

# Анализ электрических и оптических свойств монокристаллов $VBO_3$ и твердых растворов $Fe_{1-x}V_xBO_3$ на основе многоэлектронной модели их зонной структуры

© Н.Б. Иванова, Н.В. Казак\*, В.В. Марков\*, С.Г. Овчинников\*, В.В. Руденко\*, М. Abd-Elmeguid\*\*

Красноярский государственный технический университет,  
660074 Красноярск, Россия

\* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\*\* II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln,  
50937 Köln, Germany

E-mail: nat@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2003 г.)

Предложена многоэлектронная модель зонной структуры  $VBO_3$  и твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  с учетом сильных электронных корреляций. Проведено обсуждение экспериментальных спектров оптического поглощения и данных по электросопротивлению в рамках предложенной модели. Предсказано изменение магнитных и электронных свойств  $VBO_3$  и  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  при воздействии высокого давления. Для  $VBO_3$  ожидается переход Мотта–Хаббарда диэлектрик–металл в фазе высокого давления. В случае твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  предсказывается нетривиальное изменение свойств, приводящее к установлению иного магнитного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16286), ФПЦ „Интеграция“ (грант № Б0017) и программы Отделения физических наук РАН „Сильно коррелированные электроны“.

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости в оксидах меди возрос интерес к исследованию сильно коррелированных электронных систем. Бораты переходных металлов формируют еще один класс оксидов, магнитные и электрические свойства которых определяются сильными электронными корреляциями в узких  $d$ -зонах. Оксиды боратов переходных металлов с химической формулой  $MBO_3$  (где  $M = Fe, V, Cr, Ti$ ) кристаллизуются в структуре кальцита (пространственная группа  $R\bar{3}c (D_{3d}^6)$ ). Наиболее изученным в этом классе материалов является борат железа  $FeBO_3$ . Впервые данное соединение было синтезировано в 1963 г. [1], но правильное объяснение его магнитных свойств было дано лишь в 1968 г., когда Жубер с соавторами показал, что  $FeBO_3$  принадлежит к большому классу антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом [2].  $FeBO_3$  — одно из немногих соединений, которые имеют спонтанный момент при комнатной температуре и одновременно являются прозрачными в видимой части спектра [3,4]. Подобное сочетание магнитных и оптических свойств делает этот материал весьма перспективным для магнитооптических применений [5–7]. Несмотря на то что  $FeBO_3$  давно и интенсивно изучается, теоретические и экспериментальные исследования других представителей этого класса, а также твердых растворов на основе  $FeBO_3$  весьма немногочисленны. В частности, отсутствует какая-либо информация об электронной, а в некоторых случаях и о магнитной структуре. Еще в меньшей степени исследованы оптические и анизотропные свойства этих соединений. Изоструктурные  $VBO_3$ ,  $CrBO_3$  и  $TiBO_3$  впервые были получены в 1964 г. [8]. Дальнейшие измерения показали,

что  $CrBO_3$  — низкотемпературный антиферромагнетик ( $T_N = 15$  К), причем, согласно [9], магнитные моменты подрешеток расположены вдоль оси третьего порядка  $C_3$ . Недавно было проведено исследование магнитных и электрических свойств  $TiBO_3$  [10] и высказано предположение, что это слабый ферромагнетик ( $T_N = 25$  К). Среди твердых растворов на основе  $FeBO_3$  в настоящее время синтезированы и частично изучены следующие системы:  $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$  [1,11–14],  $Fe_{1-x}Al_xBO_3$  [13–15],  $Fe_{1-x}Cr_xBO_3$  [1,13,14,16,17],  $Fe_{1-x}M_xBO_3$  ( $M = Mn, In$ ) [14] и  $M = Mg, Cu$  [18,19].

Немногочисленные исследования твердых растворов на основе  $FeBO_3$ , содержащих в качестве иона замещения переходной металл, ограничиваются серией  $Fe_{1-x}M_xBO_3$  вместе с тем путем синтеза твердых растворов изоструктурных соединений, обладающих различными кинетическими и магнитными свойствами, можно искусственно создать ситуацию, когда конкурирующие механизмы и взаимодействия приводят к установлению того или иного магнитного порядка, сопровождающегося изменением электрических свойств образца. Ранее нами было выполнено комплексное исследование электрических, магнитных и оптических свойств твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xBO_3$  [20,21]. Выбор в качестве иона замещения  $V^{3+}$  обусловлен резко различающимися электрическими и магнитными свойствами конечных соединений. Так, если  $FeBO_3$  — антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом с  $T_N = 348$  К и диэлектрик с краем оптического поглощения  $E_g = 2.9$  eV [22], то  $VBO_3$  — ферромагнетик ( $T_C = 32$  К) и полупроводник [9].

