $\text{SrRuO}_3$  pažvelgiama per fundamentaliosios fizikos, medžiagų mokslo ir taikymų prizmę. Tačiau nepaisant daugybės su  $\text{SrRuO}_3$  susijusių tyrimų, visapusiškas supratimas apie šią medžiagą dar nėra pasiektas.

Vieni iš svarbiausių klausimų, į kuriuos bandoma atsakyti nagrinėjant  $\text{SrRuO}_3$ , yra elektronų koreliacijos stipris ir kokie veiksniai jį įtakoja. Atsižvelgus į tai, jog Ru  $4d$  orbitalės yra ganėtinai erdviškai išplitę, natūralu tikėtis, kad elektronų koreliacijos efektai neturėtų būti stiprūs. Vis dėlto literatūroje galima rasti darbų [31–33], kuriuose išskiriamas stiprios elektronų koreliacijos poveikis. Tačiau labiau nustebina tai, jog lygiai taip pat galima rasti tyrimų [34–36], kurie leidžia teigti priešingai. Stipri elektronų koreliacija, iš esmės identifikuojama pagal tai, ar nekoherentinė fotoemisijos spektro smailė nustelbia koherentinę, neleidžia nustatyti mikroskopinės fizikinių  $\text{SrRuO}_3$  savybių kilmės. Tyrėjų tarpe plačiai priimta, kad koherentinė smailė ties Fermio lygmeniu ( $E_F$ ) atspindi erdviškai išplitusias Ru  $4d$  orbitales, kai tuo tarpu nekoherentinė smailė ties 1.2–1.5 eV žemiau  $E_F$  turėtų būti priskiriama lokalizuotoms elektroninėms būsenoms ir todėl tiesiogiai tapatinama su stiprios elektronų koreliacijos efektais. Nors siekiant atkartoti eksperimentinius tyrimus buvo taikyti įvairūs teoriniai metodai [37–39], elektroninė  $\text{SrRuO}_3$  sandara nėra galutinai atskleista dėl skirtingų ir kartais net prieštaringų skaičiavimo rezultatų.

Kalbant apie kristalinę  $\text{SrRuO}_3$  sandarą, reiktų pažymėti, kad iki šiol teoriniai skaičiavimai buvo atlikti tikrai ortorombinei ir kubinei fazėms<sup>2</sup> naudojant įprastinius DFT artinius [37, 39, 41, 42]. Nors viename iš naujausių darbų [43] taip pat taikomi patobulintieji DFT funkcionalai kartu su keliomis jų hibridinėmis modifikacijomis, stebėtis verčia tai, jog literatūroje vargu ar pavyktų rasti teorinių skaičiavimų, atliktų tetragoninei  $\text{SrRuO}_3$  fazei.

---

<sup>2</sup>Kaitinant  $\text{SrRuO}_3$  patiria kelis fazinius virsmus: ortorombinė  $\xrightarrow{820 \text{ K}}$  tetragoninė  $\xrightarrow{950 \text{ K}}$  kubinė [40].

Dar daugiau, pasirodo, kad elastingės  $\text{SrRuO}_3$  savybės irgi yra netyrinėtos, išskyrus kelis ortorombinės fazės polikristalinių parametrų matavimus esant paramagnetinei konfigūracijai [44–46]. Turint galvoje tai, jog panaudojus tempimo deformaciją bei deguonies vakansijas aukštatemperatūrę tetragoninę fazę pavyko stabilizuoti įprastinėmis sąlygomis [47–50], gilios žinios apie struktūrinius parametrus, elastinges savybes ir mechaninį stabilumą įgyja didžiulę reikšmę žvelgiant tiek iš fundamentaliosios, tiek iš technologinės pozicijos.

Atsižvelgus į tai, kas buvo išdėstyta, tampa akivaizdu, kad dėl vienokių ar kitokių priežasčių  $\text{LaNiO}_3$  ir  $\text{SrRuO}_3$  tyrimai dar toli gražu nėra baigti, tad mes tikimės svariai prisidėti prie diskutuotinių klausimų išnarpliojimo bei naujų idėjų paieškos.

## 1.1 Pagrindinis disertacijos tikslas ir uždaviniai

Pagrindinis šios disertacijos tikslas yra sistemingai ištirti elektroninę ir kristalinę  $\text{LaNiO}_3$  ir  $\text{SrRuO}_3$  sandarą tam panaudojant tinkamiausius teorinius metodus ir prieinamus eksperimentinius duomenis. Kalbant apie  $\text{LaNiO}_3$ , daugiau dėmesio skiriama elektronei kamieninių būsenų sandarai, reliatyvistiniams efektams ir cheminiui ryšiui, kai tuo tarpu  $\text{SrRuO}_3$  atveju labiau išskiriamos koherentinė ir nekoherentinė ryšio energijos spektro smailės, vakansijų suformavimas ir elastingės savybės. Taigi, norint pasiekti užsibrėžtą tikslą, reikia įgyvendinti tokius uždavinius:

- Atlikti pilną geometrijos optimizaciją ir išsamią gautų struktūrinių parametrų analizę tam, kad būtų nustatytas pakaitinis-koreliacinis funkcionalas, tiksliausiai atkuriantis žematemperatūrius eksperimentinius duomenis.
- Apskaičiuoti energijos būsenų tankį tam, kad būtų atkurtos ir identifikuotos  $\text{LaNiO}_3$  kamieninės ir valentinės juostų smailės.
- Atlikti Mulikeno užpildos analizę ir vizualizuoti elektronų tankio pasiskirstymą tam, kad būtų nustatytas  $\text{LaNiO}_3$  cheminis ryšys.
- Apskaičiuoti  $\text{SrRuO}_3$  energijos būsenų tankį bei įvertinti koherentinės ir nekoherentinės smailių įtaką mažos ir didelės energijos fotoemisijos spektruose.
- Nustatyti, kaip  $\text{SrRuO}_3$  deguonies vakansijos gali būti susiję su stiprios elektronų koreliacijos efektais.



- Įvertinti monokristalines  $\text{SrRuO}_3$  elastines konstantas, makroskopinius elastinius parametrus ir mechaninį stabilumą.

## 1.2 Mokslinis naujumas ir reikšmė

Parodyta, jog hibridiniai funkcionalai gerokai patikslina  $\text{LaNiO}_3$  kamieninių būsenų ryšio energijos smailių padėtis, todėl eksperimentinius duomenis galima atkurti nenaudojant sudėtingesnių ir žymiai didesnių skaičiavimo resursų reikalaujančių metodų. Sukinio ir orbitos sąveikos įtraukimas užtikrina tinkamą O  $2s$  ir La  $5p$  būsenų identifikaciją spektre, o tarpusavyje derantys elektronų tankio pasiskirstymas, Mulikeno užpildos analizė ir atitinkamų orbitalių hibridizacija leidžia pateikti išbaigtą cheminio ryšio paveikslą.

$\text{SrRuO}_3$  atveju atskleista, kad patobulintieji funkcionalai efektyviai patikslina kristalinės sandaros aprašą iš esmės dėl vieno parametro modifikacijos pakaitinėje dalyje. Kalbant apie elektroninę sandarą, pateikiamas svarus įrodymas, jog natūraliai  $\text{SrRuO}_3$  nepasižymi skirtingomis elektroninėmis būsenomis savo tūryje ir paviršiuje. Be to, parodyta, kad nekoherentinė smailė, kuri eksperimentiškai stebima kaip platus petys ties 1.2–1.5 eV žemiau  $E_F$ , gali susiformuoti dėl O  $2p$  būsenų ir asimetrinės koherentinės Ru  $4d$  smailės formos. Deguonies vakansijų poveikis ryšio energijos spektrui leidžia manyti, jog šios gali būti atsakingos už tai, kas anksčiau buvo priskiriama stiprios elektronų koreliacijos efektams stochiometrinuose bandiniuose. Monokristalinės elastinės konstantos ir makroskopiniai elastiniai parametrai, apskaičiuoti naudojant įvairius funkcionalus, bent iš dalies užpildo egzistuojančią pažinimo spragą, o tetragoninės fazės mechaninio nestabilumo ir ortorombinės fazės izosimetrinio fazinio virsmo atradimas iškelia naujus klausimus apie fundamentalią  $\text{SrRuO}_3$  prigimtį ir technologinius taikymus.

## 1.3 Ginamieji teiginiai

1. Taikant DFT artinius ir jų hibridines modifikacijas skirtingoms ryšio energijos sritims, galima tiksliai atkurti svarbiausius  $\text{LaNiO}_3$  fotoemisijos spektro rezultatus. Tačiau tinkamai kamieninės srities smailių identifikacijai būtina įtraukti reliatyvistinę sukinio ir orbitos sąveiką.
2.  $\text{SrRuO}_3$  yra silpnai koreliuota medžiaga, turinti aiškiai išreikštą koherentinę Ru  $4d$

smailę ties Fermio lygmeniu. Deguonies vakansijų suformavimas leidžia atkurti anksčiau stebėtą stiprų spektrinio intensyvumo poslinkį nekoherentinės smailės link.

3. Nesant temperatūros ir slėgio poveikiui, tetragoninė  $\text{SrRuO}_3$  fazė yra mechaniškai nestabili. Struktūrinis virsmas, sietinas su sistemos perėjimu į energetiškai žemesnes būsenas, yra staigus  $\text{RuO}_6$  oktaedrų persiorientavimas  $x$  ir  $z$  ašių atžvilgiu.
4. Atliekant  $C_{44}$  tipo šlyties deformaciją, ortorombinė  $\text{SrRuO}_3$  fazė patiria izosimetrinį fazinį virsmą pasiekus  $\sim \pm 0.02$  deformacijos vertes. Struktūrinis virsmas, sietinas su tokiu elgesiu, yra žymus  $\text{RuO}_6$  oktaedrų pasisukimas apie  $z$  ašį.

## 1.4 Autoriaus įnašas ir darbo aprobacija

Disertacijos autorius atliko teorinius skaičiavimus, analizavo gautus duomenis ir kartu su bendraautoriais parengė publikacijas.

### **Gauti rezultatai publikuoti 4 moksliniuose straipsniuose:**

1. Š. Masys, S. Mickevičius, S. Grebinskij, V. Jonauskas, „Electronic structure of  $\text{LaNiO}_{3-x}$  thin films studied by x-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory“, Phys. Rev. B **82**, 165120 (2010).
2. S. Grebinskij, Š. Masys, S. Mickevičius, V. Lisauskas, V. Jonauskas, „*Ab initio* and photoemission study of correlation effects in  $\text{SrRuO}_3$  thin films“, Phys. Rev. B **87**, 035106 (2013).
3. Š. Masys, V. Jonauskas, S. Grebinskij, S. Mickevičius, V. Pakštas, M. Senulis, „Theoretical and experimental study of non-stoichiometric  $\text{SrRuO}_3$ : A role of oxygen vacancies in electron correlation effects“, Lith. J. Phys. **53**, 150 (2013).
4. Š. Masys, V. Jonauskas, „A first-principles study of structural and elastic properties of bulk  $\text{SrRuO}_3$ “, J. Chem. Phys. **139**, 224705 (2013).

### **Gauti rezultatai pristatyti 4 mokslinėse konferencijose:**

1. Š. Masys, V. Jonauskas, S. Mickevičius, S. Grebinskij, „Electronic structure of  $\text{LaNiO}_{3-x}$  thin films: X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical study“, Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies 2010: 3<sup>rd</sup> International Conference, Kaunas, Lithuania, 20–23 September, 2010: Program and Materials, p. 129–132.

2. Š. Masys, V. Jonauskas, E. Baškys, S. Mickevičius, S. Grebinskij, „Experimental and *ab initio* study on valence-band structure of SrRuO<sub>3</sub>“, Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies 2012: 4<sup>th</sup> International Conference, Kaunas, Lithuania, 14–17 May, 2012: Program and Materials, p. 593–596.
3. Š. Masys, V. Jonauskas, „Elastic properties of perovskite SrRuO<sub>3</sub>: An employment of revised density functional for solids“, Solid State Chemistry 2012: 10<sup>th</sup> International Conference, Pardubice, Czech Republic, 10–14 June, 2012: Book of Abstracts, p. 175.
4. Š. Masys, V. Jonauskas, „Ortorombinės SrRuO<sub>3</sub> fazės elastingos savybės“, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija: programa ir pranešimų tezės, Vilnius, 2013 m. birželio 10–12 d., p. 61.

## 1.5 Disertacijos struktūra

Disertaciją iš viso sudaro 6 skyriai ir 4 priedai. Pirmajame skyriuje pristatoma nagrinėjama problema, apibrėžiamas darbo tikslas ir uždaviniai, nurodomas mokslinis naujumas ir reikšmė, suformuluojami ginamieji teiginiai. Antrajame skyriuje trumpai apžvelgiama tankio funkcionalo teorija ir jos taikymai. Trečiajame skyriuje aprašomi naudoti skaičiavimo parametrai bei gautų duomenų analizei taikyti metodai. Ketvirtajame ir penktajame skyriuose atitinkamai pateikiami LaNiO<sub>3</sub> ir SrRuO<sub>3</sub> fizikinių savybių skaičiavimo rezultatai. Šeštajame skyriuje apibendrinamas darbas ir suformuluojamos išvados. Priedai A, B ir C yra skirti papildomai teorinei medžiagai, o priede D pateikti duomenys apie RuO<sub>6</sub> oktaedrų geometrijos kitimą. Disertacijos pabaigoje nurodoma cituojama literatūra.

## 2 Tankio funkcionalo teorijos apžvalga

Antrajame disertacijos skyriuje apžvelgiama tankio funkcionalo teorija (DFT), jos artiniai ir jų taikymai.

### 2.1 Pagrindai

Svarbiausias DFT koncepcinis postūmis yra elektronų tankio  $n(\mathbf{r})$ , kaip pagrindinio sistemoje aprašančio objekto, įvedimas. Šis dydis iš esmės nusako tikimybę aptikti bet kurią  $N$ -elektronės sistemos elektroną taške  $\mathbf{r}$ :

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds d^3x_2 \dots d^3x_N. \quad (2.1)$$

Čia  $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \equiv \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  žymi  $N$ -elektronės sistemos banginę funkciją, o  $(\mathbf{x} \equiv \mathbf{r}, s)$  reiškia erdviųjų ir sukininių koordinačių rinkinį. Remiantis Hohenbergo ir Kono teoremomis [51] bei Kono ir Šamo lygtimis [52],  $N$  elektronų, tarpusavyje sąveikaujančių statiniame branduolių kuriamame potencialo, uždavinys yra pakeičiamas į  $N$  tarpusavyje nesąveikaujančių elektronų, judančių efektyviame potencialo, uždavinį. Tačiau efektyvus potencialas parenkamas taip, kad užtikrintų, jog nesąveikaujančių elektronų tankis būtų lygiai toks pat kaip ir sąveikaujančios sistemos. Praktinis tokio uždavinio sprendimas susiveda į  $N$  vienelektronių lygčių sistemą:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{efekt.}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{x}), \quad (2.2)$$

kur elektronų tankis

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{x})|^2. \quad (2.3)$$

Efektinis potencialas sudaromas atsižvelgiant į elektronų ir branduolių trauką, elektronų tarpusavio stūmą bei mažą pataisą, atsirandančią dėl kinetinės energijos skirtumo sąveikaujančioje ir nesąveikaujančioje sistemose:

$$V_{\text{efekt.}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Vadinamasis pakaitinis-koreliacinis potencialas yra apibrėžiamas kaip

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.5)$$

todėl pagrindinis DFT uždavinys yra surasti pakaitinės-koreliacinės energijos  $E_{\text{XC}}[n]$  išraišką. Deja, tiksli  $E_{\text{XC}}[n]$  forma nėra žinoma, todėl ją tenka aproksimuoti. Tačiau kitaip nei Hartrio ir Foko (HF) metode [53, 54], net ir taikant DFT artinius yra atsižvelgiama į elektronų Kulono koreliaciją, be to, skaičiavimams reikia mažiau kompiuterinių resursų.

