

# МАГНИТНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $V_xFe_{1-x}VO_3$

*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*

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

Поступила в редакцию 2 июля 2001 г.

Проведены комплексные исследования магнитных, электрических и оптических свойств твердых растворов  $V_xFe_{1-x}VO_3$  во всем диапазоне концентраций между крайними соединениями  $VBO_3$  и  $FeVO_3$ . Обнаружен концентрационный переход полупроводник–диэлектрик, сопровождаемый изменениями магнитной структуры. Выявлено отличие физических свойств исследуемого твердого раствора от прогнозируемых в рамках модели виртуального кристалла, представляющего собой совокупность V- и Fe-центров, взятых соответственно с весом  $x$  и  $1-x$ . Из первых принципов рассчитаны системы электронных уровней кластеров  $VB_6O_6$  и  $FeB_6O_6$  методом Хартри–Фока. На основе рассчитанной электронной структуры проведено моделирование спектров оптического поглощения, получено хорошее согласие с экспериментом. Также дано качественное объяснение всей совокупности данных по электропроводности и намагниченности.

PACS: 72.80.Ga, 71.27.+a, 75.30.-m, 78.20.Dj

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Антиферромагнитные диэлектрические оксиды  $3d$ -металлов в последнее время привлекают широкое внимание как мотт-хаббардовские диэлектрики с сильными электронными корреляциями. Их легирование приводит к появлению высокотемпературной сверхпроводимости в оксидах меди и эффекта колоссального магнитосопротивления в оксидах марганца. Ряд боратов  $3d$ -металлов  $ABO_3$  ( $A = Fe, Cr, V, Ti$ ) — пример еще одного класса изоструктурных оксидов с резко различающимися электрическими и магнитными свойствами [1–3]. Такое различие в свойствах, по-видимому, вызвано в основном различной степенью заполнения  $3d$ -оболочки, что обуславливает реализацию тех или иных типов обменных взаимодействий. При этом соединение  $FeVO_3$  является достаточно хорошо изученным, но имеется исключительно мало данных относительно других представителей этого класса и особенно твердых растворов, в которых следствия конкурирующих об-

менных взаимодействий могут проявляться наиболее ярко.

Соединения  $VBO_3$  и  $FeVO_3$  представляют собой соответственно ферромагнетик ( $T_C = 32$  К) и антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом ( $T_N = 348$  К). Первое из них является полупроводником, второе — диэлектриком при  $T < 500$  К. При этом оба соединения имеют одинаковую кристаллическую структуру кальцита ромбоэдрической симметрии с равными параметрами решетки  $a = 4.62$  Å и  $c = 14.52$  Å, что, по-видимому, обусловлено практически одинаковыми ионными радиусами  $V^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Магнитные свойства  $VBO_3$  и  $FeVO_3$  определяются косвенным 90-градусным обменом через анионы  $O^{2-}$ , и большое различие свойств двух родственных соединений можно приписать их разным электронным конфигурациям ( $d^2$  и  $d^5$  соответственно). При этом высокое значение  $T_N$  для  $FeVO_3$  указывает на высокоспиновое состояние иона  $Fe^{3+}$ . Магнитный момент иона  $V^{3+}$  в  $VBO_3$ , определенный из намагниченности насыщения в феррофазе, представляет собой сумму спинового и орбитального моментов и оказывается примерно на 6% ниже теоретического. Неясно, является ли это расхождение

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

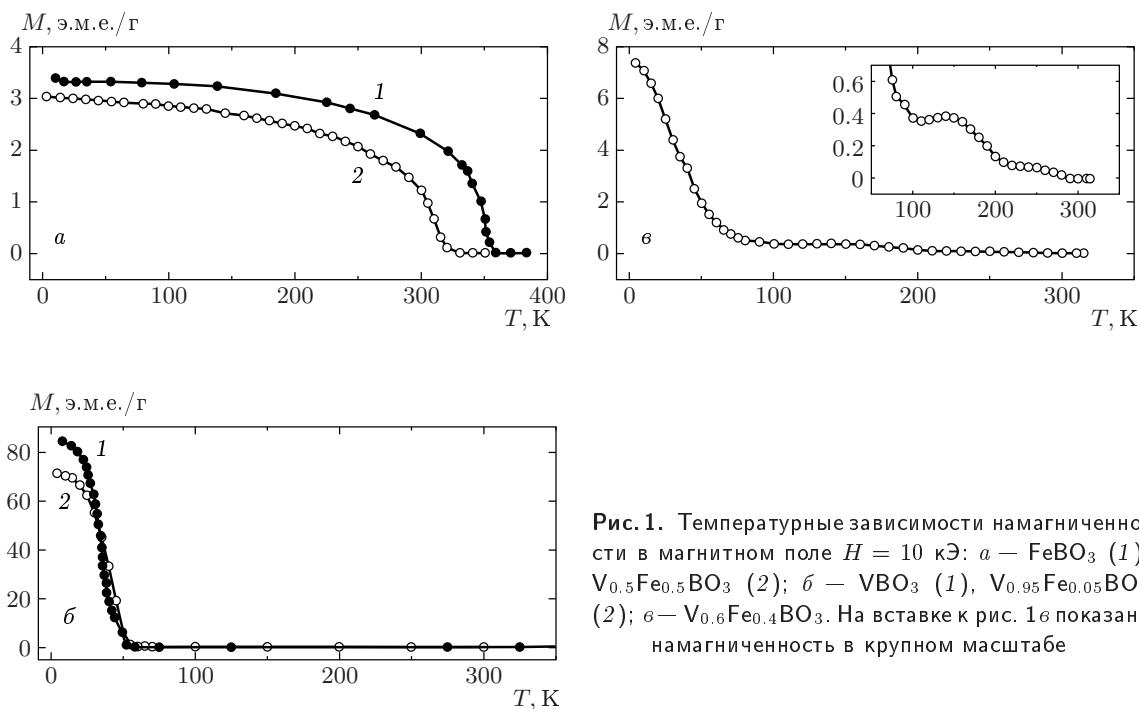


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле  $H = 10$  кЭ: *a* —  $\text{FeVO}_3$  (1),  $\text{V}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{VO}_3$  (2); *б* —  $\text{VBO}_3$  (1),  $\text{V}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{VO}_3$  (2); *в* —  $\text{V}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{VO}_3$ . На вставке к рис. 1*в* показана намагниченность в крупном масштабе

следствием неколлинеарности магнитных моментов вследствие взаимодействия Дзялошинского или результатом влияния ковалентности.

