

ЭВОЛЮЦИЯ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛЕ VBO_3 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Н. В. Казак^{a,}, А. Г. Гаврилюк^{b,c}, С. Г. Овчинников^{a,d},
И. С. Любутин^b, И. С. Эдельман^a, В. В. Руденко^a*

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

^b *Институт кристаллографии Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

^c *Институт физики высоких давлений Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

^d *Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 10 марта 2009 г.

Исследована эволюция спектров оптического поглощения в ферромагнитном полупроводнике VBO_3 при воздействии высоких давлений до 70 ГПа. Ниже края фундаментального поглощения ($E_{g1} = 3.02$ эВ) обнаружена серия полос V1 (2.87 эВ), V2 (2.45 эВ), V3 (1.72 эВ), V4 (1.21 эВ), связанных с $d-d$ -переходами иона V^{3+} , а также с возбуждениями с переносом заряда. Построена модель электронной структуры VBO_3 , сочетающая одноэлектронное описание s -, p -состояний бора и кислорода и многоэлектронное описание d -состояний ванадия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Бораты переходных металлов с общей формулой M^{3+}BO_3 ($\text{M}^{3+} — \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) кристаллизуются в структуре кальцита и имеют ромбоэдрическую структуру, группа симметрии $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$. Металлические ионы находятся внутри кислородных октаэдров. Бор и кислород формируют плоские треугольные анионы $(\text{BO}_3)^{3-}$, которые расположены в параллельных плоскостях, чередующихся с плоскостями, содержащими ионы металла. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Магнитные свойства определяются 90-градусным косвенным обменом. В большинстве своем бораты обладают диэлектрическими свойствами, которые определяются сильным кулоновским отталкиванием U на узле. Вследствие «кулоновской» природы диэлек-

трической щели в данных системах при высоких давлениях может быть достигнут режим $U < W$, где W — ширина d -зоны, когда произойдет разрушение электронных корреляций и произойдет переход диэлектрик–металл. Такой переход сопровождается резким изменением магнитных свойств.

Ярким представителем класса боратов является FeVO_3 . Этот материал обладает спонтанным магнитным моментом при комнатной температуре и одновременно прозрачен в видимой части спектра [1–3]. При нормальном давлении FeVO_3 — антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом ($T_N = 348$ К) и диэлектрик с величиной оптической щели 2.95 эВ. Исследования магнитных [4, 5], оптических и электрических свойств [6], а также кристаллической структуры [7] кристалла FeVO_3 при воздействии высоких давлений обнаружили электронный, магнитный и структурный переходы в области

*E-mail: nat@iph.krasn.ru

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки боратов, r_i — эффективный ионный радиус, взятый из работы [14]

$M^{3+}BO_3$	$r_i, \text{Å}$	$r_i^3, \text{Å}^3$	$a_H, \text{Å}$	$c_H, \text{Å}$	c_H/a_H	$V, \text{Å}^3$
VBO_3	0.640	0.262	4.621	14.516	3.14	268.4
$FeBO_3$	0.645	0.268	4.524	14.470	3.13	267.9

около 50 ГПа. Изучение эффекта Мессбауэра [4, 5], оптических спектров поглощения [8] и электросопротивления [6] показало, что коллапс магнитного момента при $P = 46$ ГПа [4, 5] сопровождается электронным переходом диэлектрик–полупроводник с резким сдвигом края оптического поглощения примерно от 3 эВ до 0.8 эВ [6, 8]. Рентгеноструктурные исследования выявили структурный переход при $P \approx 53$ ГПа со скачком объема элементарной ячейки на 9% [7]. В работах [8–10] была предложена модель зонной структуры $FeBO_3$, сочетающая одноэлектронное описание s -, p -состояний бора и кислорода и многоэлектронное описание d -состояний железа. Согласно этой модели, коллапс магнитного момента в $FeBO_3$ обусловлен кроссовером высокоспинового (HS) $S = 5/2$ и низкоспинового (LS) $S = 1/2$ термов иона Fe^{3+} при увеличении кристаллического поля Δ с ростом давления. Показано, что при спиновом кроссовере эффективный параметр Хаббарда U_{eff} сильно зависит от давления, что вызывает ослабление корреляционных эффектов и может привести к переходу диэлектрик–металл.

В отличие от антиферромагнитного диэлектрика $FeBO_3$ борат ванадия VBO_3 при нормальном давлении является ферромагнитным полупроводником [11] с температурой Кюри $T_C = 34$ К и относительно высокой энергией активации $E_a = 0.92$ эВ [12]. При высоких давлениях было измерено оптическое поглощение [13].

В данной работе детально исследована эволюция спектров оптического поглощения в монокристаллах VBO_3 при воздействии высоких давлений до 70 ГПа и построена модель электронной структуры, объясняющая наблюдаемые экспериментально оптические переходы.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы VBO_3 были получены методом раствор-расплавной кристаллизации в системе

V_2O_3 – B_2O_3 –(70% PbO + 30% PbF_2 , масс. %). Подробное описание технологии получения образцов дано в работе [11]. С помощью данной технологии удалось получить монокристаллы в виде тонких пластин гексагональной формы размером примерно до $1.5 \times 1.5 \times 0.1$ мм³ с гладкой блестящей поверхностью. Кристаллы были прозрачны и имели коричневый цвет. Оптическая ось C_3 перпендикулярна плоскости пластинки.

Исследование кристаллической структуры выполнено при комнатной температуре с помощью порошкового автодифрактометра D8 ADVANCE с Vantec-детектором. Использовалось K_α -излучение Cu , $\lambda = 1.5406$ Å. Сканирование проводилось по углу $2\theta = 13.4$ – 89.7° . Измерения показали ромбоэдрическую группу симметрии $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$. Параметры кристаллической решетки VBO_3 приведены в табл. 1. Для сравнения там же приведены данные для $FeBO_3$. Видно, что близость ионных радиусов r_i ионов V^{3+} и Fe^{3+} позволяет получить изоструктурные соединения с близкими значениями параметров кристаллической решетки.

Для оптических измерений в камере высокого давления были отобраны две пластинки различной толщины [13]. Тонкая пластина имела размеры около 20×40 мкм² и толщину $d \approx 1$ – 2 мкм, размеры толстой пластины составляли около 40×40 мкм² в плоскости, толщина $d \approx 10$ – 15 мкм.