## 2.2 DFT artiniai

Viena iš paprasčiausių DFT aproksimacijų yra vadinama lokalinio tankio artiniu (LDA<sup>3</sup>). Jos pagrindas — tolygiai pasiskirsčiusių elektronų dujų modelis. Kadangi DFT teorijoje yra įprasta pakaitinę-koreliacinę energiją  $E_{\text{XC}}[n]$  išskaidyti į pakaitinę  $E_{\text{X}}[n]$  ir koreliacinę  $E_{\text{C}}[n]$  dalis, LDA atveju turime

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n] = E_{\text{X}}^{\text{LDA}}[n] + E_{\text{C}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) [\varepsilon_{\text{X}}^{\text{LDA}}(n) + \varepsilon_{\text{C}}^{\text{LDA}}(n)] d^3r = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(n) d^3r, \quad (2.6)$$

kur  $\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(n)$  žymi pakaitinės-koreliacinės energijos tankį, tenkantį elektronui. Tiksliai tolygiai pasiskirsčiusių elektronų dujų pakaitinės energijos išraiška yra žinoma [55]:

$$\varepsilon_{\text{X}}^{\text{LDA}}(n) = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.7)$$

tačiau su koreliacine energija situacija yra sudėtingesnė, nes norint gauti bent apytikrą jos formą tenka remtis modeliavimu arba eksperimentiniais duomenimis. Voskui, Vilkui ir Nusairui [56] pavyko atlikti tam tikrą Monte Karlo skaičiavimų interpoliaciją, tad jų pasiūlyta išraiška:

$$\varepsilon_{\text{C}}^{\text{LDA}}(n) = \frac{A}{2} \left( \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right), \quad (2.8)$$

---

<sup>3</sup>angl. *Local Density Approximation*

kur  $x = \left[ \frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{6}}$ , o  $X(x) = x^2 + bx + c$ ; parametrai  $A = 0.0621814$ ,  $x_0 = -0.409286$ ,  $b = 13.072$ ,  $c = 42.7198$  ir  $Q = \sqrt{(4c - b^2)} = 0.044899$ .

Nors, turint omenyje LDA modelio paprastumą, jis gan neblogai atkuria įvairias fizikines savybes, vis dėlto tikslesniems rezultatams gauti būtina įtraukti informaciją apie elektronų tankio kitimą. Todėl vadinamieji apibendrintieji gradientiniai artiniai (GGA<sup>4</sup>) jau priklauso ne tik nuo elektronų tankio  $n(\mathbf{r})$ , bet ir nuo jo gradiento  $\nabla n(\mathbf{r})$ . Vienas iš pačių populiariausių GGA funkcionalų buvo pasiūlytas Perdju, Burkės ir Ernzerhofo (PBE) [57], stengiantis atsižvelgti į kuo daugiau tikslų teorinių apribojimų. PBE pakaitinės energijos dalis užrašoma kaip

$$E_X^{\text{PBE}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_X^{\text{LDA}}(n) F_X^{\text{PBE}}(s) d^3r, \quad (2.9)$$

kur pakaitinis daugiklis

$$F_X^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2(\mathbf{r})} \right], \quad (2.10)$$

o bedimensis redukuotasis tankio gradientas

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})}. \quad (2.11)$$

Parametrai  $\kappa$  ir  $\mu$  atitinkamai lygūs 0.8041 ir 0.2195. PBE koreliacinė energija yra pateikiama kiek kitaip:

$$E_C^{\text{PBE}}[n] = \int n(\mathbf{r}) [\varepsilon_C^{\text{LDA}}(n) + H(n, t)] d^3r, \quad (2.12)$$

kur

$$t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{4 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{6}} n^{\frac{7}{6}}(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

tai pat žymi tam tikrą redukuotąjį tankio gradientą, o  $H(n, t)$  išreiškiamas

$$H(n, t) = \gamma \ln \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2(\mathbf{r}) \left[ \frac{1 + At^2(\mathbf{r})}{1 + At^2(\mathbf{r}) + A^2 t^4(\mathbf{r})} \right] \right) \quad (2.14)$$

su

$$A = \left[ \frac{\beta}{\gamma} \right] \left( \exp \left[ -\frac{\varepsilon_C^{\text{LDA}}(n)}{\gamma} \right] - 1 \right)^{-1} \quad (2.15)$$

ir koeficientų vertėmis  $\gamma = 0.031091$  bei  $\beta = 0.066725$ . Įvairūs skaičiavimai parodė, jog,

<sup>4</sup>angl. *Generalized Gradient Approximation*

lyginant su LDA, PBE artinys iš tiesų ženkliai pagerino tiek molekulių, tiek kietųjų kūnų fizikinių savybių atkūrimą. Tačiau kai kurie kietųjų kūnų struktūriniai parametrai, pavyzdžiui, gardelės konstantos, buvo gaunamos didesnės nei turėtų būti. Įdomu tai, jog tik visai neseniai buvo suprasta, kad dėl labai ribotos savo formos tiek LDA, tiek GGA funkcionalai negali vienu metu gerai aprašyti ir molekulių, ir kristalinių sistemų. Todėl pastarosioms buvo pasiūlyti patobulintieji artiniai, iš kurių vienas, pavadintas PBEsol [58], skiriasi nuo PBE tik dviem parametrais:

$$\mu_{\text{PBE}} = 0.2195 \rightarrow \mu_{\text{PBEsol}} = \frac{10}{81} \approx 0.1235 \quad (2.16)$$

pakaitinėje dalyje ir

$$\beta_{\text{PBE}} = 0.066725 \rightarrow \beta_{\text{PBEsol}} = 0.046 \quad (2.17)$$

koreliacinėje dalyje. Pakaitinės dalies parametro  $\mu$  modifikacija sietina su tuo, jog, kitaip nei molekulėse, kietuosiuose kūnuose elektronų tankis paprastai kinta lėtai, todėl

$$F_X^{\text{PBE}}(s) = 1 + \mu s^2(\mathbf{r}) + \dots \quad (s \rightarrow 0) \quad (2.18)$$

yra svarbi tiksli antros eilės gradientinio plėtinio vertė ( $\frac{10}{81}$ ) lėtai kintančioms elektronų dujoms [59].

Kiti autoriai rėmėsi panašiais argumentais, tačiau dar pasiūlė pakoreguoti pačią pakaitinio daugiklio formą. SOGGA pakaitinis daugiklis [60] su  $\kappa = 0.552$  ir  $\mu = \frac{10}{81}$ :

$$F_X^{\text{SOGGA}}(s) = 1 + \kappa \left( 1 - \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2(\mathbf{r})} \right] - \frac{1}{2} \exp \left[ -\frac{\mu}{\kappa} s^2(\mathbf{r}) \right] \right). \quad (2.19)$$

Tuo tarpu WC [61] pakaitinis daugiklis su  $\kappa$  ir  $\mu$  vertėmis iš PBE funkcionalo:

$$F_X^{\text{WC}}(s) = 1 + \kappa \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{x(s)}{\kappa}} \right], \quad (2.20)$$

kur

$$x(s) = \frac{10}{81} s^2(\mathbf{r}) + \left( \mu - \frac{10}{81} \right) s^2(\mathbf{r}) \exp[-s^2(\mathbf{r})] + \ln[1 + c s^4(\mathbf{r})] \quad (2.21)$$

su  $c = 0.0079325$ . Išsamūs gardelės konstantų skaičiavimai [62], atlikti naudojant patobulintuosius funkcionalus, atskleidė, jog iš tikrųjų PBEsol, SOGGA ir WC artiniai daugeliu atveju patikslino LDA ir PBE duodamus rezultatus.

## 2.3 Elektronų sąveika su savimi

Akivaizdu, jog aprašant vienelektronę sistemą joje neturėtų figūruoti elektronų Kulono stūmos ir pakaitinė-koreliacinė energijos. Tačiau dėl apytikrio LDA ir GGA artinių  $E_{XC}[n]$  pavidalo šie energijos nariai vienas kito tiksliai nepanaikina, todėl elektronas yra priverstas sąveikauti su potencialu, kurį kuria ir jis pats. Tokia nepageidaujama DFT artinių savybė yra vadinama sąveikos su savimi paklaida (SIE<sup>5</sup>). Žinoma, SIE būdinga ne tik vienelektronėms, bet ir daugiaelektronėms sistemoms — tiesiog vienelektroniu atveju ją lengviausia identifikuoti. Manoma, jog dažniausiai būtent SIE lemia netikslius įvairių skaičiavimų rezultatus, ypač kuomet nagrinėjamos smarkiai lokalizuotų elektronų būsenos.

Vienas iš galimų SIE sumažinimo būdų yra vadinamųjų hibridinių funkcionalų panaudojimas. Hibridiniai funkcionalai nuo DFT artinių skiriasi tuo, jog juose įtraukiama dalis tikslios HF pakaitinės energijos. PBE0 [63] atveju

$$E_{XC}^{PBE0}[n] = E_{XC}^{PBE}[n] + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}[n]) \quad (2.22)$$

PBE dalis sudaro 75%, o HF 25% visos pakaitinės energijos. Tačiau atkreiptinas dėmesys į tai, kad tikslios pakaitinės energijos dalis, leidžianti gauti geresnius rezultatus, kiekvienai medžiagai skiriasi, todėl atliekant skaičiavimus visą laiką reikia sistemingai iširti rezultatų priklausomybę nuo įtraukiamo  $E_X^{HF}$  kiekio.

---

<sup>5</sup>angl. *Self-Interaction Error*



# 3 Skaičiavimo parametrai ir analizės metodai

Trečiajame disertacijos skyriuje yra aprašomi skaičiavimams naudotų kvantinės chemijos paketų parametrai bei gautų duomenų analizei taikyti metodai.

## 3.1 Kvantinės chemijos paketai

Periodinės kristalinės  $\text{LaNiO}_3$  ir  $\text{SrRuO}_3$  struktūros buvo modeliuotos tam panaudojant CRYSTAL09 [64] kvantinės chemijos paketą, kuriame kristalinės banginės funkcijos yra išreiškiamos tiesinėmis atominių Gauso tipo orbitalių kombinacijomis. Kalbant apie  $\text{SrRuO}_3$  bazines funkcijas, Sr ir Ru atomų kamieninių elektronų ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ) būsenoms aprašyti buvo panaudoti Hėjaus ir Vadto [65] pasiūlyti pseudopotencialai. Likusių Sr atomo elektronų ( $4s^2 4p^6 5s^2$ ) bazinės funkcijos buvo paimitos iš darbo, kuriame tyrinėtas  $\text{SrTiO}_3$  [66], o likusioms Ru atomo ( $4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$ ) bazinėms funkcijoms buvo panaudotas modifikuotasis molekulinis LANL2DZ bazinių funkcijų rinkinys [67] prieš tai jį optimizavus kristaliniams skaičiavimams. Deguonies bazinės funkcijos buvo paimitos iš  $\text{CaCO}_3$  [68] tyrimų.  $\text{LaNiO}_3$  atveju tiek Ni, tiek O atomai aprašyti bazinėmis funkcijomis iš to paties šaltinio [69]. La atomo kamieniniams elektronams ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ ) pritaikytas Hėjaus ir Vadto pseudopotencialas, o likusiems elektronams ( $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ) — bazinės funkcijos iš  $\text{LaMnO}_3$  skaičiavimų [70].

Papildomi molekuliniai HF skaičiavimai su DIRAC08 [71] ir GAUSSIAN03 [72] kvantinės chemijos paketais buvo atlikti siekiant atskleisti reliatyvistinių efektų svarbą  $\text{LaNiO}_3$  elektroninei sandarai. Struktūriniai 15 atomų elementariojo narvelio, modeliuojamo kaip tam tikro molekulinio darinio, parametrai buvo paimiti iš [9]. Reliatyvistiniams skaičiavimams su DIRAC08 panaudotos specialios La bazinės funkcijos iš [73], tuo tarpu nereliatyvistiniams skaičiavimams su GAUSSIAN03 paimitas standartinis Hėjaus ir Vadto pseudopotencialas kartu su tų pačių autorių pasiūlytomis likusius elektronus aprašančiomis funkcijomis. Siekiant sumažinti skaičiavimo laiko sąnaudas, abiem atvejais Ni ir O atomams atitinkamai panaudoti 3-21G [74] bei STO-2G [75] bazinių funkcijų rinkiniai.

Visi šiame darbe pristatyti skaičiavimai buvo atlikti laikant, jog skirtingos orientacijos  $\text{SrRuO}_3$  ir  $\text{LaNiO}_3$  elektronų sukiniai yra tarpusavyje kompensuoti.

## 3.2 Analizės metodai

Pilnutinę deformuoto kristalo elementariojo narvelio energiją galima skleisti Teiloro eilute deformacijų atžvilgiu

$$E(\varepsilon) = E_0 + \sum_{\alpha=1}^6 \left. \frac{\partial E(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_\alpha} \right|_{\varepsilon=0} \varepsilon_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^6 \left. \frac{\partial^2 E(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right|_{\varepsilon=0} \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta + \dots, \quad (3.1)$$

kur  $E_0 = E(0)$  reiškia pilnutinę nedeformuoto kristalo elementariojo narvelio energiją. Atsižvelgus į sąryšius [76]

$$\sigma_\alpha = \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial E(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_\alpha} \right|_{\varepsilon=0} \quad (3.2)$$

bei

$$C_{\alpha\beta} = \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right|_{\varepsilon=0}, \quad (3.3)$$

(3.1) išraiška gali būti atitinkamai užrašyta

$$E(\varepsilon) = E_0 + V_0 \sum_{\alpha=1}^6 \sigma_\alpha \varepsilon_\alpha + \frac{V_0}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta + \dots, \quad (3.4)$$

kur  $V_0$  žymi nedeformuoto kristalo elementariojo narvelio tūrį. Jeigu išorinių jėga neveikiama kristalinė sistema yra pusiausvyros būsenos, tuomet tiesinis (3.4) išraiškos narys yra lygus nuliui, o monokristalines elastines konstantas  $C_{\alpha\beta}$  galima gauti atlikus pilnutinės energijos aproksimaciją polinomialis ir įvertinus koeficientą prie kvadratinio nario. Tačiau norint likti Huko dėsnio galiojimo ribose, kristalo deformacijos turėtų būti pakankamai mažos. Šiame darbe deformacijų dydis  $\delta$  kito nuo  $-0.03$  iki  $0.03$ . Siekiant tikslesnio įvertinimo, pilnutinė deformuoto elementariojo narvelio energija buvo aproksimuojama 5 eilės polinomialis. Be to, atlikus deformaciją, atomams buvo leidžiama užimti žemiausios energijos padėtis deformuotoje sistemoje.

