

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ $\text{FeVO}_3$ С УЧЕТОМ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

С. Г. Овчинников\*, В. Н. Заблуда

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

Поступила в редакцию 16 мая 2003 г.,  
после переработки 19 сентября 2003 г.

Предложена модель зонной структуры  $\text{FeVO}_3$ , сочетающая одноэлектронное описание  $sp$ -состояний бора и кислорода и многоэлектронное описание  $d$ -состояний железа. Для вычисления функции Грина  $d$ -электронов используется точное спектральное представление Лемана, энергии квазичастиц  $d$ -типа вычисляются через термы конфигураций  $d^4$ ,  $d^5$  и  $d^6$ . Оптический спектр поглощения определяется локальными экситонами и электронными возбуждениями с переносом заряда, последние определяют природу диэлектрической щели в  $\text{FeVO}_3$ . Параметры модели определены из сравнения с энергией экситонов, рассчитана одночастичная плотность состояний для  $\text{FeVO}_3$ , основные линии в оптическом спектре поглощения вплоть до энергий 3 эВ хорошо согласуются с экспериментальными данными.

PACS: 75.30.Et, 75.50.Ee

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Борат железа  $\text{FeVO}_3$  — один из немногих магнетиков, сочетающий прозрачность в видимой области спектра со спонтанной намагниченностью при комнатной температуре. Он является слабым ферромагнетиком с почти антипараллельными подрешетками спинов ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , лежащих в базисной плоскости (111) ниже температуры Нееля  $T_N = 348$  К [1]. Кристалл имеет структуру кальцита с пространственной группой  $R\bar{3}c$  ( $D_{3d}^6$ ) [1, 2], в которой ионы  $\text{Fe}^{3+}$  окружены кислородным октаэдром почти кубической симметрии, расстояние Fe–O равно 2.028 Å, расстояние Fe–Fe составляет 3.601 Å, а углы связей O–Fe–O равны 91.82° и 88.18° [3]. При нормальных условиях  $\text{FeVO}_3$  является изолятором с краем оптического поглощения  $E_g^{(0)} = 2.9$  эВ [4]. Несмотря на многолетнюю историю исследований  $\text{FeVO}_3$ , интерес к этому кристаллу не ослабевает. Недавно обнаружены структурный фазовый переход [5] и коллапс магнитного момента [6] иона  $\text{Fe}^{3+}$  под давлением, исследованы концентрационные зависимости магнитных и оптических свойств ряда твердых растворов  $V_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_3$  [7], обнаружено оптически ин-

дуцированное разрушение магнитного порядка при импульсной оптической накачке [8].

Вместе с тем до сих пор не известна хотя бы качественная связь наблюдаемых свойств с электронной структурой материала. Трудности применения стандартной зонной теории к  $\text{FeVO}_3$  обусловлены сильными электронными корреляциями  $d$ -электронов железа, поскольку в одноэлектронном подходе  $d^5$ -конфигурация иона  $\text{Fe}^{3+}$  ведет к частично заполненной зоне и металлическому состоянию. В модели Хаббарда при наличии сильных электронных корреляций, когда кулоновское взаимодействие  $U \gg W$ , где  $W$  — ширина  $d$ -зоны для половины заполненной  $d$ -зоны, получим состояние мотт-хаббардовского антиферромагнитного диэлектрика. Однако в случае  $\text{FeVO}_3$ , как и для многих других реальных веществ, простая картина, основанная на модели Хаббарда, усложняется наличием большого числа  $d(f)$ -орбиталей.

В настоящей работе предложена многоэлектронная модель, учитывающая все  $d$ -орбитали и сильные электронные корреляции  $d$ -электронов. В одночастичную плотность состояний  $d$ -электронов вносят вклад локальные квазичастицы с энергиями

$$\Omega_{ij} = E_i(d^{n+1}) - E_j(d^n),$$

\*E-mail: sgo@iph.krasn.ru

где  $E_i(d^n)$  обозначает  $i$ -й терм  $d^n$ -конфигурации, в случае  $\text{FeVO}_3$  существенными оказываются энергии как высокоспиновых, так и различных низкоспиновых термов ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ . Аналогичный подход при обсуждении магнетизма  $d$ -металлов применялся в работах [9, 10], а слоистых купратов — в работе [11]. Параметры модели определены из сопоставления с энергией экситонных пиков в спектре поглощения, после чего рассчитанная плотность состояний  $N(E)$  сопоставляется с экспериментально измеренным спектром поглощения в широком интервале энергий  $E \leq 3$  эВ.

План работы следующий. В разд. 2 дается формулировка многоэлектронной многозонной модели  $\text{FeVO}_3$ , в разд. 3 вычисляется локальная функция Грина  $d$ -электронов и сравнивается с точным спектральным представлением Лемана, в разд. 4 приведен экспериментальный спектр поглощения  $\text{FeVO}_3$  в широком диапазоне энергий, в разд. 5 приводится сравнение рассчитанной плотности состояний  $N(E)$  и экспериментальных спектров поглощения, в разд. 6 обсуждается температурная зависимость спектров.

## 2. МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ МНОГОЗОННАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ $\text{FeVO}_3$

Одноэлектронные зонные расчеты  $\text{FeVO}_3$  из первых принципов методами функционала плотности в приближении локальной спиновой плотности [12], в обобщенном градиентном приближении [13], а также расчет молекулярных орбиталей кластера  $\text{Fe}_6\text{O}_6$  [7] выявили следующую картину электронной структуры  $\text{FeVO}_3$ . Пустая зона проводимости  $\varepsilon_c$  формируется в основном  $s$ - и  $p$ -состояниями бора, потолок валентной зоны  $\varepsilon_v$  формируется в основном  $s$ - и  $p$ -состояниями кислорода, зонная щель между ними  $E_{g0}$  в антиферромагнитной фазе составила 2.5 эВ [12], что достаточно близко к оптическому краю поглощения  $E_{g0} = 2.9$  эВ. Зона  $d$ -электронов лежит вблизи потолка валентной зоны, параметр кристаллического поля  $\Delta \approx 1$  эВ [12]. Гибридизация  $d$ -электронов железа с  $s$ - и  $p$ -электронами кислорода очень мала [7, 12], много меньше, чем в оксидах  $3d$ -металлов, что связано с очень сильной гибридизацией внутри группы  $\text{VO}_3$ , фактически имеется ион  $(\text{VO}_3)^{3-}$ , кислородные орбитали замкнуты на бор, что обуславливает малость  $p$ - $d$ -гибридизации. Такое обстоятельство существенно упрощает многоэлектронную модель, так как можно рассчитывать

термы железа  $d^n$  ( $n = 4, 5, 6$ ) в кристаллическом поле, а не комплекса металл-кислород, как, например, в оксидах меди [11].