Оптические спектры поглощения были получены в диапазоне давлений от 1.3 ГПа до 69.5 ГПа при комнатной температуре в камере с алмазными наковальнями. Диаметр наковален составлял 350 мкм, диаметр отверстия в рениевой гаскете, куда помещались образцы, составлял примерно 200 мкм. Средой для передачи давления служила полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-5, обеспечивающая квазигидростатические условия сжатия. Измерение давления проводилось по стандартной методике сдвига линии флюоресценции рубина. Для этого в рабочий объем камеры вблизи исследуемых образцов помещались несколько кристалликов рубина размером до 10 мкм. Фотографии сборки эксперимента в камере

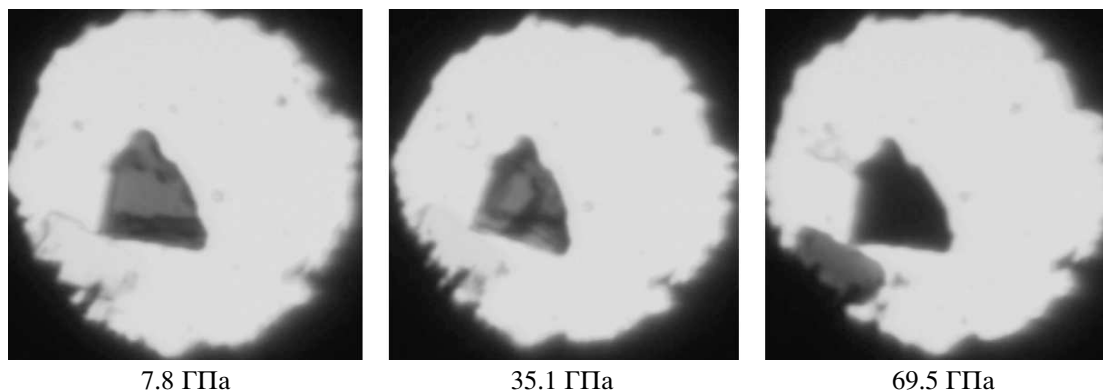


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов VBO_3 в рабочем объеме камеры высокого давления при давлениях 7.8, 35.1, 69.5 ГПа (диаметр светлого пятна около 100 мкм). Толстый образец имеет темно-коричневый цвет при малых давлениях и черный при максимальном давлении (на рисунке — темный кристалл), тонкий образец имеет светло-желтый цвет при малых давлениях и вишневым при максимальном (на рисунке — светлый кристалл). Рядом с толстым образцом виден один из кристаллов рубина

с алмазными наковальнями показаны на рис. 1 для трех величин давлений (7.8, 35.1 и 69.5 ГПа).

Измерение оптических спектров поглощения проводилось в видимом и ближнем ИК-диапазонах (от 0.4 до 1.9 мкм) при комнатной температуре [13]. В качестве детектора в видимой области использовался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-100), а в ближнем ИК-диапазоне свет детектировался германиевым диодом, охлаждаемым до температуры жидкого азота. Световой луч от галогенной лампы фокусировался на образце и был направлен перпендикулярно плоскости пластин. Диаметр светового пятна на образце был около 20 мкм. Для устранения возможных паразитных сигналов вначале проводилось измерение опорного сигнала I_0 вне образца, затем измерялся сигнал I , прошедший через образец. Оптическое поглощение вычислялось по закону Бугера $I = I_0 \exp(-ad)$, где α — коэффициент оптического поглощения, d — толщина образца.

3. ЭВОЛЮЦИЯ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Характерные спектры оптического поглощения тонкого и толстого образцов кристаллов VBO_3 , полученные при различных давлениях, показаны соответственно на рис. 2а и 2б.

При малых давлениях в спектре поглощения тонкого образца имеется полоса с энергией $E > 3$ эВ. Низкоэнергетический край этой полосы, равный 3.02 эВ, определяет край фундаментального по-

Таблица 2. Энергии оптических переходов в VBO_3 при давлении $P = 1.3$ ГПа (1–3) и нормальном давлении (4) и их барические производные

Переход	$E(P = 1.3 \text{ ГПа}),$ эВ	$dE/dP_{exp}, \text{ эВ/ГПа}$	
		$P < P_c$	$P > P_c$
V1	2.87	-0.0023	
V2	2.45	+0.0106	
V3	1.72	-0.013	-0.0095
V4	1.21		-0.0013

глощения E_{g1} для кристаллов VBO_3 . Эта величина близка к значению 2.95 эВ, найденному для FeVO_3 [1]. С ростом давления до $P = 27.7$ ГПа край слегка сдвигается в сторону более высоких энергий, что соответствует увеличению ширины запрещенной зоны. Это, вероятно, обусловлено изменением формы зон с давлением. Подобная барическая зависимость E_g была найдена и в соединении FeVO_3 (см. рис. 3).

Ниже края поглощения можно выделить две широких полосы разной интенсивности в области энергий $E \approx 2.87$ эВ (полоса V1) и $E \approx 2.45$ эВ (полоса V2), см. табл. 2. С ростом давления интенсивность полосы V2 быстро растет, увеличиваясь примерно в 4 раза при изменении давления от 1.3 ГПа до 27.7 ГПа. При этом интенсивность полосы V1 сла-