В данной работе исследована совокупность магнитных, электрических и оптических свойств твердых растворов  $\text{V}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_3$  во всем диапазоне концентраций между крайними соединениями.

## 2. ОБРАЗЦЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Кристаллы смешанного состава  $\text{V}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_3$  выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--}(20\text{PbO} + 30\text{PbF}_3 \text{ вес.}\%)$ . Использовались составы с соотношением компонент

$$(1 - x)\text{Fe}_2\text{O}_3 - x\text{V}_2\text{O}_3 = 10\text{--}15 \text{ вес.}\%, \quad x = 0.5\text{--}1.0,$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 = 40\text{--}42.5 \text{ вес.}\%,$$

$$0.2\text{PbO} + 0.3\text{PbF}_2 = 42.5\text{--}50 \text{ вес.}\%.$$

Необходимо отметить, что  $x$  приводится по содержанию компонентов в шихте и имеет приближенное значение.

Смесь исходных компонентов помещалась в закрытые платиновые тигли объемом  $100 \text{ см}^3$ , выдерживалась при  $T = 1000^\circ\text{C}$  до полного растворения

шихты. Затем смесь быстро охлаждалась до температуры  $800^\circ\text{C}$  и выдерживалась в течение 1 ч.

С помощью данной технологии удалось получить монокристаллы в виде тонких пластин размерами до  $4 \times 4$  мм и толщиной около 0.1 мм с гладкой блестящей поверхностью.

Для образцов  $\text{V}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_3$  с  $x = 0.6$  были выполнены рентгеноструктурный и химический анализы, из которых первый показал, что соединение смешанного состава имеет ту же кристаллическую решетку, что и крайние соединения,  $\text{VBO}_3$  и  $\text{FeVO}_3$ , а второй подтвердил близость величины концентрации  $x$  замещающего иона к заложенной в процессе синтеза. Рентгеновские измерения, проведенные при температуре  $77 \text{ K}$ , показали, что соединение не испытывает структурного перехода.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения температурных и магнитопольных зависимостей намагниченности были выполнены с помощью вибрационного магнитометра со сверхпроводящим соленоидом. Резистивные измерения были проведены прямым двухконтактным методом с использованием тераомметра. При этом для нанесения индиевых контактов был использован эффект поверхностного смачивания, а температура образца

регулировалась с помощью его обдува струей газобразного азота или воздуха в проточном криостате. Также были получены спектры оптического поглощения в спектральном интервале 4000–20000 см<sup>-1</sup> и температурном диапазоне 83–300 К.

Проведенные комплексные измерения показали, что в диапазоне концентраций  $0 < x < 0.5$  магнитные и электрические свойства твердых растворов близки к свойствам исходного соединения FeVO<sub>3</sub>. Так, на рис. 1а приведены температурные зависимости намагниченности для FeVO<sub>3</sub> (кривая 1) и состава с  $x = 0.5$  (кривая 2) в магнитном поле 10 кЭ. Поскольку соединение FeVO<sub>3</sub> является хорошо изученным, его дополнительные исследования в данной работе не проводились, а данные по намагниченности FeVO<sub>3</sub> приведены по материалам работы [4]. Удивительно, что несмотря на половинное замещение атомов железа на атомы ванадия, обе кривые имеют одинаковый характер и демонстрируют близкие значения магнитного момента при  $T = 4.2$  К. Однако можно отметить заметное (примерно на 20 К) уменьшение  $T_N$  в твердом растворе по сравнению с исходным соединением.

Если твердые растворы остаются в магнитном и электрическом отношении близкими к FeVO<sub>3</sub> в широкой области концентраций замещающего иона V<sup>3+</sup>, то, напротив, добавление малых количеств Fe к VVO<sub>3</sub> быстро приводит к изменению характера магнитного упорядочения. Так, хотя кривые, описывающие температурную зависимость намагниченности для VVO<sub>3</sub> (кривая 1) [1] и состава с 5-процентным содержанием Fe (кривая 2) имеют одинаковую форму, типичную для ферромагнетика (рис. 1б), магнитный момент насыщения для твердого раствора при  $T = 4.2$  К примерно на 15% меньше, чем для VVO<sub>3</sub>.

При значениях  $x = 0.6$  и  $x = 0.75$  температурные зависимости намагниченности близки друг к другу и имеют сложный характер. На рис. 1в приведена температурная зависимость намагниченности для образца V<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>VO<sub>3</sub>. Как видно из рисунка, наблюдается уменьшение  $M(T)$  в районе  $T_C$ , характерной для чистого VVO<sub>3</sub>, однако значение намагниченности насыщения  $M_s$  составляет лишь 10% от ее величины для исходного соединения [1], хотя содержание ванадия в образце равно 60%. В районе  $T = 150$  К на кривой наблюдается максимум, за которым следует спад  $M(T)$ , также имеющий особенности. Подобное необычное поведение  $M(T)$  наблюдалось авторами работ [4, 5] в твердых растворах Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>VO<sub>3</sub> и было приписано существованию промежуточной магнитной структуры.