Внутриатомная часть гамильтониана  $d$ -электронов может быть записана в виде

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

где  $n_{\lambda\sigma} = a_{\lambda\sigma}^{\dagger} a_{\lambda\sigma}$ ,  $a_{\lambda\sigma}$  — 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. Малой одноосной компонентой кристаллического поля пренебрегаем и полагаем

$$\varepsilon(t_{2g}) = \varepsilon_d - 2\Delta/5, \quad \varepsilon(e_g) = \varepsilon_d + 3\Delta/5.$$

Остальные слагаемые в (1) соответствуют кулоновскому внутриорбитальному  $U_{\lambda}$  и межорбитальному  $V_{\lambda\lambda'}$  отталкиваниям, а также хундовскому обмену  $J_{\lambda\lambda'}$ . Для простоты будем пренебрегать орбитальной зависимостью кулоновских матричных элементов, считая, что есть три параметра,  $U$ ,  $V$  и  $J$ , связанные между собой известным условием  $U = 2V + J$ .

Кинетическая энергия  $d$ -электронов, обусловленная межатомными перескоками, описывается следующим гамильтонианом:

$$H_t = \sum_{i,j,\sigma} \sum_{\lambda,\lambda'} t_{ij}^{\lambda\lambda'} a_{i\lambda\sigma}^{\dagger} a_{j\lambda'\sigma} + \text{H.c.}, \quad (2)$$

где  $t_{ij}^{\lambda\lambda'}$  — матричный элемент перескока между узлами  $i$  и  $j$ . Основным является матричный элемент для ближайших соседей,  $t \sim t_{pd}^2/|\varepsilon_p - \varepsilon_d|$ , который ввиду малости  $p$ - $d$ -гибридизации  $\text{Fe-O}$  также невелик,  $t \ll U$ , что и обуславливает эффекты сильной электронной корреляции. Таким образом, параметрами модели являются два кулоновских параметра,  $U$  и  $J$ , величина кристаллического поля  $\Delta$ , положение одноэлектронного  $d$ -уровня относительно потолка валентной зоны  $\varepsilon_v$ ,  $\delta = \varepsilon_d - \varepsilon_v$ , и интеграл перескока  $t$ . Параметры будут определены из сравнения с оптическими и фотоэмиссионными спектрами в разд. 4.

Ион  $\text{Fe}^{3+}$  имеет конфигурацию  $d^5$  и может находиться в различных спиновых и орбитальных термах. Также нам понадобятся термы конфигураций

$d^4(\text{Fe}^{4+})$  и  $d^6(\text{Fe}^{2+})$  для описания рождения дырки и электрона в многоэлектронной системе. Энергии термов для каждой конфигурации  $d^n$  можно также выразить через параметры Рака  $A, B, C$  [14, 15]. Параметры  $B, C$  и  $\Delta$  определены для термов иона  $\text{Fe}^{3+}$  в работе [16]:  $B = 680 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 3160 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta = 12700 \text{ см}^{-1}$ .

Пренебрегаем малой одноосной компонентой кристаллического поля, тогда вырождены три  $t_{2g}$ -уровня и два  $e_g$ -уровня. Для конфигурации  $d^5$  основное состояние  ${}^6A_1$  описывается волновой функцией (для  $S^z = +5/2$ )

$$|d^5, S = 5/2, S^z = 5/2\rangle = t_{1\uparrow}^+ t_{2\uparrow}^+ t_{3\uparrow}^+ e_{1\uparrow}^+ e_{2\uparrow}^+ |0\rangle, \quad (3)$$

$$E_{5/2}(d^5) = 5\varepsilon_d + 10V - 10J,$$

где  $t_{\lambda\sigma}^+$  ( $\lambda = 1, 2, 3$ ) и  $e_{\lambda\sigma}^+$  ( $\lambda = 1, 2$ ) — операторы рождения электронов  $t_{2g}$  и  $e_g$  в одном из орбитальных состояний  $\lambda$  с проекцией спина  $\sigma$ ,  $|0\rangle$  — вакуумное состояние для  $d$ -электронов. Нижний возбужденный терм  ${}^4T_1$  имеет ненулевой орбитальный момент и спин  $S = 3/2$ . Аналогично могут быть записаны и остальные возбужденные термы с  $S = 3/2$ , например, терм  ${}^4A_1$  имеет конфигурацию  $t_{2g}^{3\uparrow} e_g^{\uparrow} e_g^{\downarrow}$  с энергией

$$E'_{3/2}(d^5) = 5\varepsilon_d + 10V - 6J.$$

Низкоспиновый возбужденный терм  ${}^2T_2$  с конфигурацией  $t_{2g}^{3\uparrow} t_{2g}^{2\downarrow}$  имеет энергию

$$E_{1/2}(d^5) = 5\varepsilon_d - 2\Delta + 2U + 8V - 4J.$$

Выпишем также основные и низшие термы для конфигураций  $d^4$  и  $d^6$ . Для  $d^4$  основной терм  ${}^5E$  имеет конфигурацию  $t_{2g}^{3\uparrow} e_g^{\uparrow}$  для  $S = 2, S^z = 2$  с энергией

$$E_2(d^4) = 4\varepsilon_d - 3\Delta/5 + 6V - 6J.$$

Нам также понадобятся терм  ${}^3T_1$  с  $S = 1$  и энергией

$$E_1(d^4) = 4\varepsilon_d - 8\Delta/5 + U + 5V - 3J$$

и терм  ${}^1E(t_{2g}^{2\uparrow} t_{2g}^{2\downarrow})$  с  $S = 0$ .

Для конфигурации  $d^6$  основной терм  ${}^5T_2$  с конфигурацией  $t_{2g}^{3\uparrow} t_{2g}^{\downarrow} e_g^{2\uparrow}$  имеет энергию

$$E_2(d^6) = 6\varepsilon_d - 2\Delta/5 + U + 14V - 10J,$$

возбужденный спиновый триплет  ${}^3T_1$  имеет энергию  $E_1(d^6)$ , а спиновый синглет  ${}^1A_1(t_{2g}^{3\uparrow} t_{2g}^{3\downarrow})$  обладает энергией  $E_0(d^6)$ . При заданных значениях параметров  $B$  и  $\Delta$  для каждого терма их энергии находятся численно из диаграмм Танабе–Сугано [14, 15] относительно нижнего терма каждой конфигурации (см.