Kristalinė sistema yra laikoma mechaniškai stabilia, jeigu esant bet kokiai pakankamai mažai deformacijai jos tamprumo energiją (3.4) išraiškoje aprašantis kvadratinis narys išlieka teigiamas [77]. Jeigu jis įgauna neigiamą reikšmę, sistema yra mechaniškai nestabili. Šie reikalavimai apriboja galimas monokristalinių elastinių konstantų  $C_{\alpha\beta}$  vertes.

## 4 LaNiO<sub>3</sub> savybių skaičiavimas

Ketvirtajame disertacijos skyriuje yra pateikiami LaNiO<sub>3</sub> kristalinės ir elektroninės sandaros skaičiavimo rezultatai.

### 4.1 Kristalinė sandara

Skaičiavimai rodo, jog standartiniai LDA ir PBE artiniai duoda statistiškai panašų kristalinės sandaros parametrų nuokrypį nuo žematemperatūrių eksperimentinių verčių, atitinkamai 1.34 ir 1.26%. Tuo tarpu patobulintasis PBEsol funkcionalas nuokrypį nuo eksperimentinių duomenų sumažina iki 0.33%. Įdomu tai, kad naudojant hibridinį PBE0 funkcionalą, kuriame įtraukiama tam tikra HF pakaitinės energijos dalis, kristalinių parametrų aprašas yra patikslinamas PBE rezultatų atžvilgiu — ligi 0.74%. Tiesa, pakaitinei HF daliai viršijus 30%, rezultatai suprastėja.

### 4.2 Elektroninė sandara

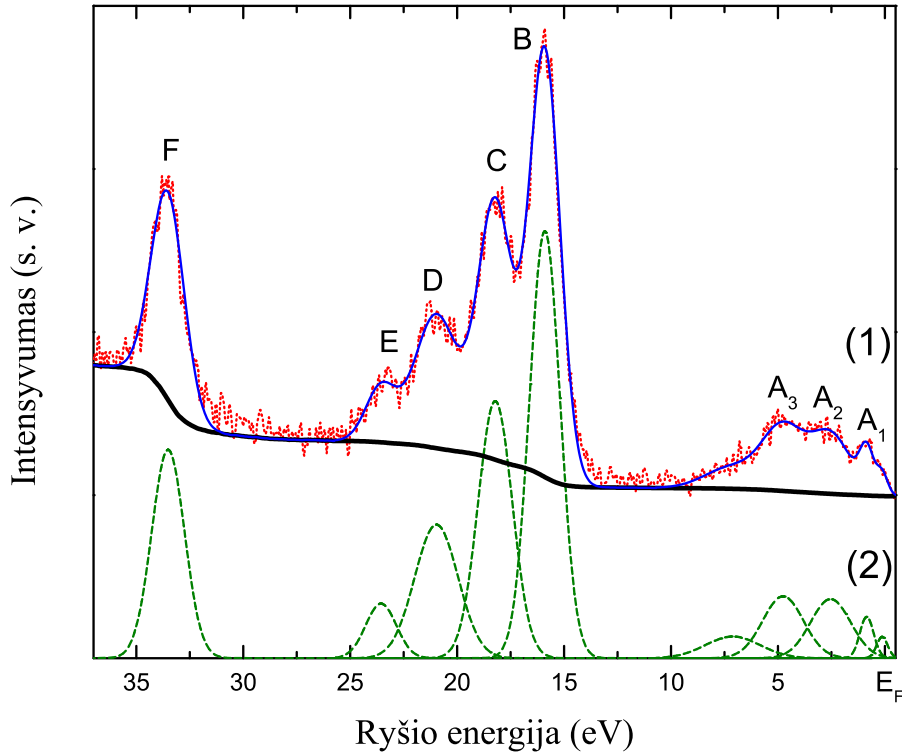
Eksperimentinis LaNiO<sub>3</sub> elektroninės sandaros spektras, gautas panaudojus kietosios rentgeno spinduliuotės fotoemisijos spektroskopiją (HAXPES<sup>6</sup>), pavaizduotas 4.1 pav. Jame matyti, jog valentinė ryšio energijos sritis ties Fermio lygmeniu ( $E_F$ ) yra sudaryta iš trijų neintensyvių smailių A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> ir A<sub>3</sub>. Toliau išsidėstę aiškiai išreikštos kamieninės srities smailės B, C, D, E ir F. Savo ruožtu energijos būsenų tankis (DOS<sup>7</sup>), apskaičiuotas taikant PBEsol ir PBE0 artinius, pateiktas 4.2 ir 4.3 pav. Iš čia matyti, jog valentinė LaNiO<sub>3</sub> juosta iš esmės yra sudaryta iš Ni 3*d* ir O 2*p* orbitalių, tuo tarpu viršutinė kamieninė sritis yra suformuota iš La 5*p* ir O 2*s* būsenų. Apatinėje kamieninėje srityje dominuoja La 5*s* elektronai. Reikėtų atkreipti dėmesį į tai, kad valentinėje juostoje Ni 3*d* ir O 2*p* orbitalės yra smarkiai persikloję, kas byloja apie kovalentinę Ni-O ryšio prigimtį. O tai, jog La 5*d* orbitalės yra labai silpnai išreikštos, faktiškai nusako joninį La-O ryšio tipą. Toks LaNiO<sub>3</sub> cheminio ryšio paveikslas gerai dera su elektronų tankio pasiskirstymu bei Mulikeno užpildos analize, pagal kurią, La, Ni ir O atomų krūviai atitinkamai yra lygūs  $\sim +2.5$ ,  $\sim +1$  ir  $\sim -1.2$ .

Palyginus eksperimentinį ir teorinius spektrus, galima pastebėti, kad 4.2 ir 4.3 pav. La

---

<sup>6</sup>angl. *Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy*

<sup>7</sup>angl. *Density of States*



**4.1 pav.** LaNiO<sub>3-x</sub> plėvelės HAXPES ( $h\nu = 3000$  eV) spektras: (1) eksperimentiniai duomenys (taškai), fonas (stora ištisinė linija) ir spektro gaubtinė (plona ištisinė linija), (2) mažiausių kvadratų metodu atitaikytos spektrinės komponentės (brūkšniuotos linijos) [78].

5p/O 2s srityje yra tik trys smailės, kai 4.1 pav. jų yra keturios. Pasirodo, jog norint atkurti visas eksperimentines smailes B, C, D ir E, būtina atsižvelgti į reliatyvistinę sukinių ir orbitos sąveiką. Molekuliniai HF skaičiavimai, atlikti įtraukus bei neįtraukus sukinių ir orbitos sąveikos, yra pavaizduoti 4.4 pav. Iš čia matyti, kad smailes B ir C atitinka La 5p<sub>3/2</sub> ir 5p<sub>1/2</sub> būsenas. Kadangi nereliatyvistiniai kristaliniai skaičiavimai atkuria tik vieną La 5p smailę vietoje dviejų su  $J = 1/2$  ir  $J = 3/2$ , ši buvo pavadinta B/C ir, palyginimo dėlei, įvertinta vidutinė eksperimentinė La 5p būsenos ryšio energija:

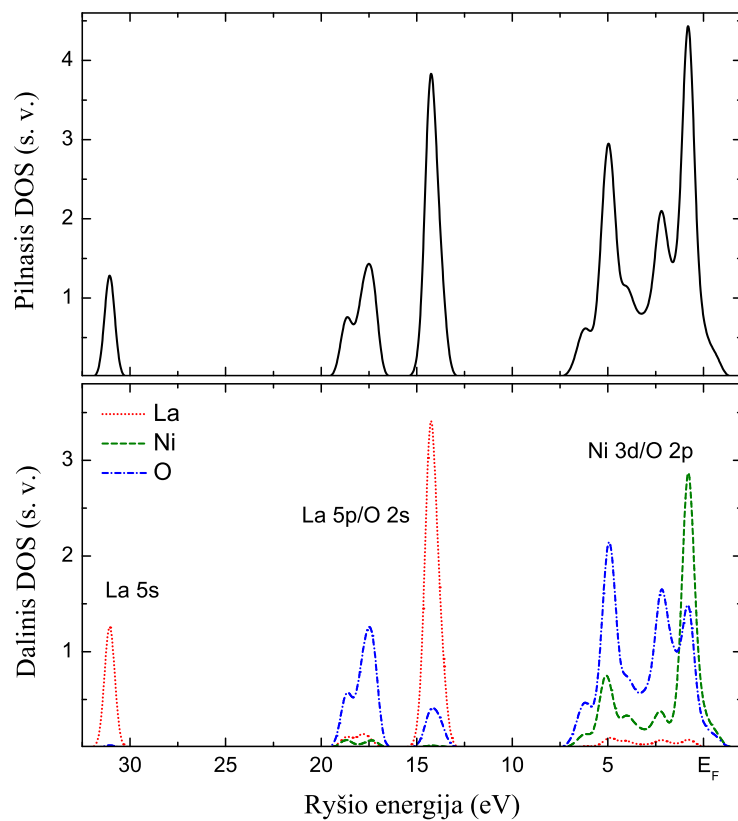
$$E_{5p} = \frac{E_{5p_{3/2}}[J_{3/2}] + E_{5p_{1/2}}[J_{1/2}]}{[J_{3/2}] + [J_{1/2}]}, \quad (4.1)$$

kur  $[J_x] = 2x + 1$  išreiškia statistinį energijos lygmens svorį.

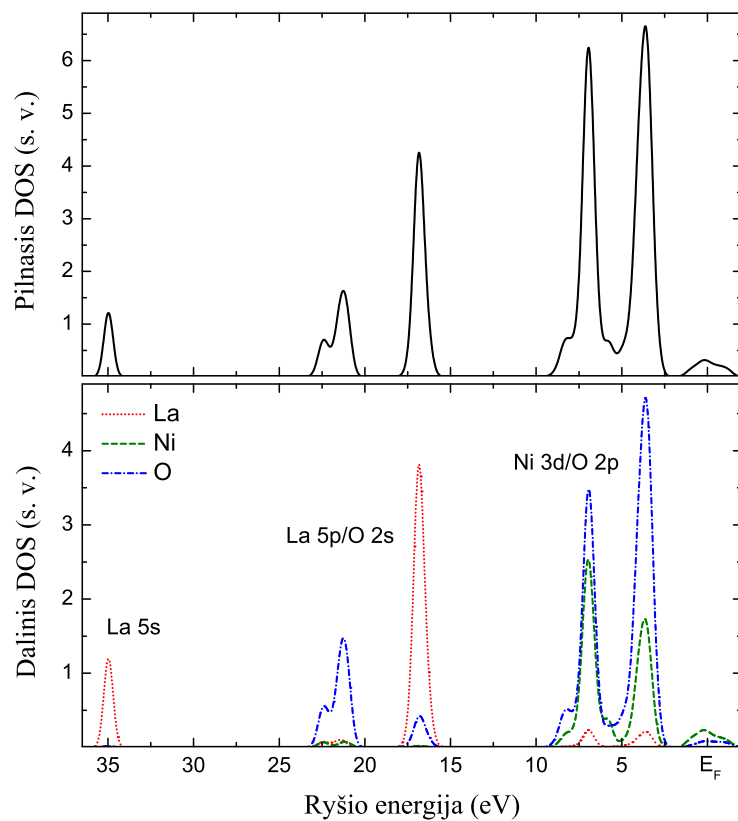
Eksperimentinių ir apskaičiuotų kamieninės LaNiO<sub>3</sub> srities smailių ryšio energijos padečių palyginimas yra pateiktas 4.1 lentelėje. Vidutinės absoliučiosios santykinės paklaidos (MARE<sup>8</sup>), kuri išreiškiama kaip

$$\text{MARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{E_i^{\text{ap.sk.}} - E_i^{\text{eksp.}}}{E_i^{\text{eksp.}}} \right|, \quad (4.2)$$

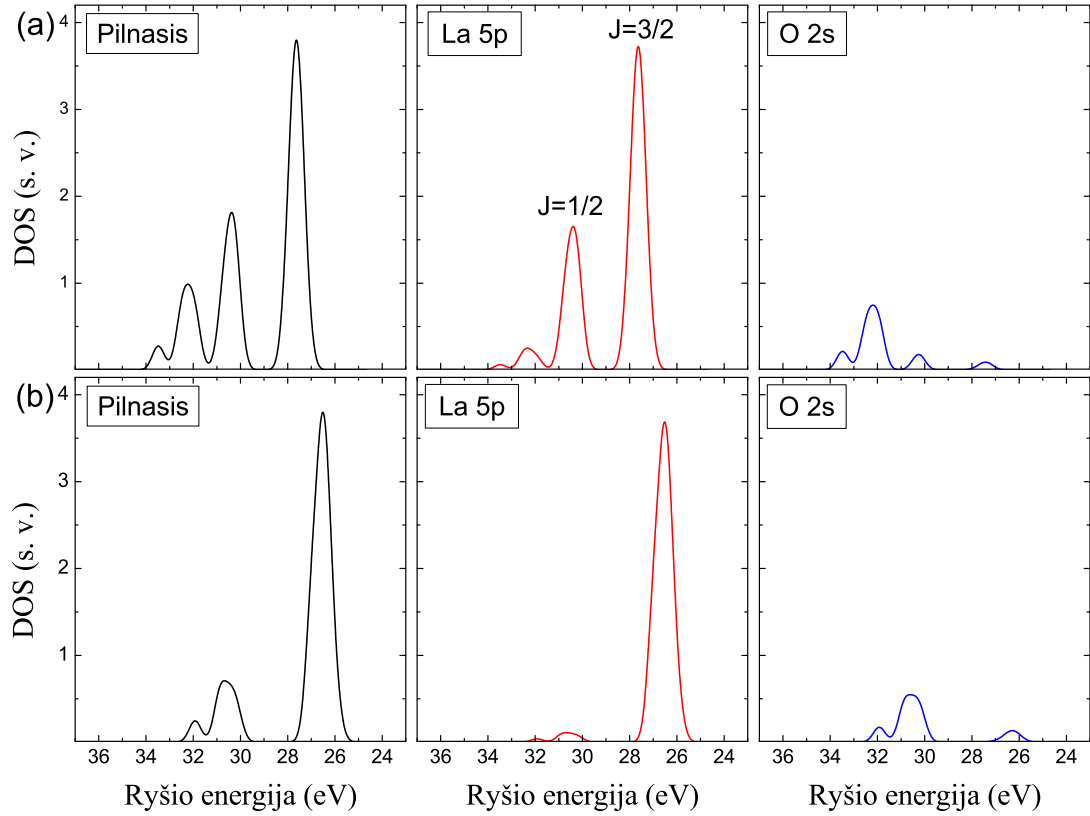
<sup>8</sup>angl. *Mean Absolute Relative Error*



**4.2 pav.** Pilnasis ir dalinis  $\text{LaNiO}_3$  DOS, apskaičiuotas naudojant PBEsol pakaitinį-koreliacinį funkcionalą.