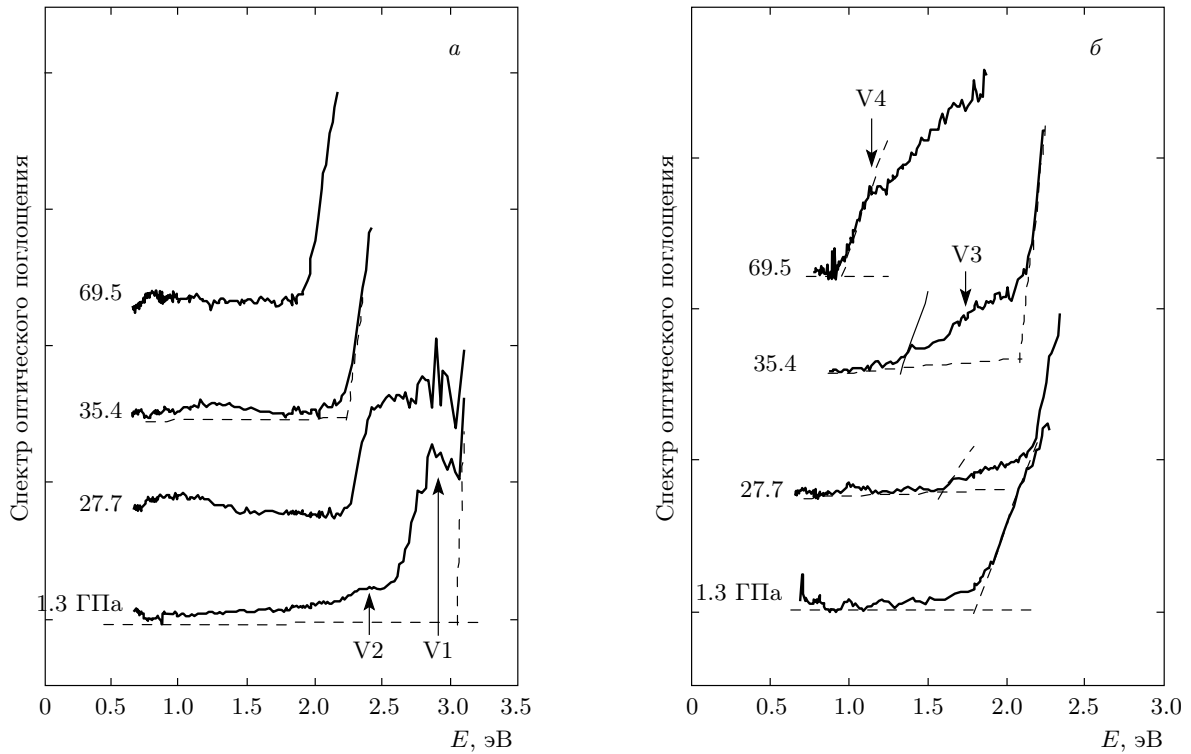


Рис. 2. Изменение формы спектров оптического поглощения в монокристалле VBO_3 , измеренных при различных давлениях при комнатной температуре для тонкого (а) и толстого (б) образцов

бо зависит от давления. При давлении $P_c \approx 30$ ГПа происходит резкое возрастание коэффициента поглощения в области $E > 2.5$ эВ. Этот эффект выглядит как сдвиг края оптического поглощения до 2.25 эВ. При последующем увеличении давления энергия оптической щели монотонно убывает, достигая значения 1.92 эВ при $P = 69.5$ ГПа.

Спектры поглощения толстого образца имеют сложную форму (рис. 2б). Вблизи $E \approx 2.4$ эВ поглощение сильно возрастает. По-видимому, эта часть спектра представляет собой левое плечо полосы V2, которое в толстом образце формирует край «фиктивного» поглощения с энергией $E_{g2} \approx 1.8$ эВ. При увеличении давления до $P \approx 30$ ГПа энергия этого края возрастает и достигает величины, близкой к энергии края фундаментального поглощения E_{g1} , найденного в тонком образце (рис. 2а, 3). В интервале давлений $30 \text{ ГПа} < P < 55 \text{ ГПа}$ край «фиктивного» поглощения E_{g2} в толстом образце смещается в низкоэнергетическую область примерно с той же скоростью, как и край поглощения E_{g1} в тонком кристалле (рис. 2, 3). С ростом давления в толстом образце начинает проявляться новая полоса поглощения при $E \approx 1.72$ эВ (полоса V3), ин-

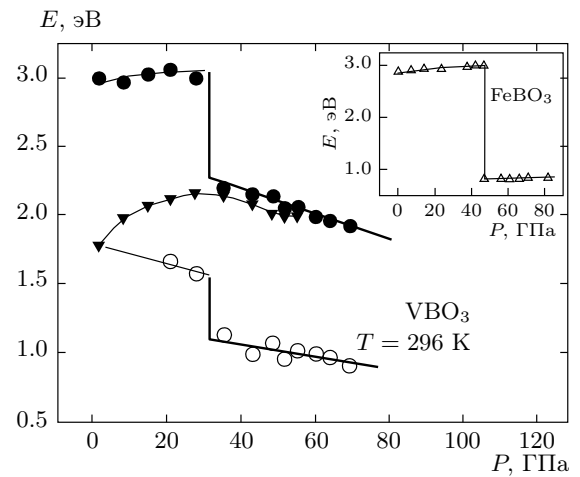


Рис. 3. Барическая зависимость края фундаментального поглощения E_{g1} (●) в тонком образце VBO_3 , края «фиктивного» поглощения E_{g2} (▼) и края поглощения E_{g3} (○) в толстом монокристалле VBO_3 . На вставке приведена зависимость края фундаментального поглощения E_g в монокристалле FeBO_3 (△) [6]

тенсивность которой медленно растет в интервале $P < 20$ ГПа. Низкоэнергетический край полосы V3 с энергией $E \approx 1.5$ эВ формирует край поглощения E_{g3} . При переходе через критическое давление P_c происходит быстрое возрастание интенсивности полосы V3 и убывание энергии края E_{g3} до 1.1 эВ. При дальнейшем росте давления оптическая щель медленно сужается и край сдвигается в область малых энергий, принимая значение $E \approx 0.94$ эВ при максимальном давлении $P = 69.5$ ГПа.

Мы аппроксимировали экспериментальные данные вблизи края поглощения, сформированного полосой V3, с помощью выражения $\alpha E = A(E - E_g)^m$, где A — константа, а $m = 1/2, 3/2$ для прямых разрешенного и запрещенного переходов и $m = 2, 3$ для непрямых соответственно разрешенного и запрещенного переходов. Обработка показала, что наилучшее согласие достигается в предположении, что полоса V3 связана с прямыми запрещенными межзонными переходами.

Интересно заметить, что узкая полоса поглощения $E \approx 1.21$ эВ, наблюдавшаяся нами ранее в спектрах поглощения VBO_3 при нормальном давлении [11], в данных спектрах начинает проявляться лишь при давлениях $P > 40$ ГПа в толстом образце. Вероятно, это связано с явлением интерференции на поверхности исследуемых монокристаллов. Интерференционные максимумы хорошо видны в спектрах поглощения толстого образца при малых давлениях. С ростом давления период интерференции увеличивается и при $P > 20$ ГПа максимумы становятся трудно различимыми.

На рис. 3 приведены барические зависимости краев фундаментального поглощения кристаллов VBO_3 и FeVO_3 . Для бората ванадия можно выделить два края поглощения: край фундаментального поглощения E_{g1} при $E \approx 3$ эВ, связанный с собственным поглощением в тонком образце, и край поглощения E_{g3} , сформированный полосой V3 при высоких давлениях в толстом образце. При критическом давлении $P_c \approx 30$ ГПа происходит сужение оптической щели на 0.8 эВ в тонком образце и на 0.4 эВ в толстом, при этом край поглощения становится резким. Наблюдаемый электронный переход может быть вызван структурным фазовым переходом, сопровождающимся скачком объема элементарной ячейки. Обнаруженные нами оптические дефекты (возможно, трещины) в толстом образце, возникающие при переходе через критическое давление (рис. 1б), свидетельствуют в пользу возможного структурного перехода [13].