ниже рис. 1). Отметим, что для наполовину заполненной конфигурации  $d^5$  должна иметь место электронно-дырочная симметрия. Эта симметрия становится очевидной, если отсчитывать одноэлектронную энергию  $\varepsilon_d$  от химического потенциала, что будет показано ниже в разд. 5.

### 3. ОДНОЧАСТИЧНАЯ ФУНКЦИЯ ГРИНА ДЛЯ $d$ -ЭЛЕКТРОНОВ

Для определения связи между многоэлектронными термами и спектром одночастичных возбуждений, определяющим плотность одночастичных состояний,  $N(E)$ , воспользуемся обобщением идей Хаббарда. Поскольку перескоки между атомами малы, в нулевом приближении по  $t$  точная одночастичная функция Грина  $G_{k\sigma}(\omega) = \langle\langle a_{k\sigma} a_{k\sigma}^\dagger \rangle\rangle$  сводится к локальной функции  $G^{(0)}(\omega)$ . Последовательным способом расчета функции Грина при  $t/U \ll 1$  является представление  $X$ -операторов Хаббарда, построенных на собственных состояниях операторов  $H_{at}$ . В нашем случае это приведенные выше термы  $d^n$ -конфигураций. Для исходной модели Хаббарда без орбитального вырождения соответствующая теория возмущений приведена в работах [17, 18], а для случая произвольного вырождения — в работе [19].

Структура локальной функции Грина  $d$ -электронов видна из точного спектрального представления Лемана [20], согласно которому при  $T = 0$

$$G_\sigma(k, \omega) = \sum_m \left( \frac{A_m(k, \omega)}{\omega - \Omega_m^+} + \frac{B_m(k, \omega)}{\omega - \Omega_m^-} \right), \quad (4)$$

где энергии квазичастиц равны

$$\begin{aligned} \Omega_m^+ &= E_m(N+1) - E_0(N) - \mu, \\ \Omega_m^- &= E_0(N) - E_m(N-1) - \mu, \end{aligned} \quad (5)$$

а их спектральные веса определяются матричными элементами

$$\begin{aligned} A_m(k, \omega) &= |\langle 0, N | a_{k\sigma} | m, N+1 \rangle|^2, \\ B_m(k, \omega) &= |\langle m, N-1 | a_{k\sigma} | 0, N \rangle|^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $|m, N\rangle$  обозначает многоэлектронное собственное состояние системы с  $N$  электронами и порядковым номером  $m$ ,

$$H|m, N\rangle = E_m|m, N\rangle,$$

индекс « $m$ » нумерует квазичастицу со спином  $1/2$ , зарядом  $e$  (как видно из матричных элементов), энергией  $\Omega_m^+$  ( $\Omega_m^-$ ) и спектральным весом  $A_m$  ( $B_m$ ).

Представление Лемана описывает электрон как суперпозицию различных квазичастиц, для которых индекс « $m$ » служит зонным индексом квазичастицы.

При конечных температурах представление Лемана может быть записано, например, для запаздывающей функции Грина (см. [21, 22]) следующим образом:

$$G_{\sigma}^R(k, \omega) = \sum_{m,n} W_n \frac{A_{mn}(k, \omega)}{\omega - \Omega_{mn}^+ + i0} \times [1 + \exp(-\Omega_{mn}^+/T)]. \quad (7)$$

Здесь  $\Omega_{mn}^+ = E_m(N+1) - E_n(N) - \mu$ , статический вес состояния  $|n\rangle$  определяется распределением Гиббса с термодинамическим потенциалом  $\Omega$ ,

$$W_n = \exp(\Omega - E_n + \mu N)/T.$$

Поскольку при  $T \neq 0$  заселено не только основное состояние  $|0, N\rangle$ , но и возбужденные состояния  $|n, N\rangle$ , квазичастица нумеруется двумя индексами, « $m$ » и « $n$ », и определяется как возбуждение в многоэлектронной системе, связанное с добавлением к  $N$ -электронной системе в состоянии  $|n, N\rangle$  электрона с переходом в конечное  $(N+1)$ -электронное состояние  $|m, N+1\rangle$ .

В представлении Лемана  $|m, N\rangle$  есть неизвестное состояние всего кристалла. Как будет показано ниже, в схеме обобщенного метода сильной связи [19] локальная функция Грина  $G^{(0)}$  имеет такую же структуру, но определяется она локальными многоэлектронными термами  $|m, N\rangle$ , приведенными в разд. 2. В нашем случае для  $\text{FeVO}_3$  существенны термы с  $N = 4, 5, 6$ . Обозначим  $|m, N\rangle \equiv |p\rangle$ ,  $X$ -оператор на узле  $f$  определяется как

$$X_f^{pq} = |p\rangle\langle q| = |mN\rangle\langle m'N'|. \quad (8)$$

В стандартной записи  $X$ -операторов приходится иметь дело с громоздкими и неуклюжими обозначениями, нумерующими начальное и конечное состояния. Для их упрощения воспользуемся идеей Зайцева [17] и введем вместо пары индексов  $(p, q)$  так называемый корневой вектор  $(p, q) \leftrightarrow \alpha(p, q) \equiv \alpha$ . Более того, поскольку множество таких векторов счетно, пронумеруем каждый из них,  $\alpha \leftrightarrow \alpha_n$ , и в дальнейшем будем указывать только номер корневого вектора  $n$ :

$$X_f^{pq} \leftrightarrow X_f^{\alpha(p,q)} \leftrightarrow X_f^{\alpha_n} \leftrightarrow X_f^n.$$

Фактически это означает, что мы составляем таблицу соответствия парам  $(p, q)$  векторов  $\alpha_n$  и ин-

дексов  $n$ , которая необходима для явного вычисления коммутационных соотношений. Определим векторы  $\alpha$  так, чтобы они соответствовали процессу уничтожения электрона, т. е.  $N_q - N_p = +1$ . Тогда операторы уничтожения (рождения) электрона в состоянии  $|f\lambda\sigma\rangle$  могут быть точно записаны в  $X$ -представлении в виде

$$a_{f\lambda\sigma} = \sum_n \gamma_{\lambda\sigma}(n) X_f^n, \quad (9)$$

$$a_{f\lambda\sigma}^\dagger = \sum_n \gamma_{\lambda\sigma}^*(n) (X_f^n)^\dagger,$$

$$\gamma_{\lambda\sigma}(n) = \langle p|a_{f\lambda\sigma}|q\rangle = \langle mN|a_{f\lambda\sigma}|m', N+1\rangle. \quad (10)$$