Несмотря на значительный прогресс численных методов, до сих пор не существовало последовательных расчетов энергетической зонной структуры боратов переходных металлов, которые хотя бы качественно объясняли связь наблюдаемых явлений. Этим объясняется то обстоятельство, что экспериментальные результаты в основном интерпретируются на основе какого-либо модельного представления; в случае боратов 3*d*-металлов это модель Мотта–Хаббарда. Теоретические исследования электронной структуры обсуждаемых материалов весьма немногочисленны и касаются в основном бората железа FeBO<sub>3</sub>. Одноэлектронные расчеты FeBO<sub>3</sub> из первых принципов с использованием метода локального спинового функционала плотности (LSDA) и в обобщенном градиентном приближении (GGA), учитывающем нелокальные поправки к LDA, были выполнены в работах [23] и [24] соответственно. Расчет молекулярных орбиталей кластеров VB<sub>6</sub>O<sub>6</sub> и FeB<sub>6</sub>O<sub>6</sub> показали, что для обоих соединений имеет место сильная гибридизация *s*- и *p*-состояний катиона с *p*-состояниями кислорода и *sp*-состояниями бора [20]. Валентная зона формируется сильно гибридизованными *s*, *p*-состояниями бора и кислорода. В то же время имеет место очень слабая гибридизация *d*-электронов катиона с *s*, *p*-электронами кислорода, много меньшая, чем в оксидах 3*d*-металлов, что обусловлено сильной гибридизацией внутри тригональной BO<sub>3</sub>-группы. Недавно в борате железа был обнаружен коллапс магнитного момента, сопровождающийся структурным переходом и изменением электрических свойств образца под давлением [25–27]. Многоэлектронная модель зонной структуры FeBO<sub>3</sub> с учетом сильных электронных корреляций, адекватно описывающая переход под давлением, была предложена в работе [28]. Вместе с тем до сих пор отсутствует модель электронной структуры твердых растворов, позволяющая описать наблюдаемые свойства этих систем и проследить динамику их изменений в зависимости от концентрации *x* и давления.

В данной работе комплекс электрических и оптических свойств монокристаллов VBO<sub>3</sub> и Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> обсуждается на основе развития многоэлектронной модели зонной структуры с учетом сильных электронных корреляций для этих кристаллов.

## 1. Образцы и методика эксперимента

Исследуемые в данной работе монокристаллы VBO<sub>3</sub> и твердые растворы Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [20]. Необходимо отметить, что в предыдущих работах [20,21] приводилась концентрация *x*, определенная по содержанию компонентов в шихте (*x<sub>s</sub>*). Для точного определения количества входящих элементов был выполнен энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDAX ZAF Quantification). Полученные значения *x* в сравнении с ранее используемыми *x<sub>s</sub>* приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Концентрация ванадия в твердых растворах Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> (*x<sub>s</sub>* — по содержанию в шихте, *x* — по данным энергодисперсионного рентгеновского анализа)

<i>x<sub>s</sub></i>	<i>x</i>
0.25	0.02
0.5	0.13
0.6	0.18
0.75	0.3
0.95	0.95

Поскольку переходное сопротивление контакта достаточно мало, измерения сопротивления приводились двухконтактным методом с использованием тераомметра Е6-13А, позволяющего измерять сопротивления до 10<sup>13</sup> Ω. Нагрев и охлаждение образца проводились со скоростью 1 К/мин во избежание паразитного градиента температур.

Монокристаллы серии Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> представляли собой прозрачные шестигранные пластинки с оптической осью (*C*<sub>3</sub>), перпендикулярной плоскости пластинки. Цвет образцов менялся от светло-зеленого (FeBO<sub>3</sub>) до темно-коричневого (VBO<sub>3</sub>). Измерения оптического поглощения кристаллов были выполнены по однолучевой методике в спектральном диапазоне 4000–20 000 см<sup>-1</sup>. Спектральная ширина щели решеточного монохроматора была 10 см<sup>-1</sup>. Точность измерения поглощения 3%. Спектральное разрешение менялось от 20 см<sup>-1</sup> при 20 000 см<sup>-1</sup> до 13 см<sup>-1</sup> при 4000 см<sup>-1</sup>.

## 2. Модель зонной структуры VBO<sub>3</sub>

Для расчета плотности одноэлектронных состояний *N*(*E*) с учетом сильных электронных корреляций в VBO<sub>3</sub> в рамках многоэлектронной модели [28] рассмотрим заполненный терм V<sup>3+</sup> (3*d*<sup>2</sup>) и термы конфигураций 3*d*<sup>1</sup> и 3*d*<sup>3</sup>, описывающие уничтожение и рождение электрона из *d*<sup>2</sup>. Гамильтониан модели имеет вид

$$H_{am} = \sum_{\lambda\sigma} \left( \varepsilon_{\lambda} n_{\lambda\sigma} + \frac{U_{\lambda}}{2} n_{\lambda\sigma} n_{\lambda\bar{\sigma}} \right) + \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ (\lambda \neq \lambda')}} \sum_{\sigma\sigma'} (V_{\lambda\lambda'} n_{\lambda\sigma} n_{\lambda'\sigma'} - J_{\lambda\lambda'} a_{\lambda\sigma}^+ a_{\lambda'\sigma} a_{\lambda'\sigma'}^+ a_{\lambda\sigma}), \quad (1)$$