**4.3 pav.** Pilnasis ir dalinis  $\text{LaNiO}_3$  DOS, apskaičiuotas naudojant hibridinį PBE0 pakaitinį-koreliacinį funkcionalą su 30% HF dalimi.



**4.4 pav.** Pilnasis ir dalinis La 5p/O 2s srities DOS, apskaičiuotas HF metodu molekuliniai 15 atomų sistemai naudojant: (a) reliatyvistinį hamiltonianą ir (b) nereliatyvistinį hamiltonianą.

**4.1 lentelė.** Apskaičiuotų kamieninės LaNiO<sub>3</sub> srities smailių ryšio energijos padėčių (eV) palyginimas su eksperimentiniais duomenimis [78]. MARE (%) žymi vidutinę absoliučiąją santykinę paklaidą. Skaičiai skliaustuose (%) atitinka kiekvienos smailės absoliučiąją santykinę paklaidą.

	LDA	PBEsol	PBE	PBE0 su procentine HF dalimi						Eksp.
				15%	20%	25%	30%	35%	40%	
B/C	14.02 (15.93)	14.25 (14.50)	14.39 (13.69)	15.55 (6.71)	15.97 (4.20)	16.40 (1.62)	16.85 (1.08)	17.25 (3.48)	17.69 (6.12)	16.67
D	17.26 (17.72)	17.49 (16.58)	17.60 (16.07)	19.35 (7.73)	20.02 (4.53)	20.58 (1.86)	21.26 (1.38)	21.84 (4.15)	22.56 (7.58)	20.97
E	18.43 (21.78)	18.62 (20.98)	18.75 (20.42)	20.50 (12.99)	21.12 (10.36)	21.75 (7.68)	22.38 (5.01)	23.04 (2.21)	23.71 (0.64)	23.56
F	30.85 (7.93)	31.06 (7.30)	31.34 (6.46)	33.09 (1.25)	33.72 (0.63)	34.35 (2.51)	34.97 (4.36)	35.61 (6.27)	36.23 (8.12)	33.51
MARE	15.84	14.84	14.16	7.17	4.93	3.42	2.96	4.03	5.62	

vertės rodo, kad DFT artiniai duoda per mažas kamieninių būsenų ryšio energijas, kai tuo tarpu hibridiniai funkcionalai jas gerokai patikslina. Įdomu tai, jog situacija tampa priešinga, kuomet pereinama į valentinę juostą: čia hibridiniai funkcionalai nesugeba atkartoti fotoemisijos spektro, o DFT artinių rezultatai, parodyti 4.2 lentelėje, gerai dera su eksper-

**4.2 lentelė.** Apskaičiuotų valentinės  $\text{LaNiO}_3$  srities smailių ryšio energijos padėčių (eV) palyginimas su eksperimentiniais duomenimis [78]. MARE (%) žymi vidutinę absoliučiąją santykinę paklaidą. Skaičiai skliaustuose (%) atitinka kiekvienos smailės absoliučiąją santykinę paklaidą.

	LDA	PBEsol	PBE	Eksp.
$A_1$	0.78 (8.82)	0.81 (4.66)	0.80 (6.12)	0.85
$A_2$	2.08 (18.27)	2.19 (13.86)	2.25 (11.34)	2.54
$A_3$	4.91 (3.11)	4.97 (4.37)	4.93 (3.55)	4.76
MARE	10.07	7.63	7.00	

imentu<sup>9</sup>. Taip atsitinka, nes kamieniniai elektronai yra smarkiai lokalizuoti, todėl jų SIE įtaka gerokai išauga. Dalies HF pakaitinės energijos įtraukimas į hibridinius funkcionalus kompensuoja SIE poveikį, todėl šie sugeba tiksliau atkurti kamieninių būsenų spektrą. Tačiau valentinėje juostoje elektronai yra delokalizuoti, o tai gerai dera su homogenišku elektronų dujų modeliu, kurio pagrindu funkcionuoja DFT artiniai. Šiuo atveju dalies HF pakaitinės energijos įtraukimas išderina DFT artinių savybes ir pablogina jų rezultatus.

<sup>9</sup>Nors iš pirmo žvilgsnio 4.2 lentelėje pateiktos MARE vertės atrodo gan didelės, reikia turėti omenyje tai, kad didžiausia absoliučioji paklaida siekia vos 0.46 eV.

## 5 SrRuO<sub>3</sub> savybių skaičiavimas

Penktajame disertacijos skyriuje yra pateikiami SrRuO<sub>3</sub> kristalinės ir elektroninės sandaros tyrimai, įvertintos elastingės savybės, mechaninis stabilumas bei vakansijų įtaką elektroninėms būsenoms.

### 5.1 Kristalinė sandara

Kalbant apie kristalinės sandaros skaičiavimus, parodyta, jog patobulintieji DFT artiniai — PBEsol, SOGGA ir WC — duoda tikslesnius rezultatus nei standartiniai LDA ir PBE funkcionalai. Pavyzdžiui, vidutinis PBEsol nuokrypis nuo žematemperatūrių eksperimentinių duomenų siekia 0.87%, kai tuo tarpu LDA jis yra 1.03%, o PBE 1.86%. Taip pat atskleista, kad tikslios antros eilės gradientinio plėtinio vertės ( $\frac{10}{81}$ ) atkūrimas pakaitinėje patobulintųjų funkcionalų dalyje yra svarbiausias veiksnys, lemiantis jų patobulinimo efektyvumą.

### 5.2 Elektroninė sandara ir vakansijų suformavimas

Elektroninė SrRuO<sub>3</sub> sandara, apskaičiuota naudojant PBEsol artinį, yra pateikta 5.1 pav. Iš čia matyti, jog Sr 4*d* būsenų įtaka yra labai menka, todėl valentinę juostą iš esmės formuoja smarkiai persikloję Ru 4*d* ir O 2*p* orbitalės. Be to, aiškiai išreikštą smailę ties Fermio lygmeniu daugiausia sudaro Ru 4*d* būsenos, o O 2*p* ima dominuoti, kai ryšio energija kinta nuo 2 iki 8 eV.

Eksperimentinis SrRuO<sub>3</sub> elektroninės sandaros spektras, gautas panaudojus ultravioletinės fotoemisijos spektroskopiją (UPS<sup>10</sup>), pavaizduotas 5.2 pav. Čia pateiktoje įklijoje matyti, kad Ru 4*d* dalinis spektrinis svoris (PSW<sup>11</sup>) gerai sutampa su 5.1 pav. esančiu Ru 4*d* daliniu energijos būsenų tankiu (PDOS<sup>12</sup>). Svarbu ir tai, jog Ru 4*d* PSW turi aiškiai matomą koherentinę spektro dalį ties  $E_F$ . Šie pastebėjimai leidžia teigti, kad spektrinio intensyvumo poslinkio nekoherentinės smailės link, anksčiau stebėto su *ex situ* bandiniais<sup>13</sup> [31–33, 80–83],

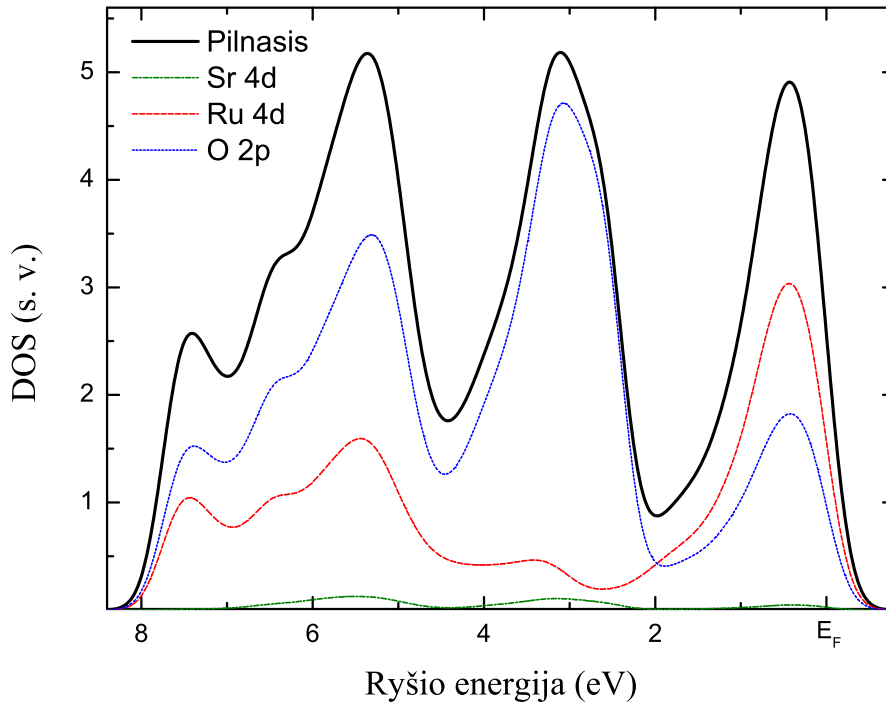
<sup>10</sup>angl. *Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*

<sup>11</sup>angl. *Partial Spectral Weight*

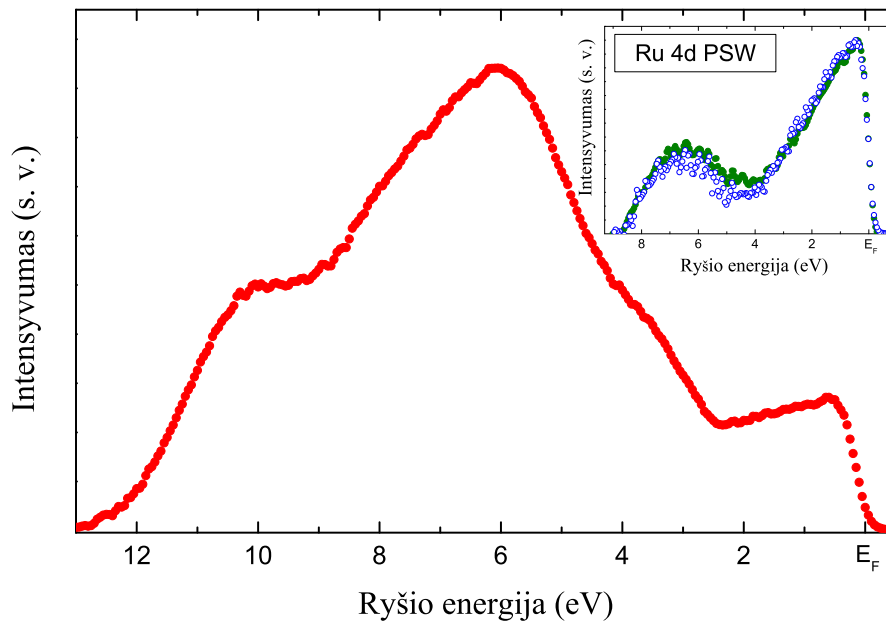
<sup>12</sup>angl. *Projected Density of States*

<sup>13</sup>Paprastai bandiniai yra paruošiami dviem būdais: nuo užauginimo vakuume iki pat matavimų nebūna patyrę sąlyčio su atmosfera (*in situ*) arba po užauginimo kurį laiką patiria atmosferos poveikį, todėl prieš atliekant matavimus reikia atlikti jų paviršiaus valymą (*ex situ*) [23].



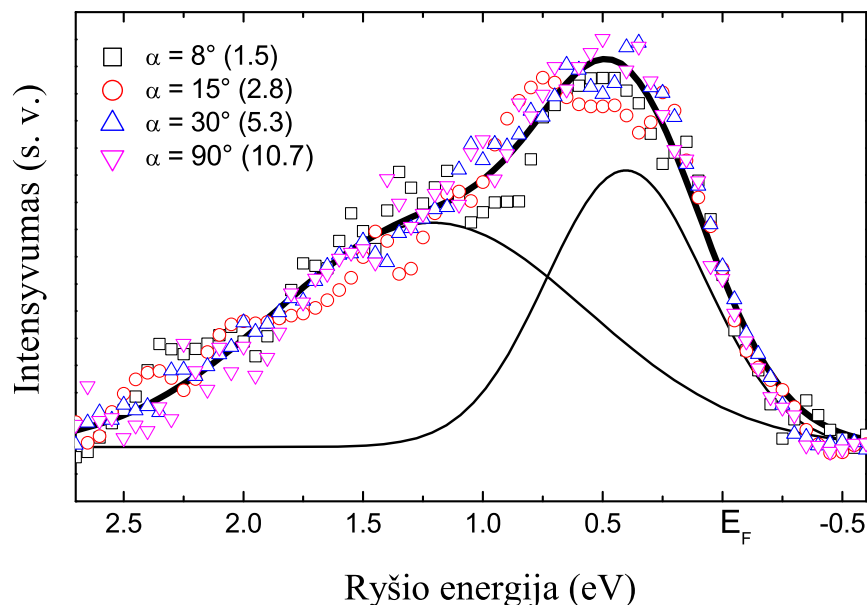


**5.1 pav.** Pilnasis ir dalinis SrRuO<sub>3</sub> DOS, apskaičiuotas naudojant PBEsol pakaitinį-koreliacinį funkcionalą.



**5.2 pav.** SrRuO<sub>3</sub> plėvelės UPS ( $h\nu = 59.5$  eV) spektras. Įklijoje pavaizduotas Ru 4d PSW, gautas dviem skirtingais duomenų apdorojimo būdais [79]. Bandinys buvo pakaitintas iki 200 °C siekiant pašalinti paviršiaus apnašas.

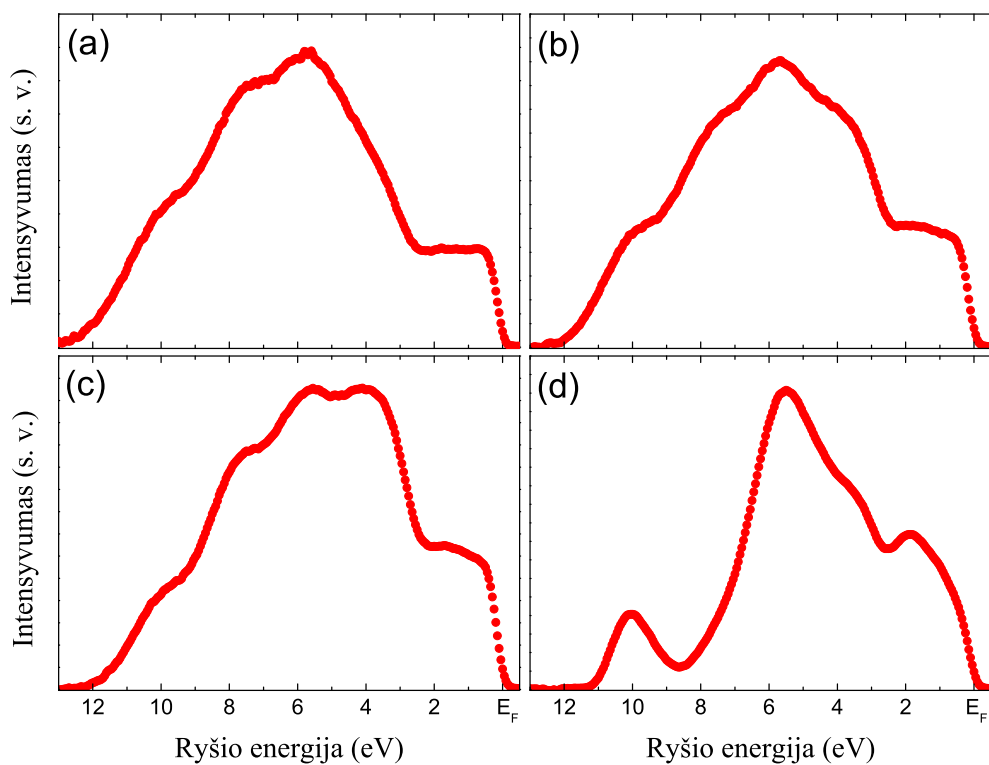
būtų galima išvengti tinkamai paruošus medžiagas matavimams. Atkreiptinas dėmesys į tai, kad *in situ* bandiniai iš tikrųjų pasižymi gerokai labiau išreikštu Ru 4d PSW ties Fermio lygmeniu [34, 35], kas atitinka idėją, jog nekoherentinės smailės dominavimą koherentinės atžvilgiu gali lemti nenatūralios paviršinės būsenos, susidaranti bandinių valymo ir (arba) auginimo metu.