Поскольку гамильтониан  $H_{at}$  в представлении операторов Хаббарда диагонален, локальная функция Грина  $d$ -электронов вычисляется непосредственно и равна

$$G_{\lambda\lambda'\sigma}^{(0)}(k, \omega) = \sum_n \gamma_{\lambda\sigma}(n) \gamma_{\lambda'\sigma}^*(n) \frac{F(n)}{\omega - \Omega_n + i0}, \quad (11)$$

где  $\Omega_n = E_{m'}(N+1) - E_m(N)$ , фактор заполнения  $F(n) = \langle X_f^{pp} \rangle + \langle X_f^{qq} \rangle$ . Очевидно, что функция Грина (11) реализует представление Лемана внутри элементарной ячейки, но в отличие от невычисляемых энергий и матричных элементов в представлении Лемана все величины, входящие в (11), вычисляются через локальные характеристики термов. Здесь индекс « $n$ » нумерует квазичастицы с зарядом  $e$ , спином  $1/2$ , энергией  $\Omega_n$  и спектральным весом  $A_{\lambda\lambda'\sigma}(n) = \gamma_{\lambda\sigma}(n) \gamma_{\lambda'\sigma}^*(n) F(n)$ . В то же время в силу полноты базиса многоэлектронных состояний  $|p\rangle$  суммарный спектральный вес сохраняется таким же, как для свободных электронов.

В диаграммной технике для  $X$ -операторов [17–19] ряды теории возмущений строятся не для электронной функции Грина, а для матричной функции Грина

$$D_{nn'}(k, \omega) = \langle\langle X_k^n | (X_k^{n'})^\dagger \rangle\rangle_\omega,$$

связанных в силу соотношений (9) равенством

$$G_{\lambda\lambda'\sigma}(k, \omega) = \sum_{n,n'} \gamma_{\lambda\sigma}(n) \gamma_{\lambda'\sigma}^*(n') D_{nn'}(k, \omega).$$

Для функции Грина  $\hat{D}$  может быть записано обобщенное уравнение Дайсона, в котором возмущение перенормирует не только массовый оператор, но и спектральный вес. В простейшем приближении Хартри–Фока массовый оператор определяется фурье-образом интеграла перескока  $t_{nn'}(k)$ , в результате для закона дисперсии квазичастиц получается следующее дисперсионное уравнение:

$$\det \|\delta_{nn'}(\omega - \Omega_n)/F(n) - t_{nn'}(k)\| = 0. \quad (12)$$

Очевидна аналогия уравнения (12) с дисперсионным уравнением одноэлектронного метода сильной связи: структура уравнений совпадает. Однако имеются и важные различия: во-первых, локальные энергии  $\Omega_n$  уже содержат внутриячейные кулоновские взаимодействия в отличие от одноэлектронных энергий  $\varepsilon_{\lambda\sigma}$ ; во-вторых, зонный индекс  $n$  квазичастицы определяется парой индексов (начальное, конечное) состояний и отличается от зонного индекса свободных электронов  $\lambda$ ; в-третьих, через факторы заполнения  $F(n)$  зонная структура квазичастиц зависит от концентрации электронов, температуры и внешних полей; одноэлектронной модели жесткой зоны для квазичастиц быть не может.

Для нахождения чисел заполнения и факторов  $F(n)$  необходимо решать уравнение для химического потенциала, которое в  $X$ -представлении может быть записано в виде

$$N_e = \sum_{f,m,N} N \langle X_f^{mN,mN} \rangle. \quad (13)$$

Здесь  $\langle X_f^{mN,mN} \rangle$  есть число заполнения термина с номером  $m$  конфигурации  $d^N$  на узле  $f$ , каждый терм  $d^N$  дает вклад в число электронов, равный  $N$ , их сумма по всем состояниям равна полному числу электронов  $N_e$ . Решение этого уравнения при  $T = 0$  для  $\text{FeVO}_3$  имеет вид

$$\langle X_f^{mN,mN} \rangle = 0$$

для всех  $m$  при  $N \neq 5$ , а для  $N = 5$

$$\langle X_f^{+5/2,+5/2} \rangle = 1.$$

Числа заполнения остальных  $d^5$ -конфигураций равны нулю. Здесь имеется в виду, что для  $S = 5/2$  в магнитоупорядоченной фазе терм  $E_{5/2}(d^5)$  расщеплен по проекции и заселен только нижний подуровень для данной подрешетки ( $+5/2$  для подрешетки  $A$ ,  $-5/2$  для  $B$ ). Конечно, имеются нулевые квантовые флуктуации спина, приводящие к малой заселенности следующих подуровней с  $S = 5/2$ ,  $S^z = 3/2$ ; этот малый эффект будет обсуждаться ниже в разд. 5.

Межатомные перескоки в антиферромагнитной фазе подавляются из-за спин-поляронного эффекта [23]. При перескоке между ближайшими соседями эффективный интеграл перескока определяется произведением факторов заполнения на двух узлах, принадлежащих противоположным подрешеткам  $A$  и  $B$  [24]. Так, для нижней хаббардовской зоны име-

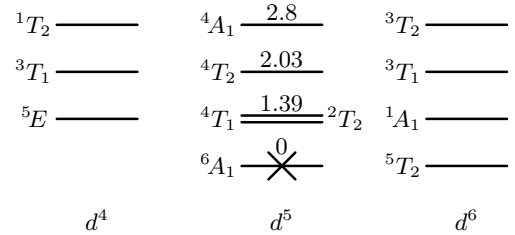


Рис. 1. Схема термов ионов  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Крестом отмечен заполненный при  $T = 0$  нижний терм  ${}^6A_{1g}$ . Числа над уровнем соответствуют его энергии относительно нижнего уровня

ем, что эффективный гамильтониан перескока  $t_v$  отличается от одноэлектронного интеграла  $t$ :

$$t_v^2 = t^2 \left( \langle X_A^{+5/2,+5/2} \rangle + \langle X_A^{+2,+2} \rangle \right) \times \left( \langle X_B^{+5/2,+5/2} \rangle + \langle X_B^{+2,+2} \rangle \right), \quad (14)$$

где  $\langle X_A^{pp} \rangle$  и  $\langle X_B^{pp} \rangle$  — числа заполнения состояния  $|p\rangle$  соответственно в подрешетках  $A$  и  $B$ ,  $|+5/2\rangle$  и  $|+2\rangle$  — спиновые подуровни термов  $E_{5/2}(d^5)$  и  $E_2(d^4)$ , расщепленных внутренним молекулярным полем по проекции спина. Если для подрешетки  $A$  уровень  $|+5/2\rangle$  нижний и заполнен, то для подрешетки  $B$  нижний подуровень  $| -5/2\rangle$ , а подуровень  $|+5/2\rangle$  не заполнен при  $T = 0$ . Поэтому  $\langle X_B^{+5/2,+5/2} \rangle = 0$  при  $T = 0$ , числа заполнения всех подуровней  $d^4$  и  $d^6$  также равны нулю для  $\text{FeVO}_3$ , так что ширины хаббардовских зон близки к нулю.