где  $n_{\lambda\sigma} = a_{\lambda\sigma}^+ a_{\lambda\sigma}$ ;  $a_{\lambda\sigma}$  обозначает оператор рождения *d*-электрона на одной из пяти орбиталей  $\lambda$  с проекцией спина  $\sigma$ ,  $\bar{\sigma} = -\sigma$ . Первое слагаемое описывает атомные *d*-уровни в кристаллическом поле; пренебрегаем малой одноосной компонентой кристаллического поля и полагаем  $\varepsilon(t_{2g}) = \varepsilon_d - 2\Delta/5$ ,  $\varepsilon(e_g) = \varepsilon_d + 3\Delta/5$ . Остальные слагаемые в (1) соответствуют кулоновскому внутриорбитальному  $U_{\lambda}$  и межорбитальному  $V_{\lambda\lambda'}$  отталкиванию, а также хундовскому обмену  $J_{\lambda\lambda'}$ . Для простоты будем пренебрегать орбитальной зависимостью кулоновских матричных элементов, считая, что существуют три па-

**Таблица 2.** Энергии  $E_S(n)$  основных и первых возбужденных термов ионов ванадия (нижний индекс обозначает спин,  $n$  — электронная конфигурация)

$d^1$	$d^2$	$d^3$
$E_{1/2}(1) = \varepsilon_d - \frac{2}{5} \Delta$	$E_1(2) = 2\varepsilon_d - \frac{4}{5} \Delta + V - J$	$E_{3/2}(3) = 3\varepsilon_d - \frac{6}{5} \Delta + 3V - 3J$
$E'_{1/2}(1) = \varepsilon_d + \frac{3}{5} \Delta$	$E'_1(2) = 2\varepsilon_d + \frac{1}{5} \Delta + V - J$	$E'_{3/2}(3) = 3\varepsilon_d - \frac{1}{5} \Delta + 3V - 3J$

раметра  $U$ ,  $V$  и  $J$ , связанные между собой известным следствием сферической симметрии атома:  $U = 3V + J$ .

Поскольку расстояния  $M-O$  в октаэдрах  $VBO_3$  и  $FeVO_3$  близки, полагаем, что кулоновские параметры  $U$ ,  $V$ ,  $J$  имеют те же значения, что и в  $FeVO_3$ . Кроме того, можно предположить, что энергия кристаллического поля  $\Delta$  в  $VBO_3$  близка к  $\Delta = 1$  eV в  $FeVO_3$ . Сильно гибри-

дизированные  $s$ ,  $p$ -состояния  $BO_3$ -группы практически не меняются [20]. Это дает возможность считать, что дно зоны проводимости  $\varepsilon_c$  и потолок валентной зоны  $\varepsilon_v$  в  $VBO_3$  имеют близкие значения энергии с расстоянием между ними (порог поглощения)  $E_{g0} = 2.9$  eV.

В табл. 2 в приближении сильного кристаллического поля приведены энергии  $E_S(n)$  основных и первых  $d^n$  возбужденных термов конфигураций  $d^n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) ионов ванадия со спином  $S$ . Параметр кристаллического поля находим из спектра оптического поглощения  $VBO_3$  (рис. 1, *a*), где имеет место слабоинтенсивный пик на энергии  $\omega_0 = 9800$   $cm^{-1}$  [20]. Считая, как и в случае  $FeVO_3$ , что этот пик обусловлен  $d-d$ -переходами (в данном случае с основного терма  ${}^3T_1$  иона  $V^{3+}$  на первый возбужденный терм  ${}^3T_2$  с энергией  $\omega_0 = E'_1(2) - E_1(2) = \Delta$ ), получаем  $\Delta = 1.21$  eV. Это значение меньше  $\Delta = 1.57$  eV для  $FeVO_3$  [29]. Кроме того, мы полагаем, что кулоновские параметры  $U$ ,  $V$ ,  $J$  имеют значения, близкие к параметрам  $FeVO_3$ , и, согласно [30],  $U = 3$  eV,  $V = 1.15$  eV,  $J = 0.7$  eV.