Следует отметить, что выше и ниже электронно-

го перехода изменения в оптических спектрах происходят монотонно. При $P > 30$ ГПа энергия обоих краев поглощения линейно уменьшается с давлением. Аппроксимация барической зависимости оптической щели линейной функцией позволила оценить величину давления P_m , при котором щель обратится в нуль и произойдет полная металлизация [13]. Оценка дает значения $P_m = 293 \pm 20$ ГПа для края поглощения E_{g1} и $P_m = 260 \pm 50$ ГПа для края E_{g3} . Отметим, что найденное значение P_m для VBO_3 превышает соответствующую величину, полученную из оценок по термоактивационной щели в кристалле FeVO_3 ($P_m = 210$ ГПа) [6].

4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Рассмотрим спектры поглощения VBO_3 при малом давлении ($P = 1.3$ ГПа). Внутри оптической щели видны две группы полос V1 с энергией 2.87 эВ (23200 см^{-1}) и V2 с энергией 2.45 эВ (19800 см^{-1}), связанные со слабыми частично разрешенными $d-d$ -переходами иона V^{3+} . Исследование спектров поглощения твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ ($x = 0.30, 0.18, 1.00$) при различных температурах выявило слабоинтенсивный, не зависящий от температуры пик при энергии $E \approx 9800 \text{ см}^{-1}$ [11]. Обозначим эту полосу поглощения V4. Чтобы сопоставить полосы поглощения с энергетическим спектром бората ванадия, воспользуемся диаграммой Танабе–Сугано [15], показывающей расщепление уровней иона с электронной конфигурацией d^2 в кристаллическом поле Δ кубической симметрии (рис. 4).

Ранее [11] полоса V4 была отождествлена с первым разрешенным по спину $d-d$ -переходом ${}^3T_1(t_2^2) - {}^3T_2(t_2e)$. Тогда полосы поглощения V2 (19800 см^{-1}) и V1 (23200 см^{-1}) логично приписать разрешенным переходам с основного терма 3T_1 на нижние возбужденные термы — соответственно ${}^3T_1(t_2e)$ и ${}^3A_2(e^2)$. Полоса V4 должна быть хорошо видна в спектрах поглощения на фоне полосы V2, поскольку ширина полосы пропорциональна наклону кривой $E = f(\Delta)$ на диаграмме. На рис. 2б видно, что полоса V4 начинает проявляться в спектре поглощения толстого образца только при высоких давлениях и не наблюдается в спектре поглощения тонкого кристалла. С учетом полученных экспериментальных данных предположение [11] о природе полосы V4, видимо, следует отвергнуть. Вероятно, полоса поглощения V4 (9800 см^{-1}) связана с запрещенным слабоин-

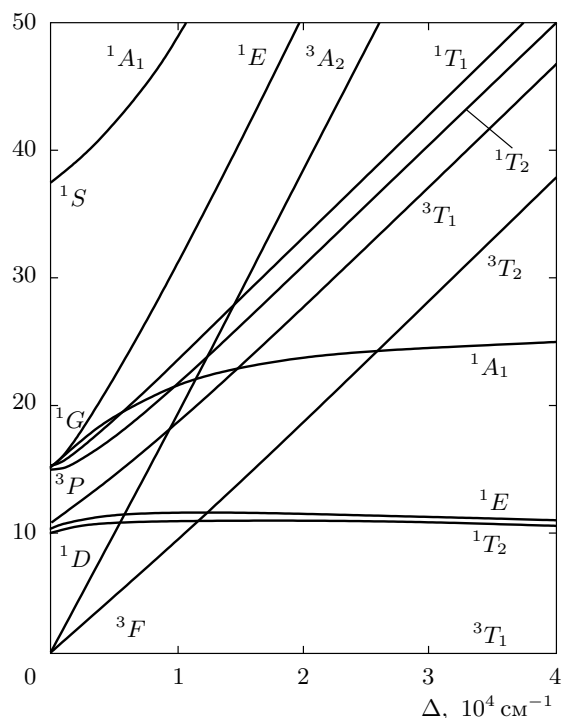


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней Танабе–Сугано для электронной конфигурации d^2 в октаэдрическом кристаллическом поле, $B = 700 \text{ см}^{-1}$, $C/B = 4.5$

тенсивным $d-d$ -переходом. Интенсивность этой полосы определяется статистической вероятностью перехода, которая пропорциональна количеству поглощающих центров и, следовательно, объему образца.

Предположим, что полоса поглощения V4 связана с запрещенным $d-d$ -переходом ${}^3T_1 - {}^1T_2(t_2^2)$ или ${}^1E(t_2^2)$. В таком случае ширина этой полосы должна быть малой, а ее энергия не должна зависеть от величины кристаллического поля, что наблюдается экспериментально. Полученные значения параметра Рака $B = 653 \text{ см}^{-1}$ и силы кубического кристаллического поля $Dq = 1143 \text{ см}^{-1}$ характерны для ионов V^{3+} в октаэдрическом окружении. Величина кристаллического поля в борате ванадия $\Delta = 1.42 \text{ эВ}$ близка к соответствующему значению, найденному в борате железа, $\Delta = 1.57 \text{ эВ}$ [8].

На рис. 5 приведена барическая зависимость положения полосы V4. В фазе высокого давления $P > P_c$ эта полоса медленно смещается в область меньших энергий. Видно, что при $P = 0$ энергия полосы V4 соответствует экспериментально обнаруженному значению, равному примерно 1.22 эВ.

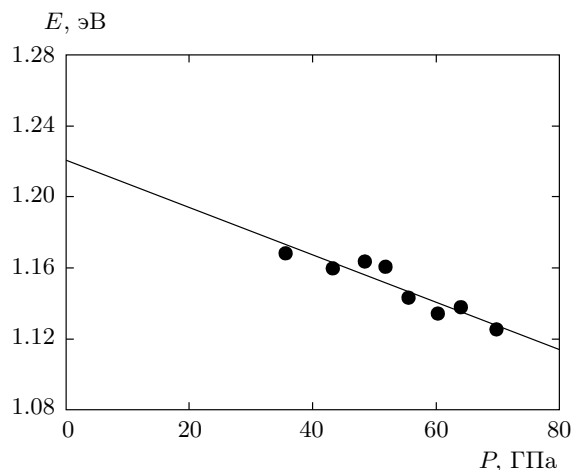


Рис. 5. Барическая зависимость полосы поглощения 4 в монокристалле 3 в фазе высокого давления

На рис. 2а видно, что интенсивность перехода V1 существенно больше, чем V2. Высокая интенсивность полосы V1 может быть связана с дополнительным вкладом в ее формирование переходов $p-d$ с переносом заряда. Интенсивность полосы V2 сильно зависит от давления. Изменение межатомных расстояний с давлением приводит к изменению интеграла перекрытия волновых функций, росту вероятности квантового перехода и, соответственно, коэффициента поглощения.