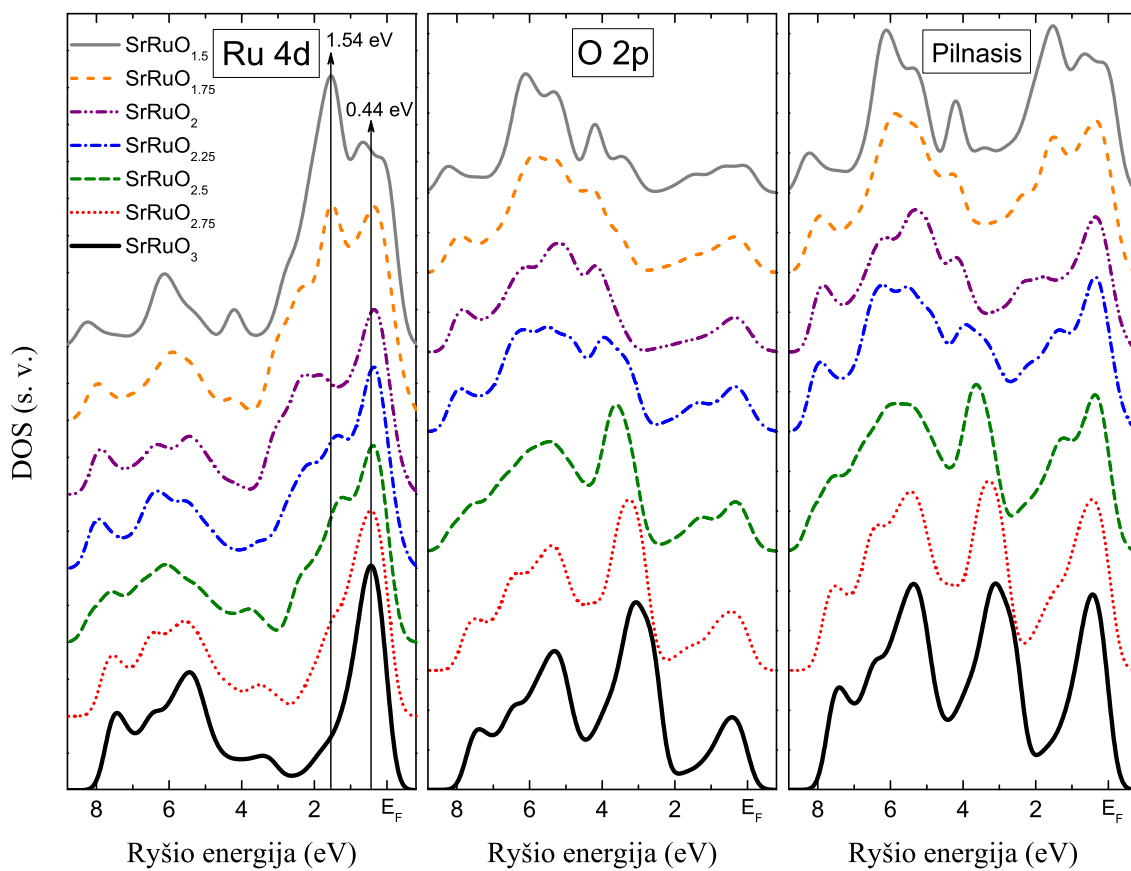
**5.3 pav.** SrRuO<sub>3</sub> plėvelės HAXPES ( $h\nu = 3000$  eV) spektro Ru 4d dominuojamos dalies priklausomybė nuo fotoelektronų emisijos kampo. Tuščiaviduriai simboliai žymi eksperimentinius duomenis, stora linija yra spektro gaubtinė, o plonos linijos atitinka spektrines komponentes. Skliausteliuose pateiktos fotoelektronų išlaisvinimo gylio vertės, išreikštos monosluoksniais [79].

Tam, kad pamatytume, kokia yra Ru 4d PSW priklausomybė nuo bandinio gylio, iš kurio išlaisvinami fotoelektronai, buvo atlikti HAXPES matavimai. 5.3 pav. pavaizduotas spektras rodo, kad Ru 4d PSW nepriklauso nuo fotoelektronų išlaisvinimo gylio — koherentinės ir nekoherentinės dalių, atitinkančių spektrines komponentes, intensyvumai išlieka pastovūs, o tai reiškia, kad natūraliai SrRuO<sub>3</sub> nepasižymi skirtingomis elektroninėmis būsenomis savo tūryje ir paviršiuje. Be to, nekoherentinė smailė pasireiškia tik kaip platus petys ties  $\sim 1.5$  eV, o ne kaip atskiras pikas. Įdomu tai, kad tarpusavyje lyginant DFT, UPS ir HAXPES rezultatus atskleista, jog nekoherentinė smailė kaip petys eksperimentiniuose spektruose gali susidaryti dėl O 2p būsenų ir asimetrinės koherentinės Ru 4d smailės formos.

Geras teorinio ir eksperimentinių spektrų sutapimas leidžia padaryti išvadą, jog SrRuO<sub>3</sub> yra silpnai koreliuota medžiaga su delokalizytais valentinės juostos elektronais, kurie sudaro ryškia koherentinę smailę ties  $E_F$ . Bet tam, kad būtų galima paaiškinti ankstesniuose eksperimentuose stebėtą nekoherentinės smailės dominavimą, kurį priimta laikyti stiprios elektronų koreliacijos požymiu, reikia sumodeliuoti tikėtiną bandinio paviršiaus valymo scenarijų. Kadangi bandinių kaitinimas 300–500 °C temperatūros intervale sukelia paviršinę SrO, Ru ir O<sub>2</sub> desorbciją [85], toks procesas gali atitikti tai, kas bandinio paviršiuje vyksta šį valant. Todėl iš eksperimentinės pusės plonoji SrRuO<sub>3</sub> plėvelė buvo kaitinta 200 °C, 250 °C, 300 °C ir 400 °C temperatūroje bei galiausiai paveikta argono jonais. Gauti



5.4 pav. SrRuO<sub>3</sub> plėvelės UPS ( $h\nu = 59.5$  eV) spektro kitimas pakaitinus bandinį (a) 250 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C ir (d) paveikus paviršių Ar<sup>+</sup> jonais [84].



5.5 pav. Pilnasis ir dalinis SrRuO<sub>3</sub> DOS iš elementariojo narvelio pašalinus O<sub>x</sub> ( $x = 1-6$ ) atomus. Skaičiavimai atlikti naudojant PBEsol pakaitinį-koreliacinį funkcionalą.

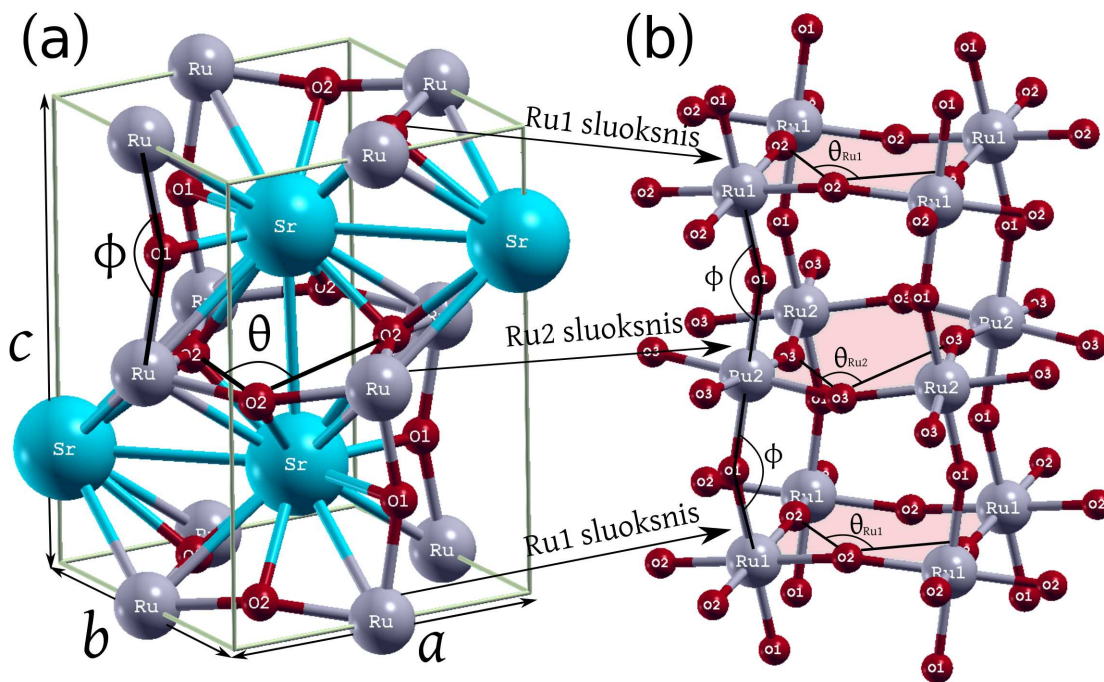
spektrai pavaizduoti 5.2 ir 5.4 pav. Iš teorinės pusės buvo modeliuotas deguonies vakansijų suformavimas, mat jų susidarymas, lyginant su SrO ar Ru, yra dominuojantis [85]. Gauti modeliavimo rezultatai yra pateikti 5.5 pav. Tarpusavyje lyginant eksperimentinius ir teoretinius spektrus, svarbiausia yra atkreipti dėmesį į tai, kad abiem atvejais didėjant deguonies vakansijų kiekiui nekoherentinė smailė (ties  $\sim 1.5$  eV) galiausiai ima dominuoti koherentinės (ties  $\sim 0.4$  eV) atžvilgiu. Šis sutapimas reiškia, jog ankstesnių tyrimų su *ex situ* bandiniais metu stebėtas nekoherentinės smailės dominavimas galėjo susidaryti ne dėl stiprios elektronų koreliacijos stochiometriniuose bandiniuose, kaip manyta iki šiol, o dėl elektroninių būsenų persiskirstymo, kurį sukelia deguonies vakansijų suformavimas bandinių valymo ir (arba) auginimo metu.

### 5.3 Elastinės savybės ir mechaninis stabilumas

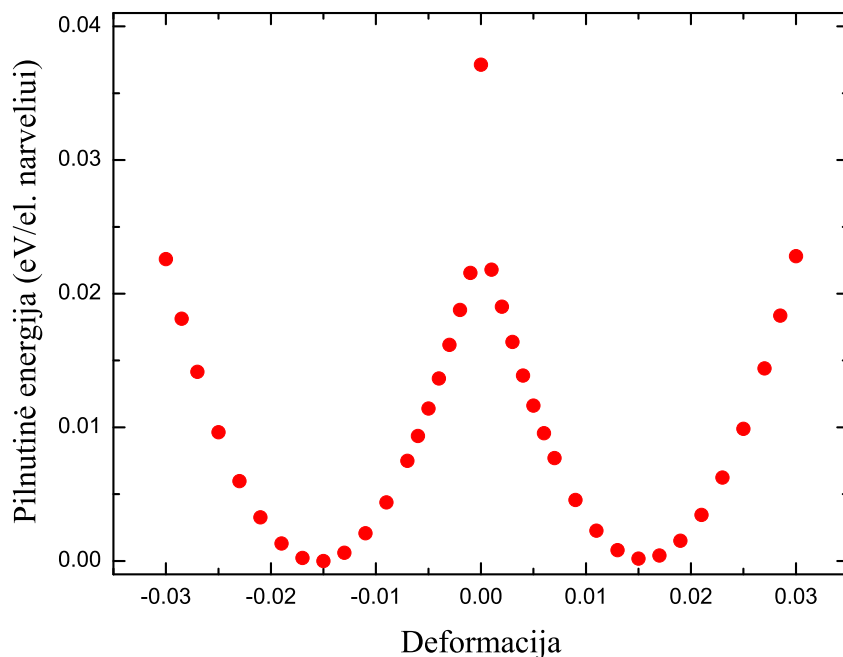
Monokristaliniai ir polikristaliniai elastiniai parametrai, apskaičiuoti naudojant įvairius DFT artinius — tiek standartinius, tiek patobulintuosius, — gerokai praplečia žinias apie iki šiol labai mažai tyrinėtas visų trijų SrRuO<sub>3</sub> fazių elastines savybes. Tačiau svarbiausi aspektai, išryškėję skaičiavimo metu, yra susieti su tetragoninės fazės mechaniniu nestabilumu ir ortorombinės fazės izosimetriniu faziniu virsmu. Tam, kad būtų lengviau suprasti šiuos reiškinius apibūdinančius struktūrinius pokyčius, 5.6 pav. pateikta ortorombinės SrRuO<sub>3</sub> fazės ir jos RuO<sub>6</sub> oktaedrų sistemos kristalinė sandara.

Atliekant  $C_{44}$  tipo šlyties deformaciją, tetragoninė SrRuO<sub>3</sub> fazė pereina į energetiškai žemesnes būsenas lyginant su pradine — tai akivaizdžiai matyti iš 5.7 pav., kuriame pavaizduota pilnutinės energijos priklausomybė nuo deformacijos dydžio. Kadangi toks elgesys reiškia neigiamą (3.4) išraiškos kvadratinio nario vertę, belieka konstatuoti, jog nesant temperatūros ir slėgio poveikiui<sup>14</sup> tetragoninė SrRuO<sub>3</sub> fazė yra mechaniškai nestabili. Struktūrinį virsmą, sietiną su mechaniniu nestabilumu, atskleidžia 5.8(a) pav. Iš čia matyti, kad kampų  $\Phi$  ir  $\Theta$  kitimas yra netolygus, nes atliekant pačią pirmą deformaciją (nuo 0 iki  $-0.005/0.005$ ) jų vertės pakinta šuoliškai, tuo tarpu tolesnis kitimas (nuo  $-0.005/0.005$  iki  $-0.03/0.03$ ) yra visiškai tolygus. Kadangi ryšio ilgiai Ru-O ir kampai O-Ru-O pirmosios deformacijos metu pakinta nežymiai, tampa akivaizdu, jog atliekant  $C_{44}$  tipo šlyties deformaciją RuO<sub>6</sub> oktaedrai staigiai persiorientuoja. Ir iš tikrųjų oktaedrų persiorientavimas  $x$  ir

<sup>14</sup>Reikia atkreipti dėmesį į tai, jog tetragoninė fazė yra eksperimentiškai stebima, bet tam reikia 820 K temperatūros. Atliekant DFT skaičiavimus, nėra atsižvelgiama nei į temperatūros, nei į slėgio — svarbių laisvosios Gibso energijos parametrų — poveikį, kuris gali lemti sistemos stabilumą įprastinėmis sąlygomis.