Уровни  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$  — аналоги нижней и верхней хаббардовских зон при нулевом межатомном параметре перескока  $t$ ,

$$\Omega_v = E_1(2) - E_{1/2}(1) = \varepsilon_d - \frac{2}{5} \Delta + V - J,$$

$$\Omega_c = E_{3/2}(3) - E_1(2) = \varepsilon_d - \frac{2}{5} \Delta + 2V - 2J. \quad (2)$$

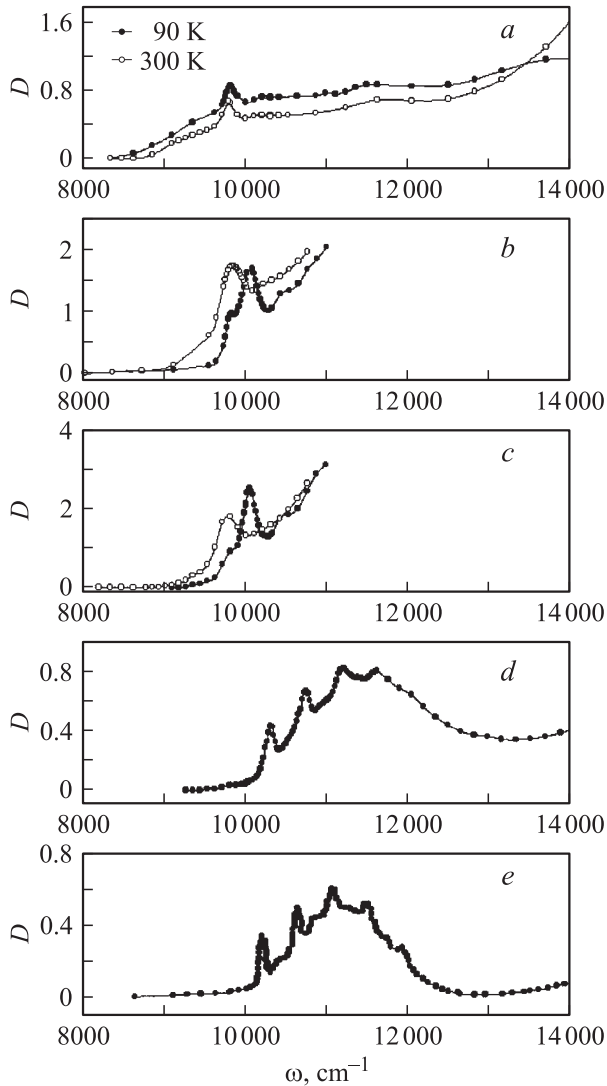
Эффективная энергия Хаббарда определяется как энергия перехода между нижней и верхней хаббардовскими зонами

$$U_{\text{eff}} = \Omega_c - \Omega_v = E_{3/2}(3) + E_{1/2}(1) - 2E_1(2) = V - J. \quad (3)$$

Используя параметры  $U$ ,  $V$  и  $J$ , определенные выше, получаем величину  $U_{\text{eff}} = 0.45$  eV. Нижний уровень  $\Omega_v$  заполнен, а верхний  $\Omega_c$  пуст, что следует из уравнения самосогласования на химический потенциал, которое в  $x$ -представлении может быть записано в виде

$$n_e = \frac{N_e}{N} = 1 \sum_p X^{1p,1p} + 2 \sum_p X^{2p,2p} + 3 \sum_p X^{3p,3p}. \quad (4)$$

Здесь  $X^{np,n'p'} \equiv |np\rangle\langle n'p'|$  — операторы Хаббарда, построенные на многоэлектронном базисе термов  $|np\rangle$



**Рис. 1.** Спектры оптического поглощения твердых растворов системы  $Fe_{1-x}V_xBO_3$ . *a* —  $VBO_3$ , *b* —  $Fe_{0.7}V_{0.3}BO_3$ , *c* —  $Fe_{0.82}V_{0.18}BO_3$ , *d* —  $Fe_{0.98}V_{0.02}BO_3$ , *e* —  $FeVO_3$ .

( $p$  — совокупность спиновых и орбитальных индексов  $n$ -электронного термина).

Для привязки уровней  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$  к потолку валентной зоны  $p$ -состояний кислорода воспользуемся данными по электропроводности, согласно которым энергия активации  $E_a = 0.9$  eV. Поскольку состояния  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$  локализованы и не вносят вклада в проводимость, величину  $2E_a$  можно сопоставить с энергией возбуждений с переносом заряда  $\Omega_c - \varepsilon_v(p^6d^2 \rightarrow p^5d^3)$  (при этом появляются дырка на кислороде на потолке валентной зоны и электрон на уровне  $\Omega_c$ , т.е. образуется ион  $V^{2+}$ ). Отсчитывая одночастичную энергию от потолка валентной зоны, получаем энергию  $\Omega_c = 1.8$  eV и  $\Omega_v = 1.35$  eV. Схема плотности состояний  $N(E)$  для  $VBO_3$  показана на рис. 2. Согласно классификации Заанена, Завадского и Аллена [31],  $VBO_3$  можно отнести к диэлектрикам Мотта-Хаббарда.