В спектре поглощения толстого образца видна третья широкая полоса V3 (1.72 эВ). Интенсивность этой полосы сильно зависит от давления и при $P > P_c$ низкоэнергетический край полосы V3 определяет край поглощения в толстом образце E_{gz} (рис. 2а). Согласно диаграмме Танабе–Сугано, в данном энергетическом интервале нет пересечения основного и возбужденных термов. Воздействие высокого давления может привести к понижению симметрии кристаллической решетки и, соответственно, дополнительному расщеплению двукратно вырожденного 1T_2 -терма.

5. МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ МОДЕЛЬ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ VBO_3

Для кристалла $FeVO_3$ одноэлектронные зонные расчеты из первых принципов с использованием метода локального спинового функционала плотности (LSDA) [16] в обобщенном градиентном приближении (GGA) [17], учитывающем нелокальные поправки к LDA, и в GGA+U [18] выявили сле-

дующие особенности электронной структуры. Зона проводимости ε_C сформирована в основном s - и p -состояниями бора, потолок валентной зоны ε_V сформирован в основном s - и p -состояниями кислорода. Щель между ними в антиферромагнитной фазе составляет примерно 2.5 эВ и близка к энергии экспериментально наблюдаемого края оптического поглощения. Имеет место сильная гибридизация внутри VO_3 -группы. Перекрывание s -, p -орбиталей кислорода и d -орбиталей железа мало, что приводит к уменьшению, по сравнению с типичными оксидами $3d$ -металлов, интеграла межатомных d - d -перескоков t .

Расчет молекулярных орбиталей конечных кластеров VB_6O_6 и FeV_6O_6 [11] показал, что сильно гибридизованные s -, p -состояния VO_3 -группы практически не зависят от типа магнитного иона и можно предположить, что дно зоны проводимости ε_C и потолок валентной зоны ε_V в VBO_3 имеют значения энергии, близкие к FeVO_3 , а расстояние между ними (порог поглощения) равно $E_g = \varepsilon_C - \varepsilon_V \approx 3$ эВ. Край поглощения в этом случае определяется электродипольными переходами из заполненной валентной зоны в зону проводимости.

Из-за сильных электронных корреляций зонная структура VBO_3 может быть рассмотрена в рамках многозонной модели Хаббарда, включающей как d -состояния катиона, так и s -, p -состояния анионов и локальные кулоновские взаимодействия, в рамках обобщенного метода сильной связи (ГТВ-метода). Этот метод (кластерная теория возмущений) был предложен сначала для расчета ВТСП-купратов [19] и позже в упрощенной версии для FeVO_3 [20] и твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ [21]. В данном разделе мы дадим более общее, чем в работах [20, 21], рассмотрение электронной структуры с учетом возбужденных состояний иона V^{3+} и межатомных перескоков.

Внутри щели лежат d -состояния катиона, описываемые гамильтонианом

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

где $n_{\lambda\sigma} = a_{\lambda\sigma}^{\dagger} a_{\lambda\sigma}$, $a_{\lambda\sigma}$ обозначает оператор рождения d -электрона на одной из пяти орбиталей λ с проекцией спина σ , $\bar{\sigma} = -\sigma$. Первое слагаемое описывает атомные d -уровни в кристаллическом по-

ле. Пренебрегаем 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 формуле (1) соответствуют кулоновскому внутриорбитальному U_{λ} 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 параметра U , V и J , связанные между собой известным следствием сферической симметрии атома: $U = 2V + J$.

На рис. 6 показана схема основных и ближайших возбужденных уровней энергии термов d^1 , d^2 , d^3 со спином S . Энергии термов приведены в табл. 3. Для конфигураций d^1 и d^2 соответствующие волновые функции и их энергии выписываются элементарно. Для d^3 волновая функция терма с максимальным спином $3/2$ и $S_z = 3/2 |d^3, 3/2\rangle = d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{3\uparrow}^{\dagger} |\text{vac}\rangle$ с энергиями, приведенными в табл. 3. Здесь 1, 2, 3 — различные d -орбитали, а $|\text{vac}\rangle$ есть вакуумное состояние d^0 . Для d^3 и $S = 1/2$ одна из трех вырожденных по орбитальному моменту конфигураций имеет вид

$$\left| d^3, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \times \left(2d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{3\downarrow}^{\dagger} - d_{1\uparrow}^{\dagger} d_{2\downarrow}^{\dagger} d_{3\uparrow}^{\dagger} - d_{1\downarrow}^{\dagger} d_{2\uparrow}^{\dagger} d_{3\uparrow}^{\dagger} \right) |\text{vac}\rangle. \quad (2)$$

Легко показать, что хундовский обменный член в гамильтониане (1) дает нулевой вклад для состояния $|d^3, 1/2\rangle$.

Порядок возбужденных термов конфигураций d^2 и d^3 определяется соотношением между параметрами хундовского обмена J и кристаллического поля Δ :

$$E_0(2) - E'_1(2) = 2J - \Delta, \quad (3)$$

$$E_{1/2}(3) - E'_{3/2}(3) = 4J - \Delta. \quad (4)$$

Обменный хундовский параметр J можно определить из оптических данных: разность энергий основного терма 3T_1 и запрещенного терма 1T_2 определяет энергию полосы V4 (9800 см^{-1}) и равна $E({}^1T_2) - E({}^3T_1) = 2J$, откуда $J = 0.6$ эВ. Полученная величина достаточно близка к типичному для железа значению $J = 0.7$ эВ. Из условий $2J < \Delta$ и $4J > \Delta$ следует порядок возбужденных уровней, показанный на рис. 6.

Процесс уничтожения электрона в ГТВ-методе описывается совокупностью квазичастиц — возбуждений между термами $d^{n+1} \rightarrow d^n$ и $d^n \rightarrow d^{n-1}$, изображенных на рис. 6 стрелками. Возбуждения $d^3 \rightarrow d^2$ мы обозначим индексом «с», поскольку

Таблица 3. Энергии $E_S(n)$ основных и первых возбужденных термов ионов ванадия (нижний индекс обозначает спин, n — электронная конфигурация)

d^1	d^2	d^3
$E_{1/2}(1) = \varepsilon_d - \frac{2}{5}\Delta$	$E_1(2) = 2\varepsilon_d - \frac{4}{5}\Delta + V - J$	$E_{3/2}(3) = 3\varepsilon_d - \frac{6}{5}\Delta + 3V - 3J$
$E'_{1/2}(1) = \varepsilon_d + \frac{3}{5}\Delta$	$E_0(2) = 2\varepsilon_d - \frac{4}{5}\Delta + V + J$	$E'_{3/2}(3) = 3\varepsilon_d - \frac{1}{5}\Delta + 3V - 3J$
	$E'_1(2) = 2\varepsilon_d + \frac{1}{5}\Delta + V - J$	$E_{1/2}(3) = 3\varepsilon_d - \frac{6}{5}\Delta + 3V$