В результате именно полюсы локальной функции Грина (11) определяют одночастичные вклады  $d$ -типа в  $N(E)$ . На рис. 1 показаны нижние уровни конфигураций  $d^4$ ,  $d^5$  и  $d^6$ , крест обозначает заполненный нижний подуровень термина  ${}^6A_1$  иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Ненулевой фактор заполнения имеют переходы  ${}^6A_1 \rightarrow d^4$  (рождение дырки) и  ${}^6A_1 \rightarrow d^6$  (рождение электрона), но матричные элементы,  $\gamma_{\lambda\sigma}(n)$ , см. (10), отличны от нуля только тогда, когда разность спинов термов  $|p\rangle$  и  $|q\rangle$  равна  $1/2$ . В данном случае это означает, что ненулевые спектральный вес и вклад в  $N(E)$  дадут только переходы между нижними терминами всех конфигураций:

$$\begin{aligned} \Omega_v &= E_{5/2}(d^5) - E_2(d^4), \\ \Omega_c &= E_2(d^6) - E_{5/2}(d^5). \end{aligned} \quad (15)$$

Уровни  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$  и возникающие из них после учета слабых межатомных перескоков зоны  $\Omega_v(k)$  и  $\Omega_c(k)$  — аналоги нижней и верхней хаббардовских

подзон. Кроме них представляют интерес квазичастицы, для которых матричный элемент (10) отличен от нуля, но спектральный вес в основном состоянии равен нулю из-за нулевых чисел заполнения. Такие состояния мы называем виртуальными. Виртуальные состояния могут приобрести ненулевой вес при изменении конфигурации электронов (например, в слоях  $\text{CuO}_2$  при дырочном допировании [12]) или при оптической накачке возбужденных уровней. Для  $\text{FeVO}_3$  примером такого виртуального  $d$ -состояния служит квазичастица с энергией

$$\Omega'_v = E_{3/2}(d^5) - E_2(d^4). \quad (16)$$

Для сравнения с экспериментом необходимо определить параметры модели, что будет обсуждаться ниже. Поскольку ранее поглощение в различных областях спектра рассматривалось лишь по отдельности, в следующем разделе мы приводим экспериментальный спектр поглощения  $\text{FeVO}_3$  в широком диапазоне энергий  $E \leq 3$  эВ, перекрывающем всю зонную щель  $E_{g0}$ .

#### 4. СПЕКТР ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ $\text{FeVO}_3$ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЭНЕРГИЙ

Ранее в работах [25–27] сообщалось об исследованиях оптического поглощения и магнитооптического эффекта Фарадея в борате железа в видимой и ближней инфракрасной (1.0–2.3 эВ) областях спектра. Результаты аналогичных измерений для области сильного поглощения (2.6–3.3 эВ) были представлены в работе [4]. Ниже для удобства читателей мы приводим спектр поглощения  $\text{FeVO}_3$  в широком диапазоне энергий.

Монокристаллы  $\text{FeVO}_3$  были получены В. В. Руденко методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Кристаллы имели форму тонких шестигранных пластинок зеленоватой окраски. Толщина пластинок, выбранных для оптических измерений, составляла около 80 мкм для первого диапазона и 20 мкм для второго; площадь в обоих случаях примерно 2 мм<sup>2</sup>. Плоскость пластинок соответствует легкой плоскости намагниченности. Трудная ось намагниченности, совпадающая с оптической осью кристалла, нормальна к плоскости пластины. Таким образом, небольшим внешним полем, параллельным плоскости кристалла, можно было при необходимости легко изменять направление магнитного момента в плоскости. Спектры оптического поглощения измерялись в интервале температур 80–300 К с помощью автоматического спектрометра.

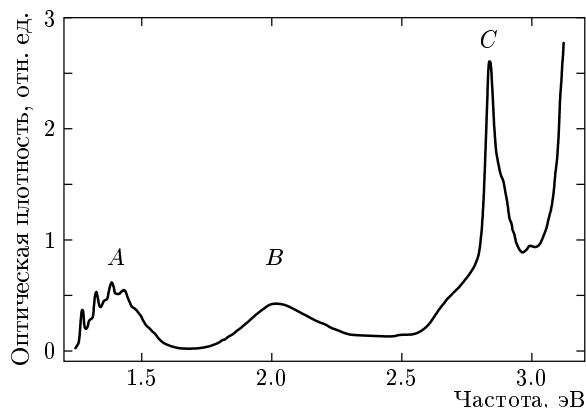


Рис. 2. Спектр оптического поглощения монокристаллов  $\text{FeVO}_3$  при температуре 83 К

Сочетание достаточно высокой температуры Нееля ( $T_N = 348$  К) и прозрачности в видимой области спектра позволяет провести детальное сравнительное исследование оптического поглощения и магнитооптических эффектов в проходящем свете в области трех полос поглощения с наименьшими энергиями. Выявлены три группы полос (рис. 2),  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , как и в работах [4, 25–27]; их интерпретация в рамках развиваемой многоэлектронной модели будет дана ниже. Главное отличие в том, что кроме  $d$ - $d$ -переходов  ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$  — группа  $A$  полос,  ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$  — группа  $B$  и  ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$  — группа  $C$ , в полосы  $B$  и  $C$  вклад дают и  $p$ - $d$ -переходы с переносом заряда. Мы используем данные рис. 2, а также рентгеновского фотоэлектронного спектра [12] для определения кулоновских параметров модели.