Кроме уровней  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$  со спектральным весом 1 в многоэлектронном подходе [32] появляются виртуальные уровни с нулевым в стехиометрическом основном состоянии спектральным весом. Такие состояния приобретают спектральный вес при отклонении от стехиометрии или при оптической накачке возбужденных уровней. В случае  $VBO_3$  внутри щели имеем виртуальный уровень

$$\Omega'_v = E'_1(2) - E_{1/2}(1) = \Omega_v + \Delta = 2.56 \text{ eV},$$

показанный на рис. 2 штриховой линией. Эти уровни не вносят вклада в  $N(E)$ , но в них возможны оптические

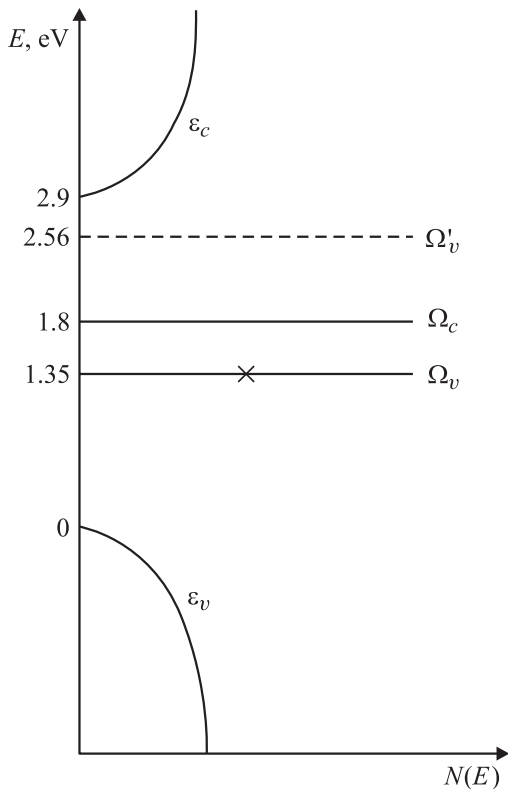


Рис. 2. Схема плотности состояний  $VBO_3$ .

переходы; следовательно, можно ожидать, что они проявятся в спектре поглощения.

### 3. Зонная структура твердых растворов $Fe_{1-x}V_xVO_3$

При моделировании электронной структуры твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xVO_3$  мы исходим из следующих предположений. Во-первых, состояния  $VO_3$  и вместе с ними параметры  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_v$  и  $E_{g0} = \varepsilon_c - \varepsilon_v$  считаются постоянными для всех  $x$ . Во-вторых, распределение  $d$ -электронов в кристалле может быть пространственно однородным либо неоднородным; в любом случае средняя концентрация  $d$ -электронов  $n_d = 5 - 3x$ . Рассмотрим оба варианта.

В случае однородного распределения на каждый катион приходится  $\langle n_d \rangle = n_d$ . Такое распределение могло бы установиться в металлическом сплаве за счет перескоков  $d$ -электронов между катионами. Однако в нашем случае, когда интеграл перескока  $t_d$  близок к нулю, нет оснований считать распределение электронов однородным. Тем не менее рассмотрим возможный оптический спектр для „однородного сценария“. Из уравнения самосогласования на химический потенциал следует, что вероятность заполнения конфигурации  $d^5$  со спином  $5/2$  при  $x < 1/3$  равна  $N_{5/2}(d^5) = 1 - 3x$ . Нижний терм  $d^4$  со спином  $S = 2$  заполняется с вероятностью  $N_2(d^4) = 3x$ . В результате спектр оптического поглощения может быть записан в виде

$$I(\omega) = N_{5/2}(d^5)\delta(\omega - \varepsilon_A) + N_2(d^4)\delta(\omega - \tilde{\varepsilon}), \quad (5)$$

где  $\varepsilon_A = E_{3/2}(5) - E_{5/2}(5)$  — энергия экситона  ${}^6A_{1g}(S = 5/2) \rightarrow {}^4T_{1g}(S = 3/2)$ , определяющая  $A$ -полосу поглощения в  $FeVO_3$ ,  $\tilde{\varepsilon} = E({}^3T_1) - E({}^5E)$  — энергия экситона для конфигурации  $d^4$ . Используя диаграммы Танабе-Сугано и полученный параметр  $\Delta$ , найдем  $\tilde{\varepsilon} = 0.97$  eV. Экситон с такой энергией не обнаружен нами в оптических спектрах  $Fe_{1-x}V_xVO_3$ . Таким образом, возможность однородного распределения не подтверждается экспериментальными данными.