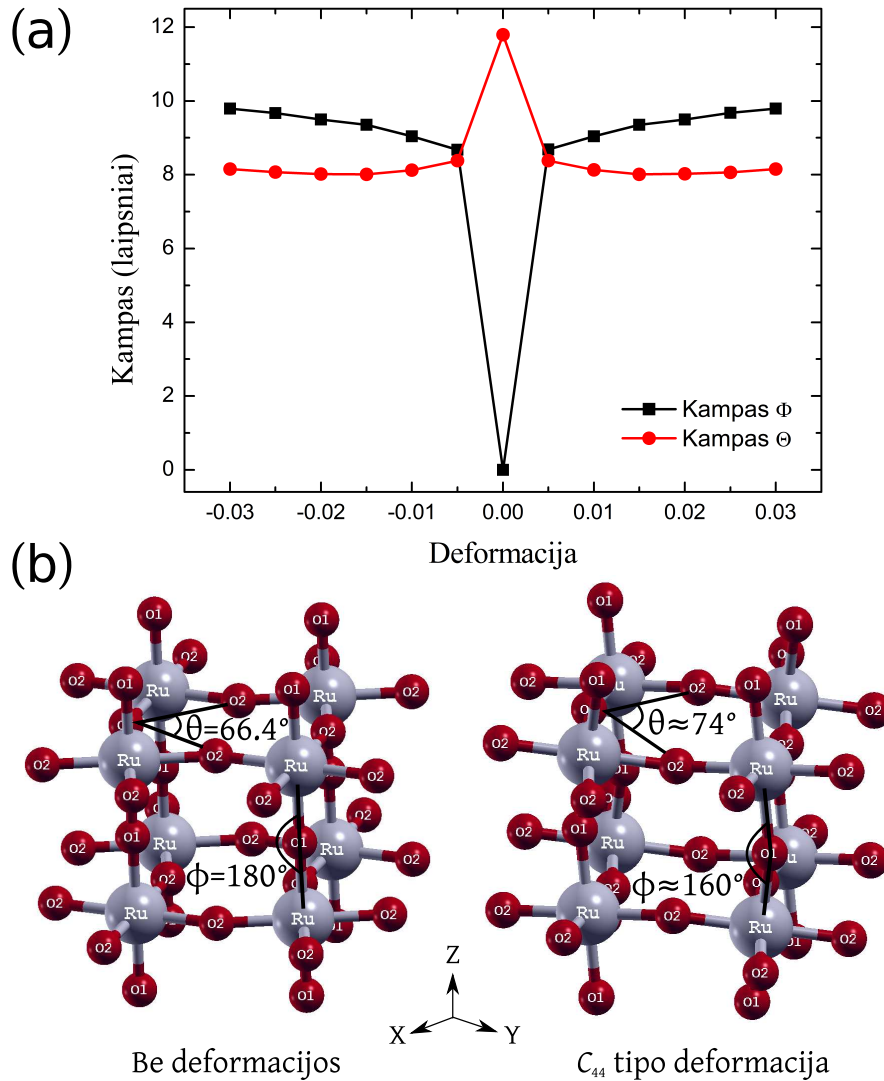
**5.6 pav.** Ortorombinės SrRuO<sub>3</sub> fazės (a) kristalinė sandara ir (b) jos RuO<sub>6</sub> oktaedrų sistema, kuomet atliekama  $C_{44}$  tipo deformacija [86]. Kampas  $\Phi$  apibrėžiamas kaip  $\Phi = (180^\circ - \phi)/2$ , o kampas  $\Theta$  kaip  $\Theta = (90^\circ - \theta)/2$ .



**5.7 pav.** Tetragoninės SrRuO<sub>3</sub> fazės pilnutinės energijos priklausomybė nuo  $C_{44}$  tipo deformacijos dydžio. Skaičiavimai atlikti naudojant PBEsol pakaitinį-koreliacinį funkcionalą.

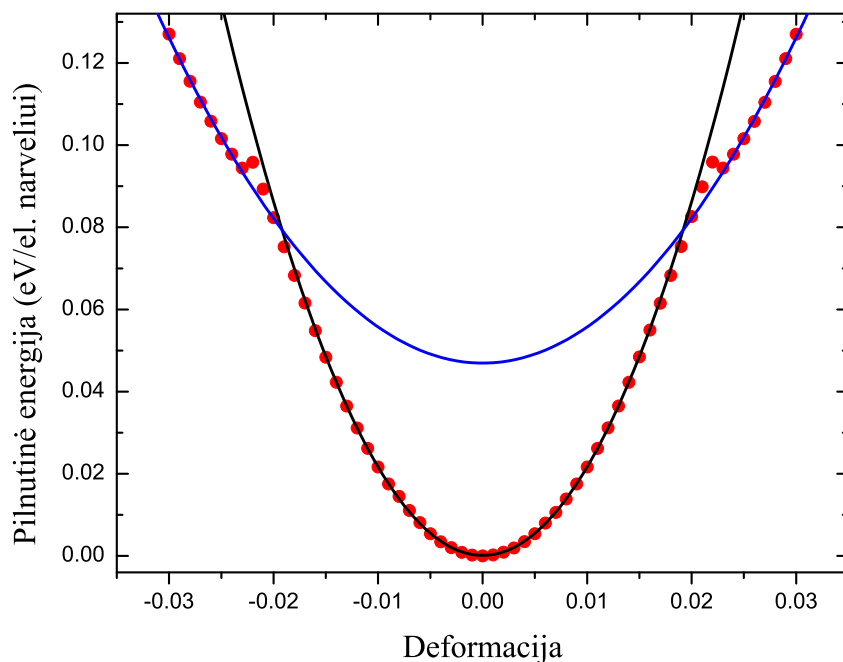
$z$  ašių atžvilgiu aiškiai pavaizduotas 5.8(b) pav.: kampas  $\phi$  sumažėja  $\sim 20$  laipsnių, o kampas  $\theta$  padidėja  $\sim 8$  laipsniais. Nieko panašaus nestebima atliekant likusias  $C_{\alpha\beta}$  deformacijas.

5.9 pav. galima pastebėti, jog atliekant  $C_{44}$  tipo šlyties deformaciją ortorombinei SrRuO<sub>3</sub> fazei, ši, pasiekus  $\sim \pm 0.02$  deformacijos vertes, nukrypsta nuo įprastinio parabolinio elgesio.

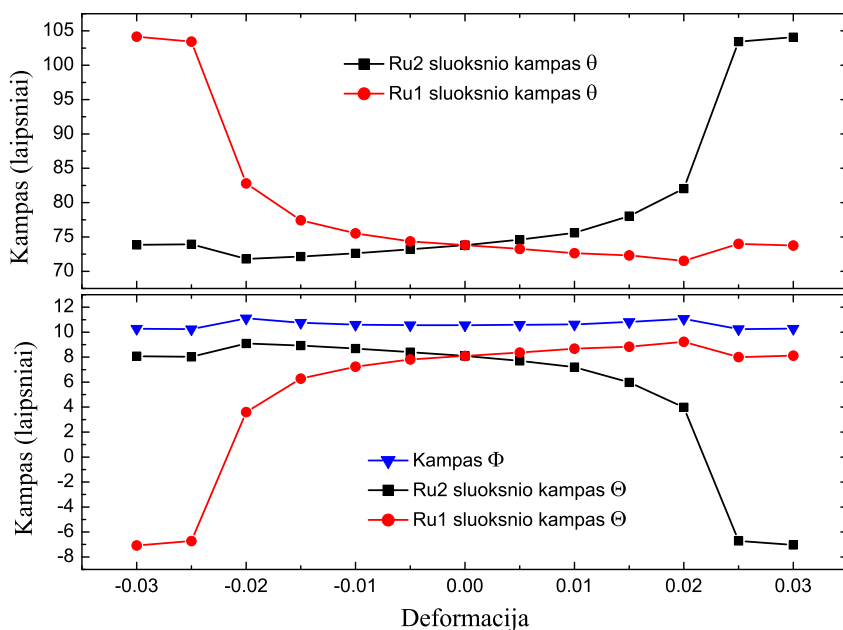


**5.8 pav.** Tetragoninės  $\text{SrRuO}_3$  fazės (a) kampų  $\Phi$  ir  $\Theta$  priklausomybė nuo  $C_{44}$  tipo deformacijos dydžio ir (b) atitinkami jos  $\text{RuO}_6$  oktaedrų sistemos struktūriniai pokyčiai. Skaičiavimai atlikti naudojant PBEsol pakaitinį-koreliacinį funkcionalą.

Įdomu tai, kad tolesnį jos elgesį galima aprašyti kita parabole, kurios kvadratinis koeficientas yra maždaug 2 kartus mažesnis, kas reiškia atitinkamą  $C_{44}$  vertės sumažėjimą. Tai, jog šio reiškinio metu nepakinta sistemos kristalinę sandarą aprašanti erdvinė grupė, byloja apie izosimetrinį fazinį virsmą.  $C_{44}$  tipo deformacija ortorombinei fazei yra šiek tiek sudėtingesnė, nes jos metu sistemoje atsiranda du netapatūs oktaedrai —  $\text{Ru1O}_6$  bei  $\text{Ru2O}_6$ . Kaip matyti iš 5.6(b) pav., pirmasis yra sudarytas iš poros O1 ir keturių O2 atomų, o antrasis iš poros O1 ir keturių O3 atomų. Nors tokia transformacija kiek apsunkina struktūrinio virsmo nustatymą, vis dėlto 5.10 pav. atskleidžia, kad atliekant tempimo deformaciją Ru2 sluoksniu kampas  $\theta$  išauga net  $\sim 21$  laipsniu, nors deformacijos vertės pokytis yra tik 0.005 — nuo 0.02 iki 0.025. Kadangi joks  $\text{Ru2O}_6$  oktaedrų vidinę geometriją aprašantis arba jų orientaciją kitų ašių atžvilgiu nusakantis parametras nepatiria analogiškos apimties pokyčio, pasidaro



**5.9 pav.** Ortorombinės  $\text{SrRuO}_3$  fazės pilnutinės energijos priklausomybė nuo  $C_{44}$  tipo deformacijos dydžio. Apatinei parabolėi aprašyti parinktos deformacijos vertės nuo  $-0.015$  iki  $0.015$ , o viršutinei nuo  $-0.03 \dots -0.023$  iki  $0.023 \dots 0.03$ . Skaičiavimai atlikti naudojant PBEsol pakaitinį-koreliacinį funkcionalą.

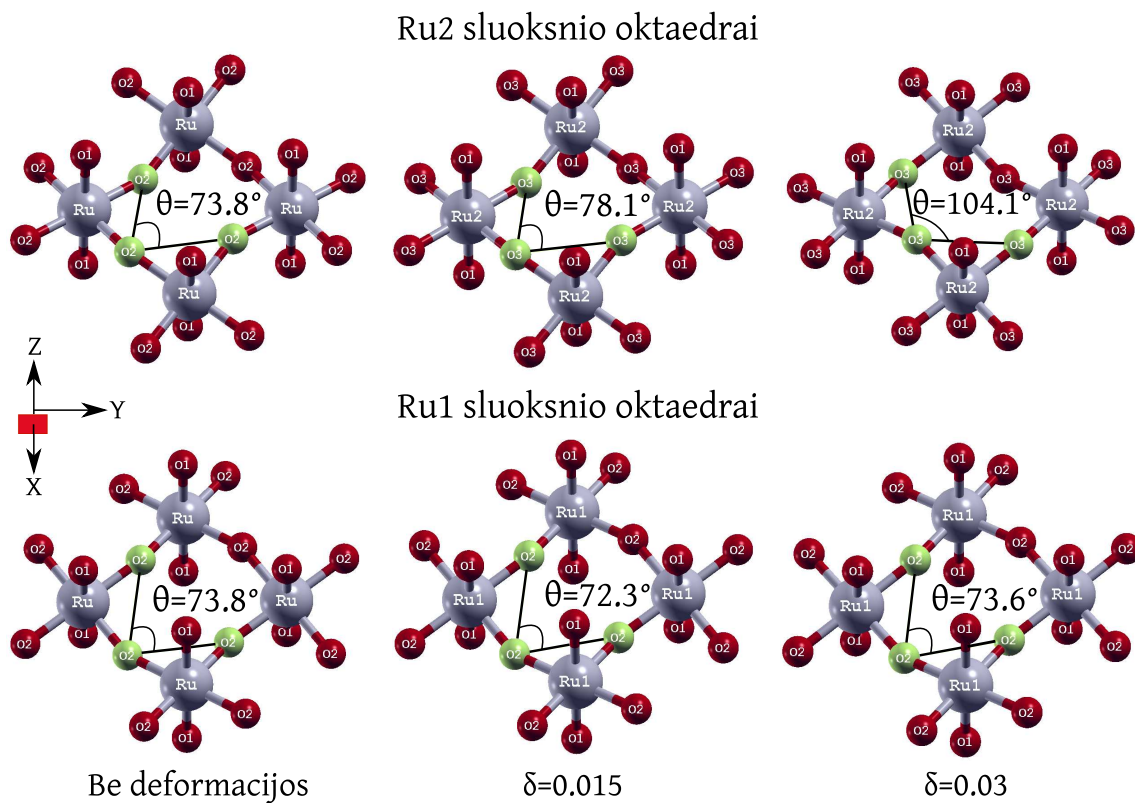


**5.10 pav.** Ortorombinės  $\text{SrRuO}_3$  fazės kampų  $\theta$ ,  $\Phi$  ir  $\Theta$  priklausomybė nuo  $C_{44}$  tipo deformacijos dydžio. Skaičiavimai atlikti naudojant PBEsol pakaitinį-koreliacinį funkcionalą.