Исходя из выражений для энергий  $d$ - $d$ -экситонов, полос  $A$ ,  $B$  и  $C$ , а также дополнительных пиков спектров эффекта Керра через параметры Рака, авторы работы [28] для  $\text{FeVO}_3$  определили  $B = 680$  см<sup>-1</sup>,  $\Delta = 12700$  см<sup>-1</sup>. Из их же данных легко находится параметр  $C = 3160$  см<sup>-1</sup>. Отметим, что параметры  $B$  и  $C$  несколько меньше значений для свободного иона  $\text{Fe}^{3+}$ , но отношение  $C/B = 4.65$  вполне типичное. Параметр кристаллического поля  $\Delta = 1.57$  эВ больше значения  $\Delta = 1$  эВ, полученного в зонных расчетах [12]. По известным значениям  $B$  и  $\Delta$  из диаграмм Танабе–Сугано [14] мы определяем положения нижних возбужденных термов конфигураций  $d^5$  со спинами 3/2 и 1/2 (см. рис. 1) относительно основного терма  ${}^6A_1$ . На рис. 1 схематично показаны нижние термы конфигураций  $d^4$  и  $d^6$ . Мы не приводим здесь значений энергий этих термов, потому что для каждой конфигурации  $d^n$ , вообще го-

воря, существует свое начало отсчета энергии, зависящее от выбора химического потенциала. Кроме того, даже для определения положения возбужденных термов относительно нижнего для конфигураций  $d^4$  и  $d^6$  требуются значения соответствующих параметров  $B$  и  $\Delta$ . Хотя конкретные значения энергий этих термов в настоящей работе нам не понадобятся, для справки мы приведем их энергии, полученные из диаграмм Танабе–Сугано в предположении об одинаковости параметров  $B$  и  $\Delta$  для  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  (в эВ):

$$\text{Fe}^{4+} : E(^5E) = 0, \quad E(^3T_1) = 0.59, \quad E(^1T_2) = 1.60,$$

$$\text{Fe}^{2+} : E(^5T_2) = 0, \quad E(^1A_1) = 0.17, \quad E(^3T_1) = 0.76,$$

$$E(^3T_2) = 1.18.$$

В то же время разность энергий термов  $E(d^{n+1}) - E(d^n)$ , имеет смысл энергии добавления одного электрона; на одночастичной плотности состояний  $N(E)$  есть пик при данной энергии. В частности, для нижней и верхней хаббардовских подзон,  $Q_v$  и  $Q_c$ , получаем

$$\begin{aligned} \Omega_v &= \varepsilon_d + 3\Delta/5 + 4V - 4J, \\ \Omega_c &= \varepsilon_d - 2\Delta/5 + U + 4V. \end{aligned} \quad (17)$$

Для  $\text{FeVO}_3$  уровень  $\Omega_v$  заполнен, а  $\Omega_c$  пустой при  $T = 0$ . Это означает, что в эксперименте уровень  $\Omega_v$  определяет пик  $d$ -типа в спектрах фотоэлектронов или рентгеновского поглощения. Действительно, подобный пик наблюдается в рентгеновских фотоэлектронных спектрах [12] при энергии связи около 1.4 эВ. Отсчитывая одночастичные энергии от потолка валентной зоны  $\varepsilon_v$ , полагаем  $\Omega_v - \varepsilon_v = -1.4$  эВ.

Из оптических спектров поглощения видно, что интенсивность пика  $C$  намного больше, чем пиков  $A$  и  $B$ . Общепринятая интерпретация этого факта состоит в том, что пик  $C$  формируется не только  $d$ - $d$ -экситоном,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ , но и переходом с переносом заряда,  $p^6d^5 \rightarrow p^5d^6$ . Последний соответствует рождению дырки на потолке валентной зоны и заполнению уровня  $\Omega_c$  и имеет энергию  $\Omega_c - \varepsilon_v = 2.8$  эВ. Из оптических данных мы можем также определить обменный хундовский параметр  $J$ : не зависящие от кристаллического поля основной терм  ${}^6A_1$  конфигурации  $d^5$  и возбужденный терм  ${}^4A_1$  имеют энергии, приведенные в разд. 2, а их разность определяет энергию экситона полосы  $C$  ( $22600 \text{ см}^{-1}$ ) и равна  $E({}^4A_1) - E({}^6A_1) = 4J$ , откуда находим  $J = 5650 \text{ см}^{-1} = 0.70$  эВ. Такое значение хундовского обмена типично для  $3d$ -элементов.

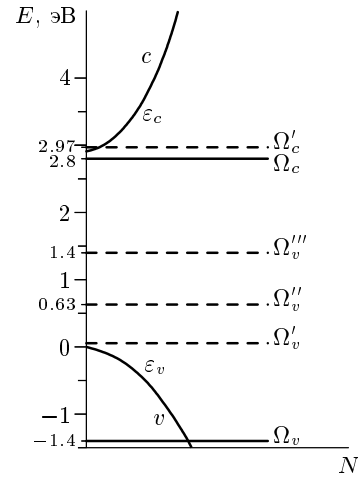


Рис. 3. Схема плотности состояний для  $\text{FeVO}_3$  в магнитоупорядоченной фазе. Уровень Ферми лежит выше потолка валентной зоны  $\varepsilon_v$

### 5. ПЛОТНОСТЬ ОДНОЧАСТИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ $\text{FeVO}_3$

Полученная нами схема плотности состояний приведена на рис. 3, где показаны пустые  $s$ - и  $p$ -зоны проводимости с дном зоны  $\varepsilon_c$ , заполненные валентные  $s$ - и  $p$ -зоны с потолком  $\varepsilon_v$ ;  $\varepsilon_c - \varepsilon_v = E_{g0} = 2.9$  эВ. Прямыми линиями (без учета дисперсии электронов и их затухания — это дельта-функции) отмечены энергии локальных  $d$ -квазичастиц. Имея в виду спин-поляронное подавление межатомных  $d$ - $d$ -перескоков в магнитоупорядоченной фазе (14), мы показываем только локальные  $d$ -пики. Безусловно, флуктуационный вклад в формирование узких  $d$ -зон есть; мы его оцениваем как  $t_v^2 \sim t^2 n_0$ , где  $n_0$  равняется концентрации нулевых квантовых флуктуаций [24]. Для трехмерного изотропного антиферромагнетика типичное значение [29]  $S - \langle S^z \rangle \approx 0.078$  дает  $n_0 = 0.03$ ,  $t_v \approx 0.035$  эВ, при этом соответствующая ширина зоны  $2zt_v \approx 0.42$  эВ.

Верхняя заполненная  $d$ -зона  $\Omega_v$  (15) лежит ниже потолка валентной зоны, а нижняя пустая  $d$ -зона  $\Omega_c$  находится ниже дна зоны проводимости внутри щели. Таким образом, диэлектрическая щель определяется возбуждениями с переносом заряда,  $p^6d^5 \rightarrow p^5d^6$ , с потолка валентной зоны в зону  $\Omega_c$  (charge transfer gap по классификации [30]). Отметим, что энергия перехода между нижней и верхней хаббардовскими зонами,

$$\Omega_c - \Omega_v = E_2(d^6) + E_2(d^4) - 2E_{5/2}(d^5), \quad (18)$$

может быть названа эффективным значением ку-

лоновского отталкивания,  $U_{eff}$ . В модели Хаббарда  $U_{eff} = U$ , но в нашем случае из-за орбитальных эффектов  $U_{eff} \neq U$ ,  $U_{eff} = U + 4J - \Delta$ . Именно этот параметр в сравнении с шириной  $d$ -зоны определяет режим спин-электронных корреляций. Пользуясь приведенными в разд. 4 экспериментальными значениями  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$ , находим  $U_{eff} = 4.2$  эВ. При  $J = 0.7$  эВ и  $\Delta = 1.57$  эВ получаем  $U = 2.97$  эВ,  $V = (U - J)/2 = 1.15$  эВ.