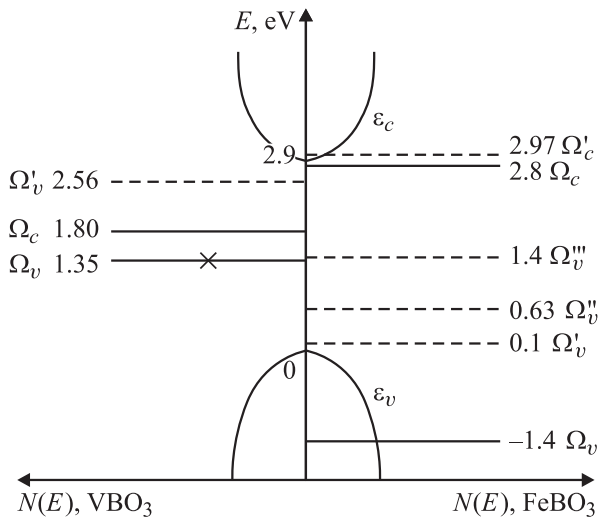
В модели неоднородного распределения предполагается случайное распределение в пространстве двух типов катионов:  $V^{3+}(d^2)$  — с вероятностью  $x$  и  $Fe^{3+}(d^5)$  — с вероятностью  $1 - x$ . В этой модели такие характеристики, как плотность состояний, оптический спектр, эффект Мессбауэра и т.п., будут иметь вид

$$N(E) = xN_V(E) + (1 - x)N_{Fe}(E),$$

$$D(\omega) = xD_V(E) + (1 - x)D_{Fe}(E), \quad (6)$$

где  $N_V(N_{Fe})$  и  $D_V(D_{Fe})$  — плотность состояний и интенсивность поглощения  $VBO_3$  ( $FeVO_3$ ). Схема плотности состояний для твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xVO_3$  показана на рис. 3, плотность состояний  $FeVO_3$  взята из [30].

Рассмотрим концентрационную зависимость оптических спектров поглощения для твердых растворов серии



**Рис. 3.** Схема плотности состояний твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ . Левая часть должна браться с весом  $x$ , а правая — с весом  $(1-x)$ .

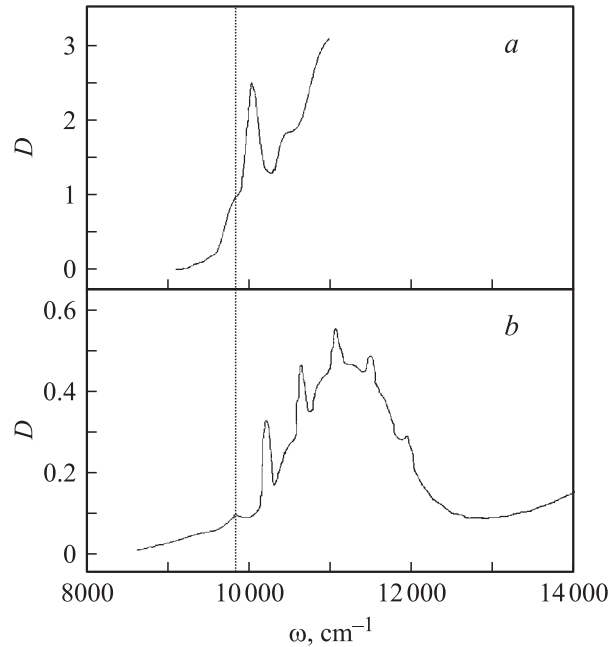
$\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ . Для  $x = 0.02$  вклад от  $I_V$  пренебрежимо мал и спектр на рис. 1, *d* практически совпадает со спектром  $\text{FeVO}_3$ . Для сравнения на рис. 4 и 5 приведены экспериментальные спектры поглощения твердых растворов и модельные спектры, рассчитанные по формуле (6) в предположении существования независимых центров поглощения  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Для  $x = 0.18$  в спектре можно выделить те же линии  $A_1$ – $A_4$ , что и для  $\text{FeVO}_3$ , но сильно уширенные (рис. 4, *a*). Линия поглощения  $\text{VVO}_3$   $\epsilon_A = 9800 \text{ cm}^{-1}$  проявляется в виде широкого плеча на склоне пика  $A_1$ , который сдвинут на  $100 \text{ cm}^{-1}$  в сторону меньших энергий по сравнению с  $\text{FeVO}_3$ . Причина сдвига, по нашему мнению, связана с изменением магнитного порядка. Действительно, вследствие межатомного обменного взаимодействия  $I$  энергия термина  $E_S(n)$  зависит от проекции спина  $M$ :