На рис. 2 приведены кривые  $M(H)$  при

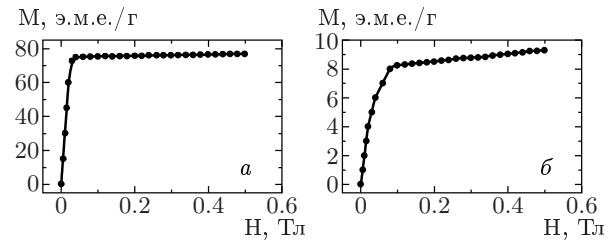


Рис. 2. Кривые намагничивания при  $T = 4.2$  К для V<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>VO<sub>3</sub> (а) и V<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>VO<sub>3</sub> (б)

$T = 4.2$  К. Видно, что характер процесса намагничивания различен для образцов различных составов. Так, касательная к зависимости  $M(H)$  в области сильных полей для образца с  $x = 0.95$  практически параллельна оси абсцисс (рис. 2а). Образцы с  $x = 0.5$  при этом характеризуются слабым, а промежуточные составы с  $x = 0.6$  и  $x = 0.75$  — сильным парапроцессом (рис. 2б).

Что касается электрических свойств образцов, то, как отмечалось выше, образцы с  $0 < x < 0.5$  являются диэлектриками, а остальные, более близкие к VVO<sub>3</sub>, составы обладают проводимостью, причем удельное электросопротивление уменьшается на девять порядков при повышении температуры от 77 до 550 К. Электрические свойства образцов с составами  $x = 1$  и 0.95, а также  $x = 0.6$  и 0.75 близки между собой, поэтому на рис. 3 приведены зависимости, соответствующие только первым из них. Как видно из рис. 3а и 3б, температурная зависимость электросопротивления VVO<sub>3</sub> близка к простому активационному закону с энергией активации  $E_a = 0.9$  эВ. При высоких температурах для состава V<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>VO<sub>3</sub> также характерна активационная проводимость с немного большей  $E_a = 1.1$  эВ. Однако при более низких температурах для этого состава линейная зависимость  $\ln R$  от обратной температуры нарушается. Как показано на рис. 3в, в этой температурной области электросопротивление лучше подчиняется закону [6]

$$R \propto \exp(Q/k_B T)^{1/4},$$

где  $Q$  — величина, определяемая плотностью состояний на уровне Ферми и быстротой убывания огибающей волновой функции. Этот закон характерен для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Таким образом, при низких температурах этот механизм, по-видимому, доминирует. К сожалению, не удастся проследить концентрационную зависимость абсолютной величины сопротивления от образца к образцу, так как ее изменения не слишком

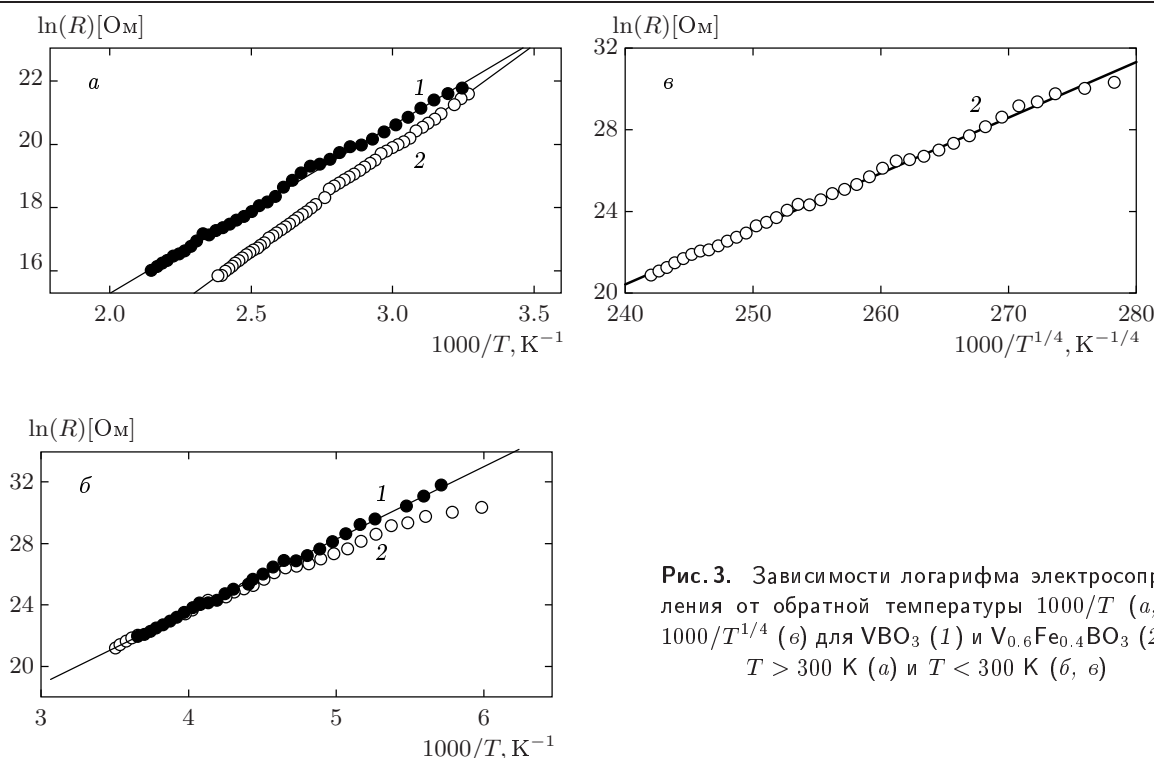


Рис. 3. Зависимости логарифма электросопротивления от обратной температуры  $1000/T$  (а, б) и  $1000/T^{1/4}$  (в) для  $VBO_3$  (1) и  $V_{0.6}Fe_{0.4}BO_3$  (2) при  $T > 300$  К (а) и  $T < 300$  К (б, в)

велики, а точное измерение сопротивления затруднено вследствие неправильной геометрической формы образцов.