Решением уравнения (13) для заполненной конфигурации  $d^5$  является химический потенциал, лежащий посередине между пустым уровнем  $\Omega_c$  и заполненным  $\Omega_v$ :

$$\mu = \frac{1}{2}(\Omega_c + \Omega_v) = \varepsilon_d + \frac{U}{2} + \frac{\Delta}{10} + 4V - 2J.$$

Отсчет энергий от химического потенциала позволяет явно увидеть электронно-дырочную симметрию задачи:

$$\Omega_c - \mu = \frac{U}{2} - \frac{\Delta}{2} + 2J = -(\Omega_v - \mu).$$

Спектральный вес состояний  $\Omega_v$  и  $\Omega_c$  с учетом спина равен единице, а не двойке, как для свободных электронов. На рис. 3 штрихами показаны виртуальные уровни  $\Omega'_v$  (16),  $\Omega''_v = E(^4T_2) - E_2(d^4)$  и  $\Omega'''_v = E(^4A_1) - E_2(d^4)$ , их спектральный вес равен нулю в основном состоянии, а энергии  $\Omega'_v - \Omega_v$ ,  $\Omega''_v - \Omega_v$  и  $\Omega'''_v - \Omega_v$  переходов совпадают с экситонными энергиями  $\varepsilon_A$ ,  $\varepsilon_B$  и  $\varepsilon_C$ . При оптической накачке термов  $^4T_1$ ,  $^4T_2$  и  $^4A_1$  их заселенности уже отличны от нуля, так что спектральные веса виртуальных уровней  $\Omega'_v$ ,  $\Omega''_v$  и  $\Omega'''_v$  будут пропорциональны концентрации оптически возбужденных ионов  $Fe^{3+}$ . Таким образом, экситонные переходы внутри одной  $d^n$ -конфигурации могут отображаться виртуальным уровнем в одноэлектронной плотности состояний, переходу  $\Omega_v \rightarrow \Omega'_v$  соответствует рождение дырки в зоне  $\Omega_v$  и электрона в зоне  $\Omega'$ .

Рассмотрим интерпретацию оптического спектра поглощения в рамках нашей модели. Экситонная линия  $A$  использовалась для нахождения параметров, поэтому совпадение теоретической и экспериментальных энергий тривиально. Расщепление линии  $A$  на компоненты  $A_1$ – $A_4$  наблюдается при низких температурах, линия  $A_1$  интерпретируется как магнотный спутник чисто экситонной линии, а полосы  $A_2$ – $A_4$  — как фонные повторения экситон-магнотной линии  $A_1$  [25]. Действительно, при низких температурах спиновые уровни  $E_S(d^n)$  расщеплены внутренним молекулярным полем  $I\langle S^z \rangle$  по проекции  $M_z$ :

$$E_S(d^n, M_z) = E_S(d^n) - I\langle S^z \rangle M_z, \quad (19)$$

так что при  $T = 0$  заполнен только подуровень  $M_z = +5/2$  терма  $^6A_1$  и переходы на нижний подуровень  $M_z = +5/2$  терма  $^4T_1$  требуют участия магнотона.

Что касается пика  $B$ , он соответствует экситону  $\varepsilon_B = E(^4T_2) - E(^6A_1)$ . Для полосы  $C$  вклады кроме экситона  $\varepsilon_C = E(^4A_1) - E(^6A_1)$  дают переходы с потолка валентной зоны в зону  $\Omega_c$  (возбуждение с переносом заряда).

## 6. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОСЫ $A$

Температурная зависимость зонной структуры локальных квазичастиц видна из общей формулы (7) вследствие температурного размытия функции распределения. Но в магнитных материалах возникает более сильная зависимость за счет взаимосвязи электронной и магнитной подсистем. Все пики  $A_1$ – $A_4$  при повышении температуры сдвигаются в сторону меньших энергий на  $40 \text{ см}^{-1}$  в интервале температур 30–200 К [28]. Для пика  $A_1$ , согласно (19), имеем

$$\begin{aligned} \Delta E(T) &= E_{5/2}(d^5, +5/2) - E_{3/2}(d^5, +3/2) = \\ &= \Delta E(0) + I\langle S^z \rangle. \end{aligned}$$

С ростом  $T$  величина  $\langle S^z \rangle$  уменьшается, так что значение  $\Delta E$  сдвигается в область меньших энергий. Из измерений температурной зависимости  $\langle S^z \rangle(T)$  намагнитченности подрешетки [31] следует, что

$$\frac{\langle S^z \rangle(30 \text{ К}) - \langle S^z \rangle(200 \text{ К})}{\langle S^z \rangle(30 \text{ К})} \approx \frac{1}{8},$$

так что из величины сдвига экситона  $A_1$ ,

$$\Delta E(30 \text{ К}) - \Delta E(200 \text{ К}) \approx \frac{5}{2} I \cdot \frac{1}{8},$$

можем оценить фурье-образ межатомного обменного интеграла при  $q = 0$ :  $I \approx 0.015$  эВ. Именно эта величина определяет температуру Нееля. В простейшем варианте приближения среднего поля

$$T_N = IS(S + 1)/3$$

получаем  $T_N = 317$  К, что очень близко к наблюдаемой величине  $T_N = 348$  К. Можно также связать магнитные и электронные параметры следующим образом:  $I = Jz$ , где  $J$  — параметр косвенного обменного взаимодействия между соседними ионами  $Fe^{3+}$ . Для величины  $J$  можно получить оценку

$$J \sim 2t_v^2/U_{eff},$$



что дает  $t_v \approx 0.05$  эВ. Выше, в разд. 4, мы оценили флуктуационный вклад в величину  $t_v \approx 0.035$  эВ. Таким образом, электронные, магнитные и оптические свойства  $\text{FeVO}_3$  в нашей модели достаточно хорошо согласуются друг с другом.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Может возникнуть вопрос, в какой степени можно считать верными и использовать результаты одноэлектронных зонных расчетов [12, 13] для системы со спин-электронными корреляциями типа  $\text{FeVO}_3$ . Действительно, расчет [12] в приближении локального спинового функционала плотности не учитывает корреляционных эффектов, что приводит к тому, что уровень Ферми находится в частично заполненной  $d$ -зоне, что означает металлическое состояние. Расчет [13] выполнен в обобщенном градиентном приближении и учитывает нелокальные поправки к функционалу плотности, хотя и не ясно, насколько такой подход адекватен в режиме спин-электронных корреляций. Тем не менее в антиферромагнитной фазе получено [13] диэлектрическое состояние. Расчет изменения магнитного состояния с давлением также достаточно хорошо воспроизводит наблюдавшиеся недавно в [5, 6] магнитный и структурный фазовые переходы.