$$E_{S,M}(n) = E_S - I\langle S^Z \rangle M. \quad (7)$$

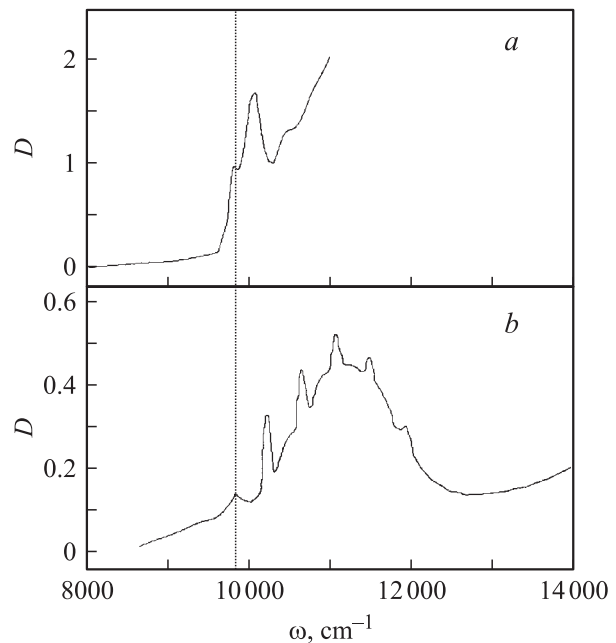
Оценка обменного интеграла дала значение  $I \approx 120 \text{ cm}^{-1}$  [30]. В связи с этим максимальный сдвиг энергии экситона  $\epsilon_A \approx I\langle S^Z \rangle \approx \frac{5}{2}I = 300 \text{ cm}^{-1}$ . В исходном  $\text{FeVO}_3$  при низких температурах  $\epsilon_A = 10250 \text{ cm}^{-1}$ , в то время как при  $T > T_N = 348 \text{ K}$   $\epsilon_A = 9950 \text{ cm}^{-1}$ . Для состава  $\text{Fe}_{0.82}\text{V}_{0.18}\text{VO}_3$  магнитные свойства частично подавлены,  $T_N$  снижается до  $200 \text{ K}$ , поэтому сдвиг  $\delta\epsilon_A$  на  $1/3$  от максимального вполне согласуется с частичным подавлением магнитного порядка.

Для состава  $\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{VO}_3$  магнитный порядок подавляется еще сильнее, выше  $180 \text{ K}$  магнитный порядок отсутствует. Заметим, что в магнитоупорядоченном состоянии  $\text{FeVO}_3$  линия  $\epsilon_A = 9950 \text{ cm}^{-1}$  очень близка к линии поглощения  $\text{VVO}_3$   $\epsilon_A = 9800 \text{ cm}^{-1}$ , поэтому для  $\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{VO}_3$  имеет место наложение двух близких по энергии линий и в спектре поглощения виден широкий

пик (рис. 1, *b*). С понижением температуры до  $90 \text{ K}$  линия  $\epsilon_A$  за счет магнитного упорядочения сдвигается в область энергии  $10050 \text{ cm}^{-1}$ , и в спектре поглощения твердого раствора  $\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{VO}_3$  возникает расщепление линий (рис. 5, *a*). Нижний по энергии пик соответствует линии поглощения иона  $\text{V}^{3+}$ , а верхний — иона  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Рис. 4.** Спектры оптического поглощения  $\text{Fe}_{0.82}\text{V}_{0.18}\text{VO}_3$  при  $T = 90 \text{ K}$ . *a* — экспериментальные данные, *b* — расчетный спектр.



**Рис. 5.** Спектры оптического поглощения  $\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{VO}_3$  при  $T = 90 \text{ K}$ . *a* — экспериментальные данные, *b* — расчетный спектр.

#### 4. Изменение зонной структуры $VBO_3$ и твердых растворов $Fe_{1-x}V_xVO_3$ с давлением

Недавние эксперименты [25–27] выявили нетривиальную картину изменения магнитных и электронных свойств  $FeVO_3$  под воздействием высокого давления, заключающуюся в коллапсе магнитного момента и тенденции к металлизации. Эти изменения были объяснены в работе [28] как результат кроссовера высокоспинового ( $S = 5/2$ ) терма  $d^5$  с низкоспиновым ( $S = 1/2$ ) термом  $d^5$  при росте параметра кристаллического поля  $\Delta$  с давлением. Представляет интерес возможное изменение свойств  $VBO_3$  и твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xVO_3$  под давлением, т. е. при увеличении параметра  $\Delta$ .

Для  $VBO_3$  ни в одном из секторов гильбертова пространства ( $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ) нет кроссовера основного высокоспинового и возбужденного низкоспинового термов. Величина щели Мотта–Хаббарда  $U_{\text{eff}} = \Omega_c - \Omega_v$  не зависит от параметра  $\Delta$ . В этом случае единственный вариант изменения зонной структуры при росте давления — уширение  $d$ -зон и переход Мотта–Хаббарда диэлектрик–металл.

Для твердых растворов  $Fe_{1-x}V_xVO_3$  возможна необычная ситуация, когда у термов  $Fe^{3+}$  будет иметь место кроссовер, а у термов  $V^{3+}$  нет. Это означает, что ниже критического давления  $P_C \approx 50$  ГПа существует смесь спинов  $S = 5/2$  (Fe) и  $S = 1$  (V), а выше  $P_C$  — смесь  $S = 1/2$  (Fe) и  $S = 1$  (V). Поскольку  $VBO_3$  — ферромагнетик, а в  $FeVO_3$  выше  $P_C$  ожидается антиферромагнитный порядок, в системе  $Fe_{1-x}V_xVO_3$  можно ожидать случайное распределение ферромагнитных и антиферромагнитных связей одного порядка величины. Такая ситуация может привести к неупорядоченным магнитным фазам, в частности к спиновому стеклу.