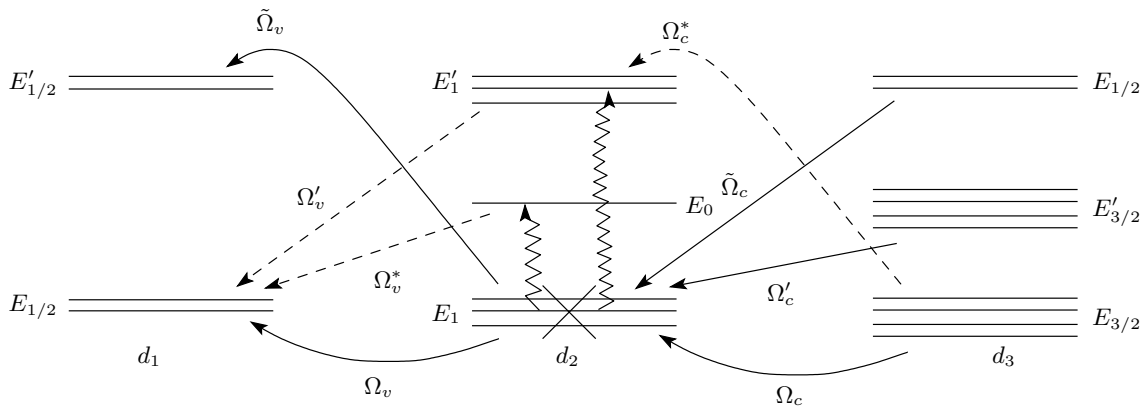


Рис. 6. Схема основных и низких возбужденных уровней $E_S(d^n)$ со спином S для $n = 1, 2, 3$. Крестом показан заполненный терм иона V^{3+} . Локальные фермиевские квазичастицы с энергией $\Omega_{ij} = E_i(d^{n+1}) - E_j(d^n)$ показаны стрелками. Сплошные (штриховые) стрелки обозначают возбуждения с ненулевым (нулевым) спектральным весом

верхняя Хаббардовская зона для диэлектрика Мотта–Хаббарда аналогична зоне проводимости обычного диэлектрика, а возбуждения $d^2 \rightarrow d^1$ по аналогии с валентной зоной обозначаем индексом « v ». Энергии квазичастиц $\Omega_{ij} = E_i(d^{n+1}) - E_j(d^n)$ имеют одночастичный смысл и могут быть изображены на одноэлектронной зонной схеме и плотности одночастичных состояний $N(E)$.

Адекватным математическим языком, описывающим возбуждения бозевского типа (экситоны) и фермиевского типа между уровнями $|p\rangle$ и $|q\rangle$ с энергией $\Omega_{pq} = E_p - E_q$, являются X -операторы Хаббарда $X^{pq} = |p\rangle\langle q|$. Локальная функция Грина d -электронов с гамильтонианом (1) в представлении X -операторов вычисляется точно и имеет вид [22]

$$D_{pq}(E) = \langle\langle X^{pq} | X^{+pq} \rangle\rangle_E = \frac{F(p, q)}{E - \Omega_{pq} + i\delta}. \quad (5)$$

Здесь $F(p, q) = \langle X^{pp} \rangle + \langle X^{qq} \rangle$ — фактор заполнения, называемый в диаграммной технике [23] концевым множителем. Именно фактор заполнения принципиально отличает многоэлектронную концепцию квазичастиц от одноэлектронной. Благодаря этому фактору возбуждения между двумя незаполненными уровнями имеют нулевой спектральный вес. Такие возбуждения мы называем виртуальными, они могут приобретать ненулевой спектральный вес при отклонениях от стехиометрии, заселении возбужденных термов при высокой температуре или внешней накачке. Виртуальные возбуждения Ω_v^* , Ω'_v и Ω_c^* показаны на рис. 6 штриховыми линиями.

Обсуждавшиеся в разд. 4 d - d -переходы между многоэлектронными термами основного и возбужденного состояний иона V^{3+} на рис. 6 изображены волнистыми линиями. Для простоты показаны только два нижних возбужденных терма. Энергии таких

локальных экситонов вычисляются из диаграмм Та-набе–Сугано и не зависят от межатомных перескоков.

Ненулевой спектральный вес имеют все фермиевские возбуждения, имеющие в качестве начального или конечного состояния заполненный основной терм иона V^{3+} $E_1(2)$. Учитывая, что в парамагнитной фазе три спиновых подуровня терма $E_1(2)$ вырождены и число заполнения каждого из них равно $1/3$, находим $F = 1/3$ для всех квазичастиц, показанных сплошными линиями со стрелками на рис. 6, и обозначенных как Ω_v , $\tilde{\Omega}_v$, Ω_c , Ω'_c и $\tilde{\Omega}_c$. Здесь

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

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

Энергии остальных локальных фермиевских возбуждений легко выписать, пользуясь табл. 3.

Добавление к гамильтониану (1) межатомных перескоков

$$H_t = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} a_{i\lambda\sigma}^+ a_{i\lambda'\sigma}, \quad (6)$$

где t_{ij} — матричный элемент перескока электрона с узла i на узел j , приводит к появлению дисперсии у фермиевских квазичастиц. В простейшем приближении Хаббард I, справедливом вдалеке от перехода Мотта–Хаббарда, закон дисперсии для зоны $\Omega_{pq}(k)$ имеет вид [24] $\Omega_{pq}(k) = \Omega_{pq} - F_{pq}t(k)$, где $t(k)$ — фурье-образ параметра перескока t_{ij} . Наличие фактора заполнения перед $t(k)$ не просто приводит к корреляционному сужению (порядка $1/(2S + 1)$) зоны, но и к нулевой дисперсии для виртуальных возбуждений.