Обнаруженное изменение спектра оптического поглощения  $D = \ln(I_0/I)$  при изменении  $x$  также имеет нетривиальный характер. На рис. 4 приведены спектральные характеристики для образцов серии  $V_xFe_{1-x}BO_3$ . Для кристалла  $VBO_3$  (рис. 4а) виден крайне слабый не зависящий от температуры пик  $9800\text{ см}^{-1}$ . Край поглощения соответствует примерно  $16000\text{ см}^{-1}$ . Для кристалла  $V_{0.75}Fe_{0.25}BO_3$  (рис. 4б) имеет место сильное смещение края поглощения до  $11000\text{ см}^{-1}$ . Кроме пика  $9800\text{ см}^{-1}$ , характерного для  $V^{3+}$ , появляется новый с ярко выраженной температурной зависимостью. Для образца  $V_{0.5}Fe_{0.5}BO_3$  (рис. 4в) этот пик остается, а пик, характерный для  $V^{3+}$ , исчезает. На рис. 4г приведен спектр поглощения образца  $V_{0.25}Fe_{0.75}BO_3$ , на котором довольно четко проявляется серия полос, присущая  $FeBO_3$  [7]. Во всех исследованиях спектра поглощения  $FeBO_3$  (например, в [8]) эта серия полос приписывается фонон-магنونным повторениям самого низкочастотного перехода  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  в  $Fe^{3+}$ . Таким образом, зависящий от температуры пик поглощения вблизи  $10000\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемый при промежуточных концентрациях V и Fe, невозможно связать с одноионными переходами в ионах

$V^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ .

Кроме появления дополнительного пика поглощения нетривиальным является также немономтонное изменение положения края полосы фундаментального поглощения: при уменьшении  $x$  край сдвигается в длинноволновую область, а при приближении  $x$  к нулю резко смещается в коротковолновую область, как и в случае  $FeBO_3$ .

#### 4. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ РАСЧЕТЫ КЛАСТЕРОВ $FeV_6O_6$ И $V_6O_6$

Для качественного понимания полученных экспериментальных данных необходимо знание электронной структуры. Поскольку бораты, как и другие оксидные диэлектрики с локализованными  $d$ -электронами, относятся к классу систем с сильными электронными корреляциями, стандартные одноэлектронные зонные расчеты с использованием метода функционала плотности в локальном приближении (LDA) неприменимы. В этой ситуации одноэлектронные расчеты из первых принципов (ab initio) молекулярных орбиталей (МО) конечных кластеров дают хотя и неполную, но довольно важную информацию о степени гибридизации различных катионных и анионных орбиталей, о параметрах их расщепления в кристаллическом поле, о дипольных матричных элементах межзонных

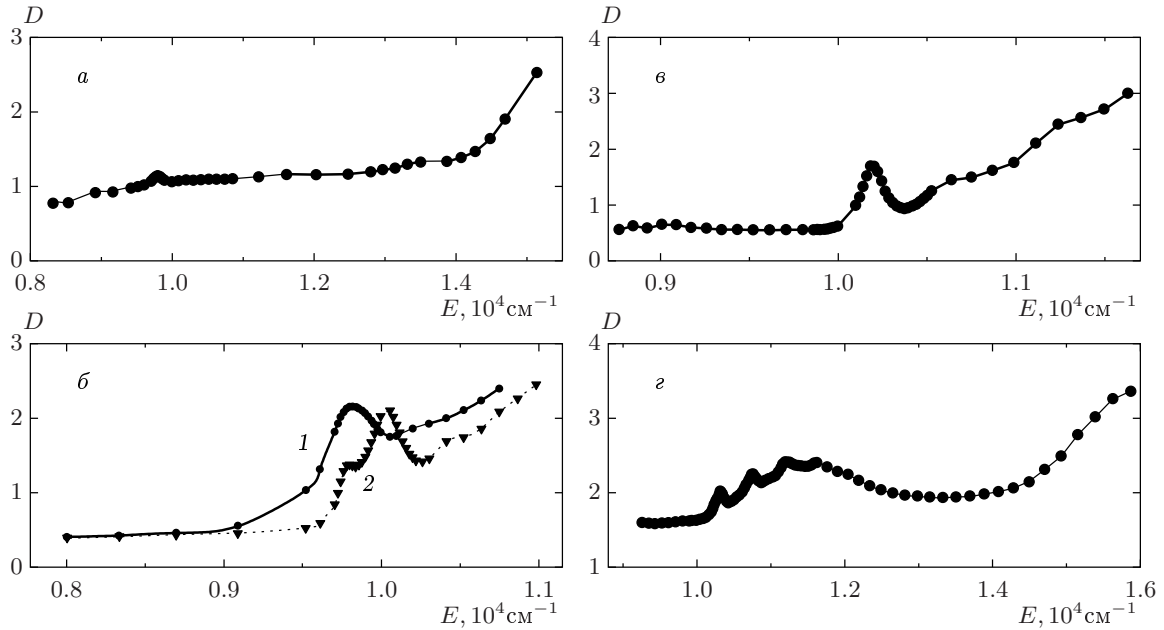


Рис. 4. Кривые оптического поглощения при  $T = 90$  К; *a* —  $VBO_3$ ; *б* —  $V_{0.75}Fe_{0.25}BO_3$  (кривые 1 — 300 К, 2 — 90 К; *в* —  $V_{0.5}Fe_{0.5}BO_3$ ; *г* —  $V_{0.25}Fe_{0.75}BO_3$

переходов. При этом, несмотря на то что абсолютные значения электронных энергий без учета сильных корреляций не могут быть правильными, их разность вполне может быть использована для качественного анализа экспериментальных данных.