Мы считаем, что результаты зонного расчета в приближении локального функционала плотности могут использоваться как начальная информация, которую необходимо дополнить учетом перехода от одноэлектронного описания  $d$ -электронов к локальным квазичастицам-возбуждениям между термами  $d^n$  и  $d^{n+1}$ . При этом нет оснований не доверять результатам зонных расчетов  $s$ - и  $p$ -состояний бора и кислорода. Величина щели в запрещенной зоне  $E_g^{(0)}$  близка к экспериментальной, кристаллическое поле  $\Delta$  оказалось больше зонного значения в 1.5 раза, ширина  $d$ -зоны в зонной теории слишком завышена. Безусловно, нельзя доверять положению и статистике заполнения одноэлектронной  $d$ -зоны. Эффекты сильных электронных корреляций не только расщепляют  $d$ -зону на хаббардовские подзоны, но, что более важно, изменяют статистику квазичастиц  $d$ -типа. Как мы видим, при этом возникают весьма экзотические виртуальные состояния, спектральный вес которых определяется нестехиометрией или интенсивностью света.

В недавней работе [32] мы интерпретировали фазовый переход под давлением в  $\text{FeVO}_3$  в рамках этой же модели как следствие пересечения уровней тер-

мов  ${}^6A_1$  и  ${}^4T_2$  с ростом кристаллического поля  $\Delta$ . При этом параметры модели определялись в [32] частично с использованием зонных расчетов [12], частично из оптических данных. Как оказалось, такой способ может приводить к неоднозначным результатам, ибо теоретическое и экспериментальное значения одной и той же величины не являются независимыми параметрами. Поэтому в настоящей работе мы используем только экспериментальные данные для определения параметров. В результате величины  $U \approx 3$  эВ и  $J \approx 0.7$  эВ оказались существенно большими, чем в [32]. Однако выводы работы [32] о природе фазового перехода с давлением остаются полностью справедливыми.

В заключение отметим, что в настоящей работе построена многоэлектронная модель зонной структуры  $\text{FeVO}_3$ , учитывающая как одноэлектронные  $s$ - и  $p$ -состояния бора и кислорода, так и многоэлектронные термы ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , формируемые сильными внутриатомными  $d$ - $d$ -корреляциями. В плотности одночастичных состояний на фоне валентной зоны и зоны проводимости имеется набор узких пиков, обусловленных локальными квазичастицами  $d$ -типа. Каждая квазичастица соответствует электрону с зарядом  $e$ , спином  $1/2$ , но с уменьшенным спектральным весом, и только сумма спектральных весов всех квазичастиц дает одноэлектронный спектральный вес. В рамках этого подхода удалось в хорошем согласии с экспериментом идентифицировать основные особенности спектра поглощения, связанные с экситонными возбуждениями и электронными возбуждениями с переносом заряда. Найденные параметры электронной и магнитной структур хорошо согласуются друг с другом.

Авторы благодарят А. В. Малаховского, Р. В. Писарева, Д. М. Хомского и И. С. Эдельман за обсуждение результатов и критические замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16286) и программы «Сильно коррелированные электроны» Отделения физических наук Российской академии наук.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Wolff, A. J. Kurtzig, and R. C. Lecraw, J. Appl. Phys. **41**, 1218 (1970).
2. I. Bernal, C. W. Struck, and J. G. White, Acta Cryst. **16**, 849 (1963).
3. R. Diehl, Sol. St. Comm. **17**, 743 (1975).

4. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, Т. И. Васильева, В. Н. Селезнев, ФТТ **14**, 2810 (1972).
5. A. G. Gavtaliuk, I. A. Trojan, R. Boehler et al., Письма в ЖЭТФ **75**, 25 (2002).
6. В. А. Саркисян, И. А. Троян, М. С. Любутин и др., Письма в ЖЭТФ **76**, 788 (2002).
7. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев и др., ЖЭТФ **121**, 354 (2002).
8. A. V. Kimel, R. V. Pisarev, J. Hohlfeld, and Th. Rasing, Phys. Rev. Lett. **89**, 287401 (2002).
9. Р. О. Зайцев, Письма в ЖЭТФ **65**, 881 (1997).
10. Р. О. Зайцев, Письма в ЖЭТФ **72**, 109 (2000).
11. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. Г. Горячев, ЖЭТФ **118**, 422 (2000).
12. A. V. Postnikov, St. Bartkowski, M. Neumann et al., Phys. Rev. B **50**, 14849 (1994).
13. K. Parlinski, Eur. Phys. J. B **27**, 283 (2002).
14. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 766 (1954).
15. Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, *Теория оптических спектров ионов переходных металлов*, Наука, Москва (1977).
16. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, ФТТ **15**, 3084 (1973).
17. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **70**, 1100 (1976).
18. Ю. А. Изюмов, М. И. Кацнельсон, Ю. Н. Скрябин, *Магнетизм коллективизированных электронов*, Физматгиз, Москва (1994).
19. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*, Изд-во Сибирского отделения РАН, Новосибирск (2001).
20. H. Lehmann, Nuovo Cim. **11**, 342 (1954).
21. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, Москва (1962).
22. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Статистическая физика*, ч. 2, Наука, Москва (1978).
23. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
24. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **107**, 796 (1995).
25. B. Andlauer, O. F. Schirmer, and J. Schneider, Sol. St. Comm. **13**, 1655 (1973).
26. A. J. Kurtzig, R. Wolff, R. C. Le Graw, and J. W. Nielsen, Appl. Phys. Lett. **14**, 350 (1969).
27. K. Egashira, T. Manabe, and H. Katsiraki, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 602 (1971).
28. В. Н. Заблуда, А. В. Малаховский, И. С. Эдельман, ФТТ **27**, 133 (1985).
29. P. W. Anderson, Phys. Rev. **86**, 694 (1952).
30. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
31. А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, Ю. Ф. Попов и др., ФТТ **14**, 214 (1972).
32. С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **77**, 808 (2003).