В результате перескоков уровни Ω_c и Ω_v размываются в узкие зоны хаббардовских фермионов, щель между ними есть щель Мотта–Хаббарда

$$E_{MH} = \Omega_c - \Omega_v - 2Ft(k=0). \quad (7)$$

В приближении ближайших соседей $t(k=0) = zt$, где $z = 6$ — число ближайших соседей с параметрами перескока t между ними. Учитывая, что $F = 1/3$, получаем для щели

$$E_{MH} = V - J - 4t. \quad (8)$$

Уровень Ферми лежит внутри этой щели, так что VVO_3 относится к диэлектрикам Мотта–Хаббарда по классификации [25]. Схема зонной структуры VVO_3 в отсутствие внешнего давления показана на рис. 7. Положение уровня Ω_c , отсчитанное от дна

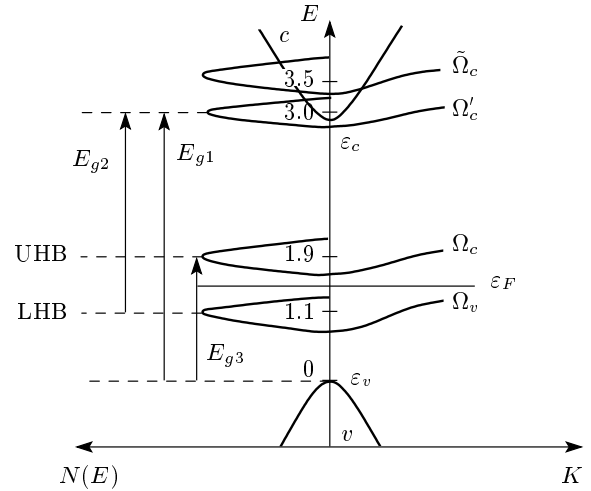


Рис. 7. Схема зонной структуры VVO_3 и оптических переходов в отсутствие внешнего давления. Штриховыми линиями показаны виртуальные уровни Ω_c^* , Ω_v^* и Ω'_v с нулевой плотностью состояний. Уровень Ферми лежит в щели Мотта–Хаббарда между зонами Ω_c и Ω_v . Расчет сделан для параметров модели, данных в формуле (11)

валентной зоны $\varepsilon_v = 0$, определено из энергии активации проводимости, измеренной в работе [26]. В данном случае имеется в виду проводимость дырок на потолке валентной зоны. Энергия активации d -электронов в нижней хаббардовской зоне много меньше, чем Ω_c , однако и подвижность носителей в хаббардовской зоне ничтожна мала ввиду малости ширины зоны. Типичное значение параметра t для боратов, найденное для $FeVO_3$, составляет $t = 0.05$ эВ [27]. Ввиду близости параметров решетки VVO_3 и $FeVO_3$ мы будем считать таким же параметр t и для VVO_3 .

Изменения зонной структуры под давлением обусловлены зависимостью параметров кристаллического поля Δ и перескока t от расстояния. Вне области структурных фазовых переходов первого рода можно считать, что зависимость линейна:

$$\Delta(P) = \Delta(0) + \alpha_\Delta P, \quad t(P) = t(0) + \alpha_t P. \quad (9)$$

6. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Согласно предложенной модели зонной структуры, край фундаментального поглощения обусловлен электродипольными переходами v -зона \rightarrow c -зона с энергией E_{g1} , и эта энергия должна быть близка к

значению E_g в FeVO_3 . На рис. 3 видно, что как выше, так и ниже электронного перехода по давлению изменения энергии краев поглощения в борате ванадия носят линейный характер $E_g(P) = E_g(0) + \alpha_{E_g} P$. Абсолютное значение края фундаментального поглощения $E_{g1} = 3.02$ эВ в VVO_3 близко к соответствующей величине, найденной в FeVO_3 . Слабый рост края в интервале давлений $P < P_c$ также идентичен, $\alpha_{E_g} = 0.0015$ эВ/ГПа.

Выше края поглощения при нормальном давлении находится два возбуждения v -зона $\rightarrow d$ -зона $\tilde{\Omega}'_c(k)$ и $\tilde{\Omega}_c(k)$ с минимальной энергией соответственно $\Omega_c + \Delta - 2t(0)$ и $\Omega_c + 3J - 2t(0)$. С ростом давления зона $\tilde{\Omega}'_c(k)$ уходит вверх по энергии, а энергия зоны $\tilde{\Omega}_c(k)$ понижается:

$$\tilde{\Omega}_c(P) = \tilde{\Omega}_c(0) - (0.4\alpha_\Delta + 2\alpha_t) P. \quad (10)$$

Мы полагаем, что скачок во всех спектрах при $P_c \approx 30$ ГПа, по-видимому, обусловлен структурным фазовым переходом первого рода. Следствием такого перехода будет скачкообразное увеличение параметров Δ и t , зависящих от межатомного расстояния. В результате возбуждение $\tilde{\Omega}_c(P_c)$ выходит внутрь щели E_{g1} и становится наблюдаемым. Таким образом, при конечных давлениях энергия края определяется величиной $\min(E_{g1}(P), \tilde{\Omega}_c(P))$ и линейный сдвиг края поглощения связан с формулой (10).

Таким образом, край поглощения выше P_c формируют разрешенные p - d -переходы $\varepsilon_v \rightarrow \tilde{\Omega}_c(k)$ с минимальной энергией $E'_{g1} = \tilde{\Omega}_c(k = 0) = \Omega_c(P) + 3J - 2t(P)$ с барической производной $dE'_{g1}/dP = -(0.4\alpha_\Delta + 2\alpha_t)$. Разрешенный p - d -переход $\varepsilon_v \rightarrow \Omega_c(k)$, который мы отождествляем с краем поглощения E_{g3} , имеет энергию $E_{g3} = \Omega_c(k = 0) = \Omega_c(P) - 2t(P)$. Его барическая производная также равна $dE_{g3}/dP = -(0.4\alpha_\Delta + 2\alpha_t)$. Край E_{g2} мы приписываем разрешенному p - d -переходу $\Omega_v(k) \rightarrow \varepsilon_c$ из нижней хаббардовской d -зоны на дно зоны проводимости. Энергия этого перехода равна $E_{g2} = \varepsilon_c - \Omega_v(P) + 2t(P)$ с барической производной $dE_{g2}/dP = 0.4\alpha_\Delta + 2\alpha_t$.

Параметры электронной структуры найдем из спектров при нулевом давлении, $E_{g2}(0) = E_{g3}(0) = 1.7$ эВ. За начало отсчета энергии примем потолок валентной зоны. Тогда $\varepsilon_v = 0$, $\varepsilon_c = 3.0$ эВ, $\Omega_v = 1.3$ эВ, $\Omega_c = 1.7$ эВ. При таких энергиях $U_{eff} = 0.4$ эВ, щель Мотта–Хаббарда $E_{MH} = 0.2$ эВ. Наблюдаемые полупроводниковые электрические свойства VVO_3 связаны с малостью эффективного параметра Хаббарда и щели Мотта–Хаббарда по сравнению с $U_{eff} = 4$ эВ и ди-

электрическими свойствами FeVO_3 . Таким образом, окончательный набор микроскопических параметров гамильтониана (1), найденный из оптических данных при нулевом давлении, следующий:

$$\begin{aligned} \Delta(0) &= 1.42 \text{ эВ}, & J &= 0.6 \text{ эВ}, \\ V &= 1.0 \text{ эВ}, & t(0) &= 0.05 \text{ эВ}. \end{aligned} \quad (11)$$

Зонная структура с данными параметрами в отсутствие внешнего давления схематично показана на рис. 7. Уровень Ферми лежит внутри щели Мотта–Хаббарда. Поэтому уточнение модели, сделанное в данной работе, с учетом межатомных перескоков и новых оптических данных сохранило вывод работы [11] об отнесении VVO_3 к классу диэлектриков Мотта–Хаббарда.