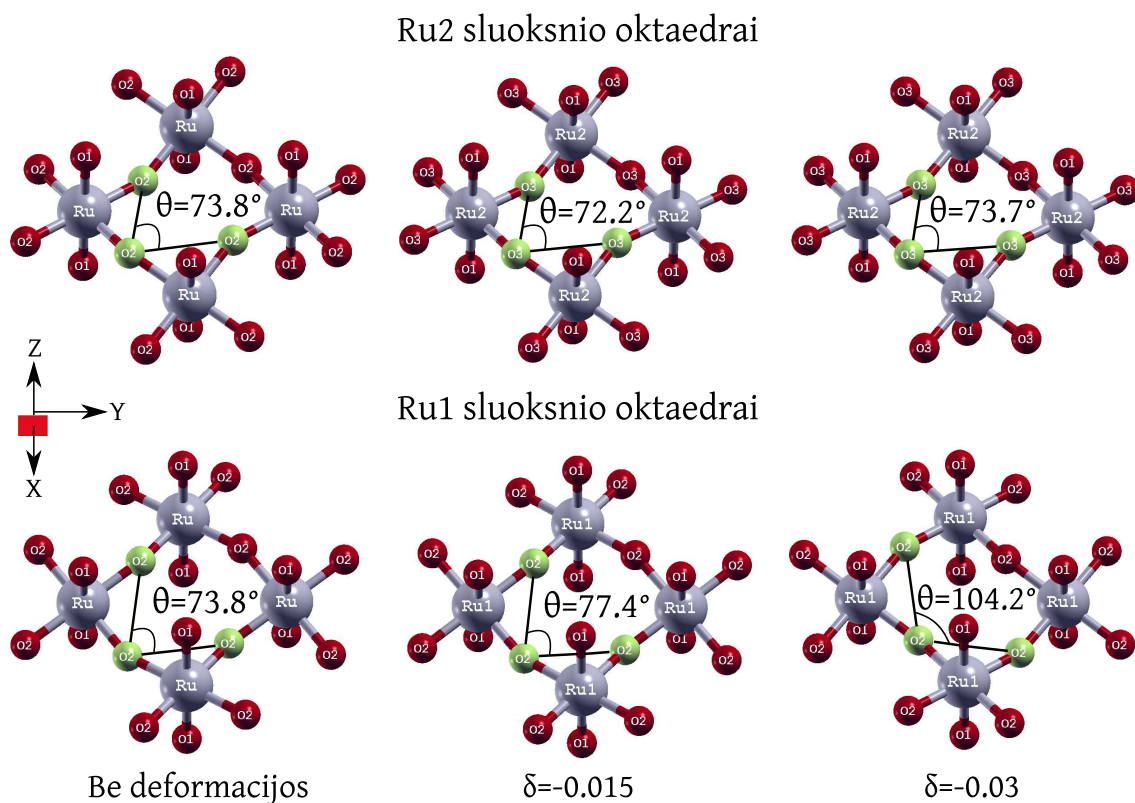
aišku, jog sistemoje stebimas žymus  $\text{Ru}_2\text{O}_6$  oktaedrų pasisukimas apie  $z$  ašį<sup>15</sup>. Priešinga situacija susiklosto gniuždymo deformacijos atveju: dabar sistemoje stebimas žymus  $\text{Ru}_1\text{O}_6$  oktaedrų pasisukimas apie  $z$  ašį. Šie  $\text{Ru}_2\text{O}_6$  ir  $\text{Ru}_1\text{O}_6$  oktaedrų pasisukimai atitinkamai pavaizduoti 5.11 ir 5.12 pav.

<sup>15</sup>5.6(a) pav.  $c$  gardelės konstantos erdvinė orientacija sutampa su  $z$  ašies kryptimi.





**5.11 pav.** Ortorombinės SrRuO<sub>3</sub> fazės oktaedrų pasisukimas atliekant  $C_{44}$  tipo tempimo deformaciją. Skaičiavimai atlikti naudojant PBEsol pakaitinį-koreliacinį funkcionalą.



**5.12 pav.** Ortorombinės SrRuO<sub>3</sub> fazės oktaedrų pasisukimas atliekant  $C_{44}$  tipo gniuždymo deformaciją. Skaičiavimai atlikti naudojant PBEsol pakaitinį-koreliacinį funkcionalą.



## 6 Pagrindiniai rezultatai ir išvados

Disertacijoje buvo tyrinėti du gerai žinomi perovskitiniai kristalai —  $\text{LaNiO}_3$  ir  $\text{SrRuO}_3$ .  $\text{LaNiO}_3$  atveju daugiau dėmesio skirta reliatyvistiniams efektams, cheminiui ryšiui bei tinkamų metodų parinkimui kamieniniams ir valentiniams elektronams aprašyti. Kalbant apie  $\text{SrRuO}_3$ , labiau išskirti elektronų koreliacijos efektai, deguonies vakansijų įtaka, mechaninis stabilumas bei elastingos savybės. Gauti rezultatai leidžia teigti:

1. Nors hibridinis PBE0 funkcionalas, naudojamas su 15–30% HF pakaitinės sąveikos dalimi, pagerina PBE rezultatus, iš visų išbandytų funkcionalų patobulintasis PBEsol tiksliausiai atkuria kristalinę  $\text{LaNiO}_3$  sandarą. Tai rodo PBEsol patobulinimo efektyvumą.
2. DFT artiniai duoda per mažas smarkiai lokalizuotų kamieninių  $\text{LaNiO}_3$  būsenų ryšio energijas, kai tuo tarpu hibridiniai funkcionalai dėl iš dalies kompensuotos SIE gerokai jas patikslina. Tačiau valentinėje juostoje hibridiniai funkcionalai nesugeba atkartoti fotoemisijos spektro, o DFT artinių rezultatai dėl elektronų delokalizacijos gerai dera su eksperimentu. Tai rodo, jog taikant DFT artinius ir jų hibridines modifikacijas skirtingoms ryšio energijos sritims, galima tiksliai atkurti svarbiausius  $\text{LaNiO}_3$  fotoemisijos spektro rezultatus. Vis dėlto tinkamai kamieninės srities smailių identifikacijai būtina įtraukti reliatyvistinę sukinio ir orbitos sąveiką.
3. Elektronų tankio pasiskirstymas, Mulikeno užpildos analizė bei žymiai silpnesnė La  $5d$  ir O  $2p$  orbitalių hibridizacija, lyginant su Ni  $3d$  ir O  $2p$  orbitalių hibridizacija, atskleidžia, jog iš esmės La-O ryšys yra joninis, o Ni-O ryšys yra kovalentinis.
4. Kietiesiems kūnams skirtų funkcionalų, išbandytų šiame darbe, patobulinimai leidžia efektyviai patikslinti kristalinės  $\text{SrRuO}_3$  sandaros aprašą, lyginant su standartiniais LDA ir PBE artiniais. Tikslios antros eilės gradientinio plėtinio vertės ( $\frac{10}{81}$ ) atkūrimas pakaitinėje dalyje yra žymiai svarbesnis nei koreliacijos parametrų modifikacija ar pačios pakaitinės dalies formos keitimas.
5. Geras DFT, UPS ir HAXPES rezultatų sutapimas rodo, kad  $\text{SrRuO}_3$  yra silpnai koreliuota medžiaga, turinti aiškiai išreikštą koherentinę Ru  $4d$  smailę ties Fermio lygmeniu. Nekoherentinė smailė, eksperimentiškai stebima kaip platus petys ties 1.2–1.5 eV žemiau  $E_F$ , gali susiformuoti dėl O  $2p$  būsenų ir asimetrinės koherentinės Ru  $4d$

smailės formos. Be to, elektroninės SrRuO<sub>3</sub> būsenos paviršiuje ir tūryje nesiskiria, o tai verčia abejoti natūraliai lokalizuotų SrRuO<sub>3</sub> paviršiaus būsenų egzistavimu.

6. Ru 4d PDOS spektrinio intensyvumo poslinkis nekoherentinės smailės link, kuomet deguonies kiekis SrRuO<sub>3</sub> yra mažinamas, labai gerai atitinka UPS spektro kitimą, stebimą kaitinant bandinį. Tai leidžia teigti, jog ankstesnių tyrimų su *ex situ* bandiniais metu stebėtas nekoherentinės smailės dominavimas galėjo susidaryti *ne* dėl stiprios elektronų koreliacijos stochiometriniuose bandiniuose, kaip manyta iki šiol, o dėl elektroninių būsenų persiskirstymo, kurį sukelia deguonies vakansijų suformavimas bandinių valymo ir (arba) auginimo metu. Taigi, dirbtinai paveiktos SrRuO<sub>3</sub> paviršiaus būsenos neturėtų būti siejamos su natūralia šios medžiagos elektronine sandara.
7. Nesant temperatūros ir slėgio poveikiui, tetragoninė SrRuO<sub>3</sub> fazė yra mechaniškai nestabili, kadangi atliekant  $C_{44}$  tipo šlyties deformaciją sistema pereina į energetiškai žemesnes būsenas. Struktūrinis virsmas, sietinas su tokiu tetragoninės SrRuO<sub>3</sub> fazės elgesiu, yra staigus RuO<sub>6</sub> oktaedrų persiorientavimas  $x$  ir  $z$  ašių atžvilgiu.
8. Atliekant  $C_{44}$  tipo šlyties deformaciją, ortorombinė SrRuO<sub>3</sub> fazė nukrypsta nuo įprastinio parabolinio elgesio pasiekus  $\sim \pm 0.02$  deformacijos vertes, kurios šiek tiek priklauso nuo taikomo DFT artinio. Struktūrinis virsmas, sietinas su tokiu nuokrypiu, yra žymus RuO<sub>6</sub> oktaedrų pasisukimas apie  $z$  ašį. Tai, jog šio reiškinio metu nepakinta sistemos kristalinę sandarą aprašanti erdvinė grupė, byloja apie izosimetrinį fazinį virsmą.

# Literatūra

- [1] T. Wolfram, S. Ellialtıoglu, *Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites* (Cambridge University Press, New York, 2006).
- [2] M. D. Graef, M. E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry* (Cambridge University Press, New York, 2007).
- [3] M. Murakami, Y. Ohishi, N. Hirao, K. Hirose, „A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data“, *Nature* **485**, 90 (2012).
- [4] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides* (Marcel Dekker, New York, 1993).
- [5] J. He, C. Franchini, „Screened hybrid functional applied to  $3d^0 \rightarrow 3d^8$  transition-metal perovskites  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Sc-Cu}$ ): Influence of the exchange mixing parameter on the structural, electronic, and magnetic properties“, *Phys. Rev. B* **86**, 235117 (2012).
- [6] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, „Chemical structures and performance of perovskite oxides“, *Chem. Rev.* **101**, 1981 (2001).
- [7] M. B. Salamon, M. Jaime, „The physics of manganites: Structure and transport“, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- [8] P. Vernoux, L. Lizarraga, M. N. Tsampas, F. M. Sapountzi, A. De Lucas-Consuegra, J.-L. Valverde, S. Souentie, C. G. Vayenas, D. Tsiplakides, S. Balomenou, E. A. Baranova, „Ionically conducting ceramics as active catalyst supports“, *Chem. Rev.* **113**, 8192 (2013).
- [9] A. Y. Dobin, K. R. Nikolaev, I. N. Krivorotov, R. M. Wentzcovitch, E. D. Dahlberg, A. M. Goldman, „Electronic and crystal structure of fully strained  $\text{LaNiO}_3$  films“, *Phys. Rev. B* **68**, 113408 (2003).
- [10] G. Gou, I. Grinberg, A. M. Rappe, J. M. Rondinelli, „Lattice normal modes and electronic properties of the correlated metal  $\text{LaNiO}_3$ “, *Phys. Rev. B* **84**, 144101 (2011).
- [11] P. Murugavel, R. Sharma, A. R. Raju, C. N. R. Rao, „A study of ferroelectric thin films deposited on a  $\text{LaNiO}_3$  barrier electrode by nebulized spray pyrolysis“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 906 (2000).
- [12] M. Jain, B. S. Kang, Q. X. Jia, „Effect of conductive  $\text{LaNiO}_3$  electrode on the structural and ferroelectric properties of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films“, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242903 (2006).
- [13] K.-T. Kim, C.-I. Kim, J.-G. Kim, G.-H. Kim, „Effect of  $\text{LaNiO}_3$  electrode on microstructural and ferroelectric properties of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films“, *Thin Solid Films* **515**, 8082 (2007).
- [14] R. Scherwitzl, P. Zubko, C. Lichtensteiger, J.-M. Triscone, „Electric-field tuning of the metal-insulator transition in ultrathin films of  $\text{LaNiO}_3$ “, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 222114 (2009).

- [15] P. Hansmann, X. Yang, A. Toschi, G. Khaliullin, O. K. Andersen, K. Held, „Turning a nickelate Fermi surface into a cupratelike one through heterostructuring“, Phys. Rev. Lett. **103**, 016401 (2009).
- [16] J. Chaloupka, G. Khaliullin, „Orbital order and possible superconductivity in  $\text{LaNiO}_3/\text{LaMO}_3$  superlattices“, Phys. Rev. Lett. **100**, 016404 (2008).
- [17] D. D. Sarma, N. Shanthi, S. R. Barman, N. Hamada, H. Sawada, K. Terakura, „Band theory for ground-state properties and excitation spectra of perovskite  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ )“, Phys. Rev. Lett. **75**, 1126 (1995).
- [18] V. I. Anisimov, D. Bukhvalov, T. M. Rice, „Electronic structure of possible nickelate analogs to the cuprates“, Phys. Rev. B **59**, 7901 (1999).
- [19] Y.-L. Lee, J. Kleis, J. Rossmeisl, D. Morgan, „*Ab initio* energetics of  $\text{LaBO}_3(001)$  ( $B = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$ ) for solid oxide fuel cell cathodes“, Phys. Rev. B **80**, 224101 (2009).
- [20] Y. Nohara, S. Yamamoto, T. Fujiwara, „Electronic structure of perovskite-type transition metal oxides  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Ti} \sim \text{Cu}$ ) by U + GW approximation“, Phys. Rev. B **79**, 195110 (2009).
- [21] T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, Y. Ikeda, Y. Bando, „Invar effect of  $\text{SrRuO}_3$ : Itinerant electron magnetism of Ru  $4d$  electrons“, Phys. Rev. B **54**, R756 (1996).
- [22] H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, D. H. Lowndes, „Thermal stability of epitaxial  $\text{SrRuO}_3$  films as a function of oxygen pressure“, Appl. Phys. Lett. **84**, 4107 (2004).
- [23] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C.-B. Eom, D. H. A. Blank, M. R. Beasley, „Structure, physical properties, and applications of  $\text{SrRuO}_3$  thin films“, Rev. Mod. Phys. **84**, 253 (2012).
- [24] D. E. Shai, C. Adamo, D. W. Shen, C. M. Brooks, J. W. Harter, E. J. Monkman, B. Burganov, D. G. Schlom, K. M. Shen, „Quasiparticle mass enhancement and temperature dependence of the electronic structure of ferromagnetic  $\text{SrRuO}_3$  thin films“, Phys. Rev. Lett. **110**, 087004 (2013).
- [25] J. Junquera, P. Ghosez, „Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films“, Nature **422**, 506 (2003).
- [26] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, Y. Tokura, „Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide Schottky junction  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ “, Appl. Phys. Lett. **86**, 012107 (2005).
- [27] S. Thota, Q. Zhang, F. Guillou, U. Lüders, N. Barrier, W. Prellier, A. Wahl, P. Padhan, „Anisotropic magnetocaloric effect in all-ferromagnetic ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ ) superlattices“, Appl. Phys. Lett. **97**, 112506 (2010).
- [28] M. K. Niranjana, J. D. Burton, J. P. Velev, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymbal, „Magnetoelectric effect at the  $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3$  (001) interface: An *ab initio* study“, Appl. Phys. Lett. **95**, 052501 (2009).