Расчеты электронной структуры данных соединений проводились методом Хартри–Фока с помощью пакета GAMESS [9]. Отсутствие металлических свойств у обоих соединений обусловили использование кластерных методов расчета. При этом необходимость точного учета обменных эффектов для объяснения магнитных свойств ионов Fe и V привела к использованию метода Хартри–Фока.

В качестве модельного был выбран кластер  $FeV_6O_6$  ( $VB_6O_6$ ) (рис. 5). В центре кластера расположен центральный атом Fe (V), окруженный октаэдром из атомов кислорода. Малое расстояние между атомами кислорода и бора ( $1.42 \text{ \AA}$ ) и большая гибридизация их орбиталей обусловили необходимость учета атомов бора в кластере. Была выбрана формула кластера  $Fe(V)B_6O_6$ , так как она правильно описывает окружение центрального атома металла в первой и второй координационных сферах. В расчете учитывались *s*-, *p*-, *d*-электроны катиона, *s*-, *p*-электроны кислорода и *s*-, *p*-электроны бора.

Так как в любой кластерной модели не учитывается влияние атомов в следующих координационных сферах, возникает необходимость во введении допол-

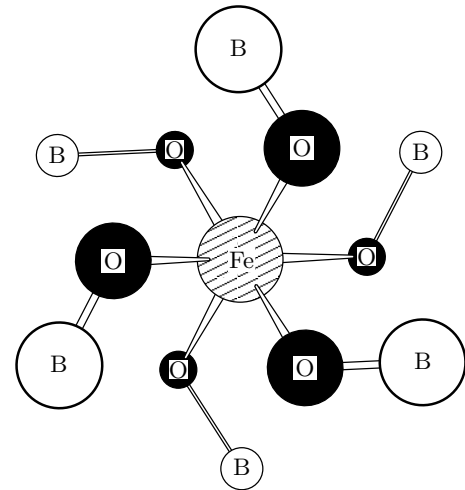


Рис. 5. Структура рассчитываемого кластера  $FeV_6O_6$  ( $VB_6O_6$ )

нительного заряда  $dZ$  в заряд кластера или вычитания  $dZ$  из заряда кластера. Заряд рассматриваемого кластера был выбран равным  $-3$ , так как атомы бора имеют только по одной связи (с атомами кислорода), что соответствует примерной заполненности *d*-оболочки центрального атома металла.

Расчет для  $VB_6O_6$  (четное число электронов) проводился для триплета, а для  $FeV_6O_6$  (нечетное

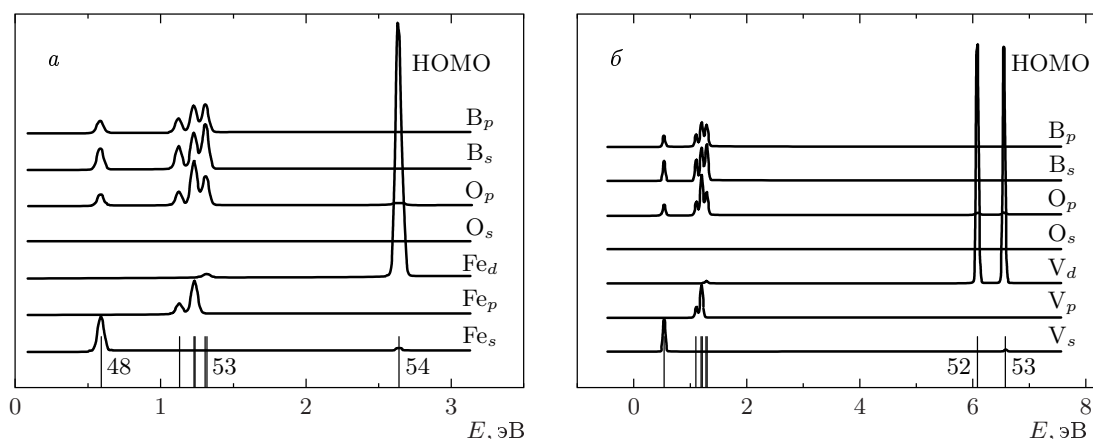


Рис. 6. Парциальная плотность состояний для кластеров FeB<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (а) и VB<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (б). На нижней шкале показаны уровни энергий молекулярных орбиталей

число электронов) — для дублета. Расчеты показали, что уровень верхней заполненной молекулярной орбитали (НОМО) состоит из  $d$ -оболочки атома Fe(V), очень слабо гибридной с другими орбиталями кластера. Это наглядно изображено на рис. 6, где изображены парциальные плотности состояний для обоих соединений. На этих рисунках последовательно снизу вверх изображены вклады  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -электронов центрального атома металла,  $sp$ -оболочек кислорода и  $sp$ -оболочек бора. Видно, что в случае Fe  $d$ -уровень лежит по энергии значительно ниже, чем для оболочки V. Этот сдвиг, очевидно, связан с большим зарядом ядра атома Fe, что понижает энергию  $d$ -электрона.

Для обоих кристаллов наблюдается достаточно малая  $sp$ - $d$ -гибридизация  $d$ -электронов катиона и  $sp$ -состояний аниона. Для VB<sub>6</sub>O<sub>6</sub> видна очень малая добавка от  $3d$ -электронов в плотность состояний для области энергий 1.1–1.3 эВ, где преобладают вклады атомных орбиталей  $p(V)$ ,  $p(O)$ ,  $s(B)$  и  $p(B)$ . В области НОМО можно увидеть очень малый вклад кислородных  $p$ -орбиталей. Расщепление пиков НОМО для VB<sub>6</sub>O<sub>6</sub> на  $\Delta E \approx 0.4$  эВ соответствует расщеплению электронного  $t_{2g}$ -уровня за счет одноосной компоненты кристаллического поля. Для FeB<sub>6</sub>O<sub>6</sub>  $p$ - $d$ -гибридизация больше, чем в случае ванадия, о чем свидетельствует большая величина  $d$ -пика Fe в парциальной плотности состояний с энергией 1.3 эВ и пика  $d$ -состояний кислорода в НОМО. В то же время для обоих соединений имеет место сильная гибридная  $s$ - и  $p$ -состояний катиона с  $p$ -состояниями кислорода и  $sp$ -состояниями бора, определяющая ковалентную составляющую хи-

мической связи и оптические спектры поглощения.