#### Список литературы

- [1] I. Bernal, C.W. Struck, J.G. White. *Acta Cryst.* **16**, 849 (1963).
- [2] J.C. Joubert, T. Shirk, W.B. White, R. Roy. *Mat. Res. Bull.* **3**, 671 (1968).
- [3] A.J. Kurtzig, R. Wolfe, R.C. LeCraw, J.W. Nielsen. *J. Appl. Phys.* **14**, 350 (1969).
- [4] R. Wolfe, A.J. Kurtzig, R.C. LeCraw. *J. Appl. Phys.* **41**, 1218 (1970).
- [5] B. Andlauer, J. Schneider, W. Wetzling. *Appl. Phys.* **10**, 189 (1976).
- [6] В.Н. Заблуда, А.В. Малаховский, И.С. Эдельман. *ФТТ* **27**, 133 (1985).
- [7] J. Haisma, H.J. Prins, K.L.L. van Mierlo. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 162 (1974).
- [8] H. Schmid. *Acta Cryst.* **17**, 1080 (1964).
- [9] T.A. Bither, C.G. Frederick, T.E. Gier, J.F. Weiher, H.S. Young. *Solid State Commun.* **8**, 109 (1970).
- [10] Xu Ziguang, Matam Mahesh Kumar, Te Zuo Guang. *Am. Phys. Soc. Annual March Meeting* (2001).
- [11] N.M. Salanskii, E.A. Glozman, V.N. Seleznev. *Phys. Stat. Sol. (a)* **36**, 779 (1976).
- [12] I.W. Shepherd. *Phys. Rev. B* **5**, 4524 (1972).
- [13] M. Vithal, R. Jagannathan. *J. Solid State Chem.* **63**, 16 (1986).
- [14] O. Muller, M.P. O’Horo, J. F. O’Neill. *J. Solid State Chem.* **23**, 115 (1978).
- [15] T.A. Bither, H.S. Young. *J. Solid State Chem* **6**, 502 (1973).
- [16] M. P. O’Horo, O. Muller. *J. Appl. Phys.* **49**, 1516 (1978).
- [17] M.W. Ruckman, R.A. Levy, R. Chennette. *J. Appl. Phys.* **53**, 1694 (1982).
- [18] А.А. Карасев, Б.Ю. Соколов, Ю.М. Федоров. *ФТТ* **42**, 2036 (2000).
- [19] De Lacklison, J. Chadwick, J.L. Page. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5**, 810 (1972).
- [20] Н.Б. Иванова, В.В. Руденко, А.Д. Балаев, Н.В. Казак, В.В. Марков, С.Г. Овчинников, И.С. Эдельман, А.С. Федоров, П.В. Аврамов. *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).
- [21] V.V. Markov, V.V. Rudenko, I.S. Edel’man, N.B. Ivanova, N.V. Kazak, A.D. Balaev, S.G. Ovchinnikov. *Phys. Met. Metallorg.* **93**, 114 (2002).
- [22] И.С. Эдельман, А.В. Малаховский, Т.И. Васильева, В.Н. Селезнев. *ФТТ* **14**, 2810 (1972).
- [23] A.V. Postnikov, St. Bartkowski, M. Neumann, R.A. Rupp, E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin, V.V. Fedorenko. *Phys. Rev. B* **50**, 14 849 (1994).
- [24] K. Parlinski. *Eur. Phys. J. B* **27**, 283 (2002).
- [25] И.Н. Троян, В.А. Саркисян, И.С. Любутин, Р. Рюффер, О. Леупольд, А. Барла, Б. Дойл, А.И. Чумаков. *Письма в ЖЭТФ* **74**, 26 (2001).
- [26] A.G. Gavriliuk, I.A. Trojan, R. Boehler, M. Eremets, A. Zerr, I.S. Lyubutin, V.A. Sarkisyan. *Письма в ЖЭТФ* **75**, 25 (2002).
- [27] В.А. Саркисян, И.А. Троян, И.С. Любутин, А.Г. Гаврилук, А.Ф. Кашуба. *Письма в ЖЭТФ* **76**, 788 (2002).
- [28] С.Г. Овчинников. *Письма в ЖЭТФ* **77**, 808 (2003).
- [29] A.V. Malakhovskii, I.S. Edelman. *Phys. Stat. Sol. (b)* **74**, K145 (1976).
- [30] С.Г. Овчинников, В.Н. Заблуда. *ЖЭТФ*, в печати.
- [31] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [32] В.В. Вальков, С.Г. Овчинников. *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001).