Заметим, что все знаки производных для краев поглощения E'_{g1} , E_{g2} и E_{g3} соответствуют экспериментальным данным. В предложенной модели рост края поглощения E_{g2} с давлением линейный. Наблюдаемая нелинейность, по-видимому, обусловлена наложением нескольких возможных возбуждений в этом интервале энергий, имеющих разные барические производные. Так, с ростом давления накапливается концентрация дефектов, благодаря чему разрешаются некоторые запрещенные переходы, их интенсивности растут. Вообще говоря, ниже и выше критической точки P_c величины α_Δ и α_t могут различаться. Учитывая, что вклад от параметра межатомного перескока малозначительный, его можно положить таким же, как в FeVO_3 , $\alpha_t = 0.00033$ эВ/ГПа [27]. Из барической зависимости полосы V3 при $P < P_c$ следует, что $\alpha_\Delta = (0.031)$ эВ/ГПа, что в 1.5 раза больше, чем соответствующая величина, найденная для FeVO_3 . При таких параметрах край полосы $\tilde{\Omega}_c$ снижается от 3.4 эВ ($P = 0$) примерно до 3.0 эВ ($P = P_c$). Иначе говоря, непосредственно перед переходом дно зоны $\tilde{\Omega}_c$ опускается до края поглощения E_{g1} .

Благодаря структурному переходу первого рода происходит скачок параметров решетки и параметров модели, зависящих от межатомного расстояния Δ и t . Вместо плавной зависимости (9) имеет место скачок $\delta\Delta = \Delta(P_c + 0) - \Delta(P_c - 0)$ и $\delta t = \Delta(P_c + 0) - t(P_c - 0)$. В результате выше P_c дно зон $\Omega_v(k)$, $\Omega_c(k)$ и $\tilde{\Omega}_c(k)$ скачком понижается на одно и то же значение $D = 0.4\delta\Delta + 2\delta t$. При $P > P_c$ дно зоны $\tilde{\Omega}_c(k)$ оказывается ниже E_{g1} и определяет край поглощения $E'_{g1} = 2.25$ эВ при $P = P_c + 0$. Отсюда можно оценить величину скачка $D = 0.75$ эВ. Это значение согласуется с величиной скачка края E_{g1} в точке перехода (рис. 3).

На рис. 3 видно, что в фазе высокого давления ($P > P_c$) барические производные dE'_{g1}/dP и dE_{g3}/dP заметно меньше, чем в фазе низкого давления ($P < P_c$). Используя барическую производную края поглощения E'_{g1} при высоком давлении, мы оценили $\alpha_\Delta = 0.02$ эВ/ГПа, что практически совпадает со значением $\alpha_\Delta = 0.018$ эВ/ГПа для FeVO_3 [8]. Согласно теории, предложенной в данной работе, в области давлений $P > P_c$ барические производные обоих краев должны совпадать. Экспериментальные значения совпадают по порядку величины, но не количественно. Причины расхождения неясны, возможно, для их выявления требуется построение более детальной и точной теории.

Наличие виртуальных уровней позволяет ожидать больших фотоиндуцированных эффектов в оптических спектрах. Так, накачка с $\hbar\omega = \Delta = 1.42$ эВ приводит к заселенности возбужденного терма $E'_1(d^2)$, что дает спектральный вес возбуждений $\Omega^*_c = E_{3/2}(d^3) - E'_{3/2}(d^2) = \Omega_c - \Delta$ в окрестности 0.37 эВ и возбуждений $\Omega'_v = E'_1(d^2) - E_{1/2}(d^1) = \Omega_v + \Delta$ в окрестности 2.73 эВ. Аналогично, накачка светом с круговой поляризацией с энергией $\hbar\omega = J = 0.6$ эВ вызывает заселенность уровня $E_0(d^2)$, что даст дополнительную интенсивность в спектре поглощения при энергии Ω^*_v в окрестности 1.9 эВ.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что анализ спектров оптического поглощения VBO_3 показал, что край фундаментального поглощения в борате ванадия $E_{g1} = 3.02$ эВ обусловлен электродипольными переходами из валентной зоны ϵ_v в зону проводимости ϵ_c и определяется сильно гибридованными s - и p -состояниями VO_3 -группы. Внутри оптической щели лежит серия полос поглощения разной интенсивности V1–V4, обусловленных магнитодипольными переходами иона V^{3+} , а также возбуждениями с переносом заряда. При критическом давлении $P_c \sim 30$ ГПа происходит электронный переход, сопровождающийся резким изменением оптических свойств и сужением оптической щели до $E'_{g1} = 2.25$ эВ. В рамках многоэлектронной модели зонной структуры кристалла VBO_3 , учитывающей одноэлектронные s - и p -состояния бора и кислорода и многоэлектронные термы ионов V^{2+} , V^{3+} и V^{4+} , дано объяснение основных особенностей спектров поглощения и их эволюции при воздействии высокого давления. Показано, что в фазе высокого

давления край фундаментального поглощения E'_{g1} определяется разрешенными электродипольными p - d -переходами $\epsilon_v \rightarrow \tilde{\Omega}_c(k)$. Тот факт, что E'_{g1} не обращается в нуль, а принимает значение, типичное для полупроводников, указывает на переход типа полупроводник–полупроводник. Величина критического давления, при котором возможен переход в металлическое состояние, составляет $P_m \sim 290$ ГПа.

Авторы благодарны А. Д. Васильеву за проведение рентгеноструктурных исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 07-02-00490а, 08-02-00897а, 08-02-90708 моб_ст, 09-02-00171а, 07-02-00226), Роснауки (проект № МК-4278.2008.2) и в рамках программы ОФН «Сильно коррелированные электроны».

ЛИТЕРАТУРА

1	14	
2	27	
3		86
4		74
5	127	
6		78
7		75
8		126
9		125
10		134
11	121	
12		300
13		88
14		32

15		9	22	285
16			23	70
16	50		24	<i>Квазичастицы</i>
17		27		<i>в сильно коррелированных системах</i>
18			25	
18	91			55
19			161	
19			26	
20		77		17
21			27	
21	46			99