На основе рассчитанных уровней энергии и дипольных матричных элементов было проведено моделирование спектров оптического поглощения (рис. 7). Видно, что из-за различного положения  $d$ -оболочки металла относительно других спектры поглощения совершенно различны для данных соединений.

Как видно из рис. 7, спектр оптического поглощения определяется дипольными переходами из заполненных МО в частично заполненные НОМО. Для FeB<sub>6</sub>O<sub>6</sub> в диапазоне энергий  $(10\text{--}16) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  получаем три пика поглощения, качественно повторяющих спектр поглощения FeVO<sub>3</sub> [7]: близко расположенные пики в области  $(1.1\text{--}1.25) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  (рис. 7а) соответствуют широкому пику поглощения монокристалла FeVO<sub>3</sub> с центром при  $1.15 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , а положение пика при  $1.65 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  полностью совпадает с экспериментальным максимумом. Естественно, взаимодействия разного рода, имеющие место в кристалле, могут приводить к перенормировке спектра. Учитывая отсутствие подгоночных параметров в расчете и простоту кластера FeB<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, можно сделать вывод, что основной вклад в парциальные плотности состояний и оптические спектры формируется электронными связями в первой и второй координационных сферах.

Для VB<sub>6</sub>O<sub>6</sub> сильные  $p$ - $d$ -переходы из заполненной МО в частично заполненную НОМО дают интенсивный пик с энергией более  $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , лежащий за пределами наших измерений. Слабые  $d$ - $d$ -переходы, разрешенные за счет катион-анионной  $p$ - $d$ -гибридизации, приводят к слабо

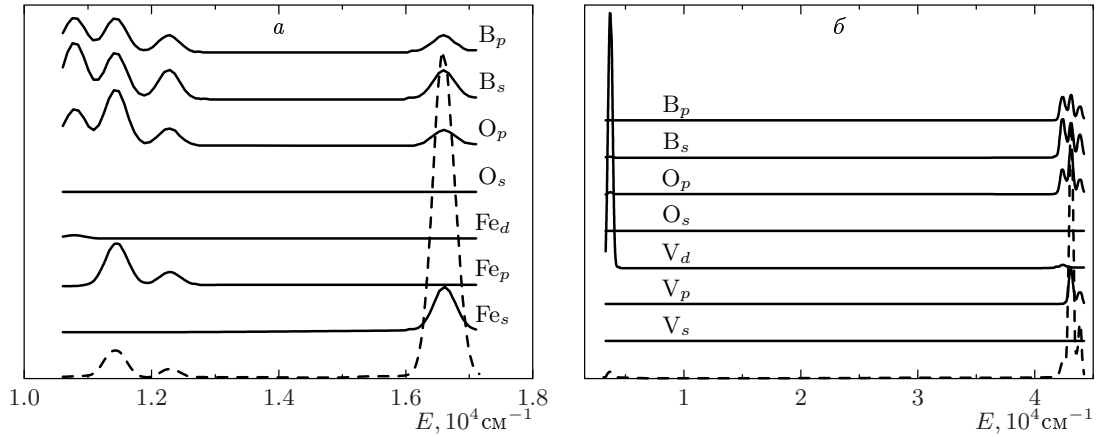


Рис. 7. Совмещенная парциальная плотность состояний относительно уровня НОМО (сплошные линии) и оптическое поглощение (штриховые линии) для кластеров  $\text{FeV}_6\text{O}_6$  (а) и  $\text{VV}_6\text{O}_6$  (б)

интенсивному пику  $9800 \text{ cm}^{-1}$ . Теоретический расчет дает подобный слабый пик, показанный на рис. 7б, с энергией  $\Delta E = 0.4 \text{ эВ}$ , определяемый расщеплением в кристаллическом поле заполненной (зонный индекс  $\lambda = 1$ ) и незаполненной ( $\lambda = 2$ ) частей  $t_{2g}$ -орбиталей. В данном случае внутриаомное кулоновское взаимодействие между разными орбиталями в конфигурации  $t_{2g}$  приводит к увеличению этого расщепления. Действительно, гамильтониан такого взаимодействия может быть записан в виде

$$H^{12} = \varepsilon_1 n_{d1} + \varepsilon_2 n_{d2} + V_{12} n_{d1} n_{d2}, \quad (1)$$

где  $n_{d\lambda} = \sum c_{d\lambda\sigma}^\dagger c_{d\lambda\sigma}$  — оператор числа  $d$ -электронов на уровне  $\lambda$ ;  $c_{d\lambda\sigma}$  — оператор уничтожения  $d$ -электрона на уровне  $\lambda$  со спином  $\sigma$ ;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  и  $V_{12}$  — энергии молекулярных орбиталей 1, 2 и параметр кулоновского взаимодействия между ними. В простейшем приближении среднего поля,

$$V_{12} n_{d1} n_{d2} \rightarrow V_{12} n_{d1} \langle n_{d2} \rangle + V_{12} \langle n_{d1} \rangle n_{d2},$$

получаем перенормированные уровни МО,

$$\tilde{\varepsilon}_1 = \varepsilon_1 + V_{12} \langle n_{d2} \rangle, \quad \tilde{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2 + V_{12} \langle n_{d1} \rangle, \quad (2)$$

и энергию перехода

$$\Delta \tilde{E} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + V_{12} (\langle n_{d1} \rangle - \langle n_{d2} \rangle). \quad (3)$$