- [29] S. C. Gausepohl, M. Lee, L. Antognazza, K. Char, „Magnetoresistance probe of spatial current variations in high- $T_c$  YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-SrRuO<sub>3</sub>-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Josephson junctions“, Appl. Phys. Lett. **67**, 1313 (1995).
- [30] M. Feigenson, L. Klein, M. Karpovski, J. W. Reiner, M. R. Beasley, „Suppression of the superconducting critical current of Nb in bilayers of Nb/SrRuO<sub>3</sub>“, J. Appl. Phys. **97**, 10J120 (2005).
- [31] K. Fujioka, J. Okamoto, T. Mizokawa, A. Fujimori, I. Hase, M. Abbate, H. J. Lin, C. T. Chen, Y. Takeda, M. Takano, „Electronic structure of SrRuO<sub>3</sub>“, Phys. Rev. B **56**, 6380 (1997).
- [32] J. Okamoto, T. Mizokawa, A. Fujimori, I. Hase, M. Nohara, H. Takagi, Y. Takeda, M. Takano, „Correlation effects in the electronic structure of SrRuO<sub>3</sub>“, Phys. Rev. B **60**, 2281 (1999).
- [33] M. V. R. Rao, V. G. Sathe, D. Sornadurai, B. Panigrahi, T. Shripathi, „Electronic structure of ARuO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr and Ba) compounds“, J. Phys. Chem. Solids **62**, 797 (2001).
- [34] J. Kim, J. Chung, S.-J. Oh, „*In situ* photoemission study on SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> films grown by pulsed laser deposition“, Phys. Rev. B **71**, 121406 (2005).
- [35] W. Siemons, G. Koster, A. Vailionis, H. Yamamoto, D. H. A. Blank, M. R. Beasley, „Dependence of the electronic structure of SrRuO<sub>3</sub> and its degree of correlation on cation off-stoichiometry“, Phys. Rev. B **76**, 075126 (2007).
- [36] K. Horiba, H. Kawanaka, Y. Aiura, T. Saitoh, C. Satoh, Y. Kikuchi, M. Yokoyama, Y. Nishihara, R. Eguchi, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Kitajima, S. Shin, „Electronic structure of SrRu<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy“, Phys. Rev. B **81**, 245127 (2010).
- [37] J. M. Rondinelli, N. M. Caffrey, S. Sanvito, N. A. Spaldin, „Electronic properties of bulk and thin film SrRuO<sub>3</sub>: Search for the metal-insulator transition“, Phys. Rev. B **78**, 155107 (2008).
- [38] E. Jakobi, S. Kanungo, S. Sarkar, S. Schmitt, T. Saha-Dasgupta, „LDA + DMFT study of Ru-based perovskite SrRuO<sub>3</sub> and CaRuO<sub>3</sub>“, Phys. Rev. B **83**, 041103 (2011).
- [39] H. Hadipour, M. Akhavan, „Electron correlation in Sr(Ca)RuO<sub>3</sub> by GWA and LSDA +  $U$ “, Eur. Phys. J. B **84**, 203 (2011).
- [40] B. J. Kennedy, B. A. Hunter, „High-temperature phases of SrRuO<sub>3</sub>“, Phys. Rev. B **58**, 653 (1998).
- [41] A. T. Zayak, X. Huang, J. B. Neaton, K. M. Rabe, „Structural, electronic, and magnetic properties of SrRuO<sub>3</sub> under epitaxial strain“, Phys. Rev. B **74**, 094104 (2006).
- [42] J.-M. Albina, M. Mrovec, B. Meyer, C. Elsässer, „Structure, stability, and electronic properties of SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> interfaces“, Phys. Rev. B **76**, 165103 (2007).

- [43] P. García-Fernández, S. Ghosh, N. J. English, J. A. Aramburu, „Benchmark study for the application of density functional theory to the prediction of octahedral tilting in perovskites“, *Phys. Rev. B* **86**, 144107 (2012).
- [44] S. Yamanaka, T. Maekawa, H. Muta, T. Matsuda, S. Kobayashi, K. Kurosaki, „Thermophysical properties of SrHfO<sub>3</sub> and SrRuO<sub>3</sub>“, *J. Solid State Chem.* **177**, 3484 (2004).
- [45] B. Dabrowski, M. Avdeev, O. Chmaissem, S. Kolesnik, P. W. Klamut, M. Maxwell, J. D. Jorgensen, „Freezing of octahedral tilts below the Curie temperature in SrRu<sub>1-v</sub>O<sub>3</sub> perovskites“, *Phys. Rev. B* **71**, 104411 (2005).
- [46] J. J. Hamlin, S. Deemyad, J. S. Schilling, M. K. Jacobsen, R. S. Kumar, A. L. Cornelius, G. Cao, J. J. Neumeier, „ac susceptibility studies of the weak itinerant ferromagnet SrRuO<sub>3</sub> under high pressure to 34 GPa“, *Phys. Rev. B* **76**, 014432 (2007).
- [47] A. Vailionis, H. Boschker, W. Siemons, E. P. Houwman, D. H. A. Blank, G. Rijnders, G. Koster, „Misfit strain accommodation in epitaxial ABO<sub>3</sub> perovskites: Lattice rotations and lattice modulations“, *Phys. Rev. B* **83**, 064101 (2011).
- [48] S. H. Chang, Y. J. Chang, S. Y. Jang, D. W. Jeong, C. U. Jung, Y.-J. Kim, J.-S. Chung, T. W. Noh, „Thickness-dependent structural phase transition of strained SrRuO<sub>3</sub> ultrathin films: The role of octahedral tilt“, *Phys. Rev. B* **84**, 104101 (2011).
- [49] A. Herklotz, M. Kataja, K. Nenkov, M. D. Biegalski, H.-M. Christen, C. Deneke, L. Schultz, K. Dörr, „Magnetism of the tensile-strain-induced tetragonal state of SrRuO<sub>3</sub> films“, *Phys. Rev. B* **88**, 144412 (2013).
- [50] W. Lu, W. Dong Song, K. He, J. Chai, C.-J. Sun, G.-M. Chow, J.-S. Chen, „The role of octahedral tilting in the structural phase transition and magnetic anisotropy in SrRuO<sub>3</sub> thin film“, *J. Appl. Phys.* **113**, 063901 (2013).
- [51] P. Hohenberg, W. Kohn, „Inhomogeneous electron gas“, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [52] W. Kohn, L. J. Sham, „Self-consistent equations including exchange and correlation effects“, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [53] D. R. Hartree, „The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Part II. Some results and discussion, Part III. Term values and intensities in series in optical spectra“, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89, 111, 426 (1928).
- [54] V. Fock, „Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems [An approximate method for solving the quantum mechanical many-body problem]“, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [55] P. A. M. Dirac, „Note on exchange phenomena in the Thomas atom“, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [56] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, „Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis“, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [57] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, „Generalized gradient approximation made simple“, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [58] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, „Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces“, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [59] P. R. Antoniewicz, L. Kleinman, „Kohn-Sham exchange potential exact to first order in  $\rho(K \rightarrow)/\rho_0$ “, *Phys. Rev. B* **31**, 6779 (1985).
- [60] Y. Zhao, D. G. Truhlar, „Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb-Oxford bound“, *J. Chem. Phys.* **128**, 184109 (2008).
- [61] Z. Wu, R. E. Cohen, „More accurate generalized gradient approximation for solids“, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- [62] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, „Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals“, *Phys. Rev. B* **79**, 085104 (2009).
- [63] C. Adamo, V. Barone, „Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model“, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [64] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D’Arco, M. Llunell, CRYSTAL09 User’s Manual (University of Torino, Torino, 2009).
- [65] P. J. Hay, W. R. Wadt, „*Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals“, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [66] S. Piskunov, E. Heifets, R. Eglitis, G. Borstel, „Bulk properties and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> perovskites: An *ab initio* HF/DFT study“, *Comput. Mater. Sci.* **29**, 165 (2004).
- [67] M. Couty, M. B. Hall, „Basis sets for transition metals: Optimized outer *p* functions“, *J. Comput. Chem.* **17**, 1359 (1996).
- [68] L. Valenzano, F. J. Torres, D. Klaus, F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, „*Ab initio* study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds: The case of CaCO<sub>3</sub> calcite“, *Z. Phys. Chem.* **220**, 893 (2006).
- [69] M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, T. Bredow, „Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations“, *J. Comput. Chem.* **34**, 451 (2013).
- [70] R. A. Evarestov, E. A. Kotomin, Y. A. Mastrikov, D. Gryaznov, E. Heifets, J. Maier, „Comparative density-functional LCAO and plane-wave calculations of LaMnO<sub>3</sub> surfaces“, *Phys. Rev. B* **72**, 214411 (2005).
- [71] DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC08 (2008), written by L. Visscher, H. J. A. Jensen, and T. Saue, with new contributions from R. Bast, S. Dubillard, K. G. Dyall, U. Ekström, E. Eliav, T. Fleig, A. S. P. Gomes, T. U. Helgaker, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, P. Norman, J. Olsen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Sałek, J. Sikkema (see <http://dirac.chem.sdu.dk>).

- [72] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [73] A. S. P. Gomes, K. G. Dyall, L. Visscher, „Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the lanthanides La–Lu“, *Theor. Chem. Acc.* **127**, 369 (2010).
- [74] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, „Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 5. Extended basis sets for first-row transition metals“, *J. Comput. Chem.* **8**, 861 (1987).
- [75] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. Pople, „Self-consistent molecular orbital methods. IV. Use of Gaussian expansions of Slater-type orbitals. Extension to second-row molecules“, *J. Chem. Phys.* **52**, 2769 (1970).
- [76] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (Dover Publications, New York, 1998).
- [77] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials* (North-Holland, Amsterdam, 1999).
- [78] Š. Masys, S. Mickevičius, S. Grebinskij, V. Jonauskas, „Electronic structure of  $\text{LaNiO}_{3-x}$  thin films studied by x-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory“, *Phys. Rev. B* **82**, 165120 (2010).
- [79] S. Grebinskij, Š. Masys, S. Mickevičius, V. Lisauskas, V. Jonauskas, „*Ab initio* and photoemission study of correlation effects in  $\text{SrRuO}_3$  thin films“, *Phys. Rev. B* **87**, 035106 (2013).
- [80] J. Park, S.-J. Oh, J.-H. Park, D. M. Kim, C.-B. Eom, „Electronic structure of epitaxial  $(\text{Sr,Ca})\text{RuO}_3$  films studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy“, *Phys. Rev. B* **69**, 085108 (2004).
- [81] K. Maiti, R. S. Singh, „Evidence against strong correlation in  $4d$  transition-metal oxides  $\text{CaRuO}_3$  and  $\text{SrRuO}_3$ “, *Phys. Rev. B* **71**, 161102 (2005).
- [82] K. Maiti, R. S. Singh, V. R. R. Medicherla, „Evolution of a band insulating phase from a correlated metallic phase“, *Phys. Rev. B* **76**, 165128 (2007).
- [83] R. S. Singh, V. R. R. Medicherla, K. Maiti, „Role of electron correlation and long range magnetic order in the electronic structure of  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{RuO}_3$ “, *Physica B* **403**, 1398 (2008).



- [84] Š. Masys, V. Jonauskas, S. Grebinskij, S. Mickevičius, V. Pakštas, M. Semulis, „Theoretical and experimental study of non-stoichiometric SrRuO<sub>3</sub>: A role of oxygen vacancies in electron correlation effects“, *Lith. J. Phys.* **53**, 150 (2013).
- [85] J. Shin, S. Kalinin, H. Lee, H. Christen, R. Moore, E. Plummer, A. Baddorf, „Surface stability of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> films“, *Surf. Sci.* **581**, 118 (2005).
- [86] Š. Masys, V. Jonauskas, „A first-principles study of structural and elastic properties of bulk SrRuO<sub>3</sub>“, *J. Chem. Phys.* **139**, 224705 (2013).

# Summary

In this study, the electronic and crystalline structure of two well-known perovskite crystals —  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{SrRuO}_3$  — has been systematically investigated by combining the most appropriate theoretical tools and available experimental data.

For  $\text{LaNiO}_3$ , it is shown that among the examined exchange-correlation functionals the revised PBEsol demonstrates the best performance while reproducing crystalline structure, despite that the inclusion of 15–30% of the exact HF exchange into PBE0 scheme has an appreciable improvement over the PBE results. Concerning the electronic structure, it is revealed that hybrid functionals substantially improve the description of the binding energy peak positions in the core region compared to the pure DFT calculations. But at the valence band, however, hybrid scheme fails to simulate the experiment, while pure DFT calculations exhibit a good agreement. What is more, the inclusion of spin-orbit interaction enables to correctly distinguish the contribution of O  $2s$  and La  $5p$  states to the spectrum, whereas the electron density difference map, Mulliken population analysis, and a much weaker hybridization of La  $5d$  and O  $2p$  orbitals in comparison to that of Ni  $3d$  and O  $2p$  orbitals indicate a predominantly ionic character of La-O bond and a substantial covalent part in Ni-O bond.

For  $\text{SrRuO}_3$ , it is demonstrated that revised functionals — PBEsol, SOGGA, and WC — effectively improve the description of the crystalline structure mostly due to the restoration of the precise value of the second-order gradient expansion for exchange. Regarding the electronic structure, a strong proof that  $\text{SrRuO}_3$  is a weakly correlated material and does not naturally possess different electronic states at its bulk and surface is provided. In addition, it is revealed that the incoherent feature which experimentally manifests itself as a broad shoulder at 1.2–1.5 eV below  $E_F$  could be due to the finite admixture of O  $2p$  states and the asymmetric shape of the coherent Ru  $4d$  peak at  $E_F$ . Moreover, the influence of introduction of oxygen vacancies on the binding energy spectrum implies that oxygen vacancies might be responsible for what was previously attributed to the strong electron correlation effects in stoichiometric specimens. As for the elasticity, single-crystal elastic constants and polycrystalline elastic parameters calculated using a variety of functionals at least partially fill the existing gap of knowledge. The discovery of mechanical instability of tetragonal  $\text{SrRuO}_3$  and isosymmetric phase transition of orthorhombic  $\text{SrRuO}_3$  raises new questions about the fundamental nature and technological applications of this material.

# Trumpos žinios apie autorių

Šarūnas Masys gimė 1984 m. gruodžio 13 d. Kaune ir čia 2003 m. baigė Stasio Lozoraičio vidurinę mokyklą. Studijoms pasirinko Vilniaus universiteto Fizikos fakultetą, kur 2007 m. įgijo fizikos bakalauro (fizikos programa), o 2009 m. fizikos magistro (teorinės fizikos ir astrofizikos programa) kvalifikacinius laipsnius. Toliau (2009–2013 m.) sekė doktorantūros studijos Vilniaus universiteto Teorinės fizikos ir astronomijos institute. Nuo 2010 m. dirba jaunesnioju mokslo darbuotoju. Darbo kryptys — kietųjų kūnų ir atomų teoriniai tyrimai.