Поскольку орбиталь 1 заполнена ( $\langle n_{d1} \rangle = 1$ ), а орбиталь 2 пуста ( $\langle n_{d2} \rangle = 0$ ), линия в спектре поглощения определяется не только расщеплением  $\Delta E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$  в кристаллическом поле, но и кулоновским межорбитальным матричным элементом. Учитывая, что типичное значение  $V_{12}$  для окислов

$3d$ -металлов порядка 1 эВ, получаем сдвиг изображенного на рис. 7б расчетного пика в область наблюдаемых значений.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее адекватной моделью электронной структуры боратов  $3d$ -металлов, с единой точки зрения описывающей электрические и магнитные свойства, является многозонная модель Хаббарда с явным учетом различных  $d$ -орбиталей, их межатомного перекрытия и сильных электронных корреляций  $U \gg t$ , где  $t$  — интеграл перескока. В этой модели  $\text{FeVO}_3$  с конфигурацией  $3d^5$  для иона  $\text{Fe}^{3+}$  является аналогом обычной орбитально-невырожденной модели Хаббарда с наполовину заполненной зоной, для которой косвенное обменное взаимодействие  $J \sim t^2/U$  через анионы имеет антиферромагнитный характер. Для  $\text{VVO}_3$  с конфигурацией  $d^2$  иона  $\text{V}^{3+}$  имеем одну незаполненную орбиталь в  $t_{2g}$ -оболочке, что приводит на языке модели Хаббарда к кинематическому ферромагнитному обменному взаимодействию. Расстояние между заполненными и незаполненными  $t_{2g}$ -орбиталями (3) определяет не только пик в оптическом спектре поглощения, но и величину энергии активации проводимости  $E_a \approx 0.9 \text{ эВ}$ .

В твердых растворах  $\text{V}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_3$  среднее число  $d$ -электронов на катион равно

$$n_d = 5(1-x) + 2x = 5 - 3x. \quad (4)$$

При малом содержании Fe в интервале концентраций  $2/3 < x < 1$  носителями тока будут дырки

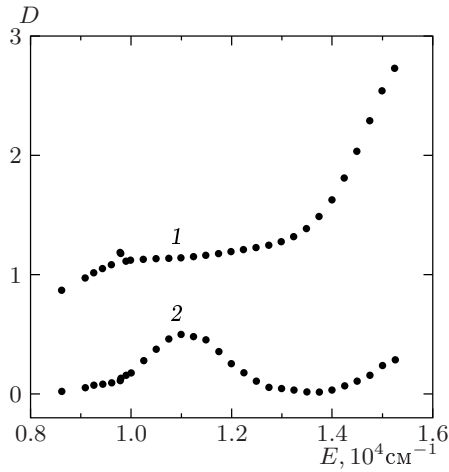


Рис. 8. Экспериментальные спектры поглощения  $VBO_3$  (1) и  $FeBO_3$  (2) при  $T = 300$  К

в  $t_{2g}$ -состояниях, обеспечивающие полупроводниковую проводимость. Концентрация  $x_c = 2/3$  является критической в том смысле, что соответствует половинному заполнению  $t_{2g}$ -уровней, т. е. конфигурации  $t_{2g}^3$ . Учитывая, что  $e_g$ -уровни  $d$ -электронов лежат выше  $t_{2g}$ -уровней на величину кубической компоненты кристаллического поля,  $10Dq \approx 3 \div 5$  эВ приходим к выводу, что  $t_{2g}^3$ -конфигурация аналогична наполовину заполненной зоне в однозонной модели Хаббарда и сильные электронные корреляции приводят к локализации носителей тока. Таким образом, при концентрации  $x = x_c$  происходит переход от полупроводникового типа проводимости к диэлектрическому состоянию. Из-за композиционного беспорядка в твердых растворах температурная зависимость сопротивления вблизи  $x_c$  при низких температурах имеет типичный моттовский вид  $\ln R \propto T^{1/4}$ , соответствующий перескокам с переменной длиной прыжка (см. рис. 3). Что касается магнитных свойств, то в случае наполовину заполненной  $t_{2g}^3$ -конфигурации появляется дополнительный интеграл косвенного обмена через анионы, создающий, как и в модели Хаббарда, антиферромагнитный вклад и задающий дополнительный масштаб на рис. 1в. Описанный выше подход соответствует усредненной картине. В неусредненном виде мы можем говорить об обменных интегралах  $I(V^{3+}-V^{3+})$  (ферромагнитном),  $I(Fe^{3+}-Fe^{3+})$  (антиферромагнитном) и  $I(V^{3+}-Fe^{3+})$  (антиферромагнитном). Для  $x \approx 0.5$ , в том числе в области  $x \sim x_c$ , число пар  $V^{3+}-Fe^{3+}$  максимально, и именно их взаимодействие, по-видимому, проявляется в виде пика при  $T = 150$  К (рис. 1в).

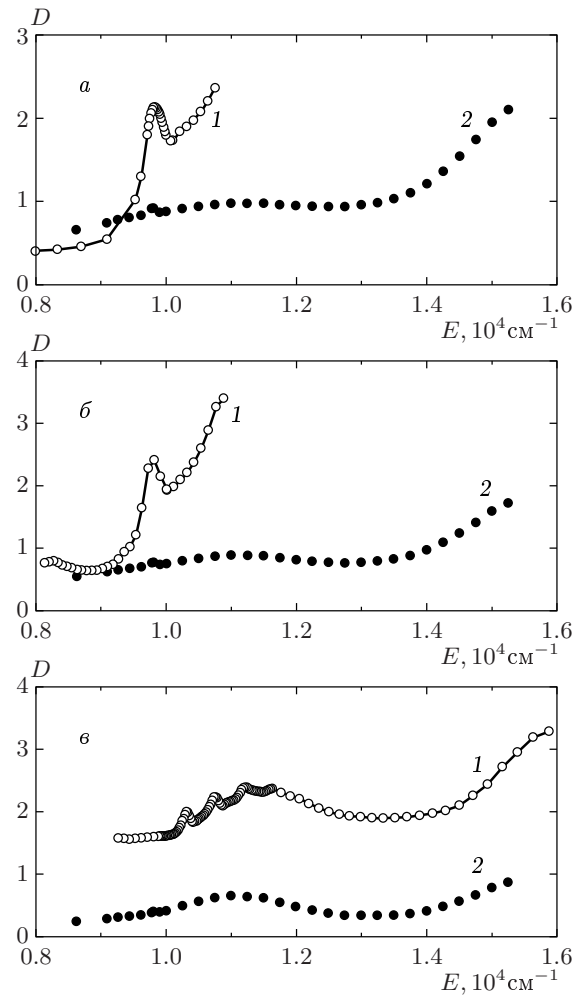


Рис. 9. Спектры поглощения:  $V_{0.75}Fe_{0.25}BO_3$  (а),  $V_{0.6}Fe_{0.4}BO_3$  (б),  $V_{0.25}Fe_{0.75}BO_3$  (в): 1 — экспериментальные при  $T = 300$  К и  $T = 90$  К (в), 2 — расчетные при  $T = 300$  К

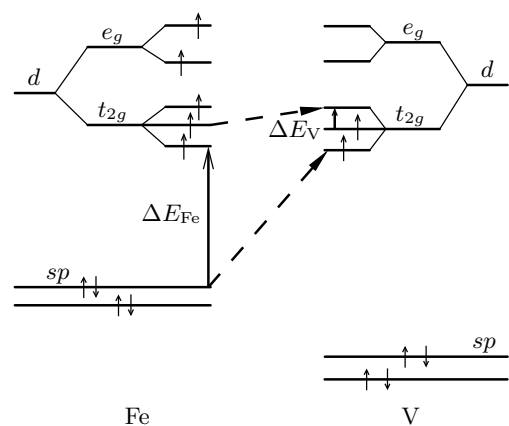


Рис. 10. Схемы молекулярных орбиталей  $FeBO_3$  и  $VBO_3$



В другом предельном случае, при малой концентрации ванадия, электронная структура определяется суперпозицией  $d^5$ - и  $d^4$ -конфигураций. Возможно, носителями тока могут быть дырки в  $e_g$ -оболочке, однако они локализованы из-за малой ширины зоны вследствие малой катион-анионной гибридизации.

Для интерпретации спектров оптического поглощения в твердых растворах рассчитаем спектр виртуального кристалла, состоящего из независимых поглощающих центров  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{VVO}_3$  по формуле

$$D(x) = xD(\text{VVO}_3) + (1 - x)D(\text{FeVO}_3), \quad (5)$$

где спектры  $D(\text{VVO}_3)$  и  $D(\text{FeVO}_3)$  взяты из экспериментальных данных для исходных монокристаллов (рис. 8).

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по формуле (5) спектров для составов  $\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{VO}_3$ ,  $\text{V}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{VO}_3$  и  $\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_3$  дано соответственно на рис. 9а, б и в. Из этого рисунка видно, что положения экспериментальных пиков близки к соответствующим пикам исходных компонент, но интенсивности пиков намного больше, чем для виртуального кристалла. Причину роста интенсивности можно понять из рис. 10, где показаны схемы молекулярных орбиталей  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{VVO}_3$ , составленные на основании численных расчетов кластеров в разд. 4. Надписи на рисунке соответствуют исходным атомным орбиталам  $d$ -электронов катиона и  $sp$ -электронов кислорода и бора, реально же изображены молекулярные орбитали с малым подмешиванием состояний за счет  $sp$ - $d$ -гибридизации. Здесь  $\Delta E_{\text{Fe}}$  и  $\Delta E_{\text{V}}$  — энергии переходов между молекулярными орбиталами  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{VVO}_3$ , определяющие пики поглощения соответственно на 11000 и 9800  $\text{см}^{-1}$ . В твердом растворе помимо независимых вкладов в спектр (формула (5)) имеет место взаимное влияние, когда

элементарные ячейки  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{VVO}_3$  находятся по-соседству. Это влияние проявляется в усилении  $sp$ - $d$ -гибридизации, так как  $sp$ -состояния бора и кислорода принадлежат одновременно ячейкам  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{VVO}_3$ . В результате появляются дополнительные оптические переходы с энергиями  $\Delta E_{\text{Fe}}$  и  $\Delta E_{\text{V}}$ , показанные на рис. 10 наклонными штриховыми линиями, что и дает усиление пиков в спектре поглощения по сравнению с виртуальным кристаллом.

Авторы благодарят А. Ф. Бовину за проведение рентгеновских измерений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 99-02-17405).

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Bither, Carol G. Frederick, T. E. Gier et al., Sol. St. Comm. **8**, 109 (1970).
2. H. Schmid, Acta Cryst. **17**, 1080 (1964).
3. B. Andlauer, J. Schneider, and W. Wettleing, Appl. Phys. **10**, 189 (1976).
4. O. Müller, M. P. O'Horo, and J. F. O'Neill, J. Sol. St. Chem. **23**, 115 (1978).
5. M. P. O'Horo and O. Müller, J. Appl. Phys. **49**, 1516 (1978).
6. Н. Ф. Мотт, *Переходы металл-диэлектрик*, Наука, Москва (1979).
7. В. Н. Заблуда, А. В. Малаховский, И. С. Эдельман, ФТТ **27**, 133 (1985).
8. B. Andlauer, O. F. Schirmer, and J. Schneider, Sol. St. Comm. **13**, 1655 (1973).
9. M. W. Schmidt, K. K. Balridge, J. A. Boats et al., J. Comp. Chem. **14**, 1347 (1993).