

АНИЗОТРОПИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КАГОМЕ-ЛЕСТНИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ И $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТЫ *ab initio*

А. А. Махнев^{a*}, А. В. Лукьянов^{a,b}, Л. В. Номерованная^a, А. А. Широков^b,
С. Н. Барило^c, Г. Л. Бычков^c, С. В. Ширяев^c

^a Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

^c Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси
220072, Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 22 декабря 2017 г.

Методом оптической эллипсометрии изучена анизотропия компонент комплексной диэлектрической проницаемости монокристаллических образцов ванадатов $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ в интервале спектра 0.5–5.0 эВ в парамагнитной фазе. Наши результаты дают добавочное экспериментальное подтверждение для незначительной анизотропии оптического отклика, обнаруженного ранее для *a*- и *c*-направлений. Дополнительно мы изучили оптические свойства в *b*-направлении. Проведено сравнение между двумя соединениями. Для обоих соединений оптические спектры для *b*-направления сдвинуты в сторону низких энергий по сравнению с *a*- и *c*-направлениями. Максимум основной полосы межзонного поглощения $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ сдвинут к низким энергиям примерно на 0.25–0.3 эВ по сравнению с $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Определены параметры электронной структуры. Анализ спектров оптических функций проведен на основе расчетов *ab initio* электронной зонной структуры.

DOI: 10.7868/S0044451018060093

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение физических свойств соединений, проявляющих связь между спонтанной намагниченностью и электрической поляризацией (мультиферроики), активизировано не только из-за поиска объектов, пригодных для технологического применения, но также и с фундаментальной точки зрения [1, 2]. Хотя традиционно считается, что появление сегнетоэлектричества вызвано искажениями решетки [1], к настоящему времени теоретически и экспериментально показано, что роль электронных вкладов в свойства мультиферроиков важна и сравнима с решеточным вкладом [3]. В семействе ванадатов $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) одновременное сосуществование сегнетоэлектрического и магнитного по-

рядков найдено лишь в $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ в ограниченной области температур (4.0–6.3 К) для спиральной несогласной антиферромагнитной (АФМ) фазы вдоль оси *b* ($\mathbf{P} \parallel \mathbf{b}$) (см. [4] и ссылки там), т.е. получено прямое доказательство, что электрическая поляризация индуцируется дальним магнитным порядком. В соединении $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ не было обнаружено ни спонтанной, ни индуцированной магнитным полем электрической поляризации [5].

Соединения $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ имеют подобную орторомбическую кристаллическую структуру (пространственная группа $Cmca$) [6]. Плоскости *ac*, содержащие октаэдры MO_6 , в отличие от обычной «решетки Кагоме», изогнуты и образуют лестнично-подобную структуру (kagome-staircase). Кагоме-лестничные магнитные слои MO_6 -октаэдров отделены немагнитными VO_4 -тетраэдрами. Ионы Co^{2+} ($t_{2g}^5 e_g^2, S = 3/2$) и Ni^{2+} ($t_{2g}^6 e_g^2, S = 1$) имеют два кристаллографически неэквивалентных узла. Так называемые хребтовые (spine) узлы форми-

* E-mail: almakhnev@imp.uran.ru

руют цепочки вдоль a -осей, а перекрестно-узловые (cross-tie) идут в направлении b -осей. Кагоме-плоскости (ac) выстроены в направлении b -оси. Хребтовые узлы и перекрестно-узловые имеют различную локальную симметрию.

Магнитное поведение ванадатов $M_3V_2O_8$ имеет фрустрированную (ряд конкурирующих обменных взаимодействий) природу. Эксперименты по удельной теплоемкости, намагниченности и нейтронные исследования дали сложную магнитную фазовую диаграмму $Ni_3V_2O_8$, показывающую сильную взаимосвязь между магнитными и диэлектрическими взаимодействиями. При высокой температуре соединения парамагнитны, а ниже температуры перехода в АФМ-состояние (температура Нееля $T_N = 9.1$ К для $Ni_3V_2O_8$ и $T_N = 11.3$ К для $Co_3V_2O_8$) обнаружено несколько компенсированных и некомпенсированных АФМ-фаз [4, 5]. Различия между двумя материалами приписывают, в частности, магнитокристаллической анизотропии, которая больше в $Co_3V_2O_8$, чем в $Ni_3V_2O_8$ [7].

Оптические свойства $Ni_3V_2O_8$ и $Co_3V_2O_8$ в зависимости от температуры и магнитного поля были изучены в ac -плоскости для двух кристаллографических a - и c -направлений измерением отражательной способности с последующим расчетом спектра оптической проводимости с использованием соотношений Крамерса – Кронига [8, 9]. Было показано, что электронные возбуждения в соединении $Ni_3V_2O_8$ в спектральной области 0.7–1.6 эВ, соответствующие d - d -переходам Ni, чувствительны к магнитному полю при низких температурах. Диэлектрическая постоянная показала сдвиг около 15 % в магнитном поле, свидетельствуя о проявлении устойчивой магнитодиэлектрической связи в области оптических частот. Основываясь на зонных расчетах электронной структуры, авторы работ [8, 9] отнесли электронные возбуждения при 0.75 эВ и 1.35 эВ к d - d -переходам на хребтовых узлах и перекрестно-узловых. Эти переходы оптически разрешены благодаря большой гибридизации между состояниями $Ni(3d)$ и $O(2p)$.

Широкие полосы фундаментального поглощения в спектрах оптической проводимости при энергиях около 2.7 эВ ($CoVO$) и 3.0 эВ ($NiVO$) были приписаны комбинации переходов с переносом заряда $O(2p)$ - $M(3d)$ и $O(2p)$ - $V(3d)$, а полосы при энергиях около 4.2 эВ ($CoVO$) и 4.4 эВ ($NiVO$) — переходам с переносом заряда $O(2p)$ - $V(3d)$ [10–12].

В настоящей работе мы приводим результаты изучения анизотропии диэлектрических функций и оптической проводимости соединений $Co_3V_2O_8$ и $Ni_3V_2O_8$ в парамагнитной фазе для трех кри-

сталлографических направлений. Внимание сконцентрировано на сравнении оптического отклика и, следовательно, изменении электронной структуры двух соединений, имеющих идентичную кристаллическую симметрию, близкие параметры решетки, но различные магнитные свойства. Различия между двумя соединениями может быть связано с основным состоянием соединений. Основное состояние иона Ni^{2+} — орбитальный синглет, в то время как основное состояние иона Co^{2+} — орбитальный триплет.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Монокристаллы $Co_3V_2O_8$ и $Ni_3V_2O_8$ выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве BaO - V_2O_5 . Пластинки, содержащие по 2–3 кристалла ромбической формы, имели плоскости ac с осями a и c , параллельными диагоналям ромба, и были перпендикулярны оси b . Размеры зеркальной отражающей (as grown) ac -плоскости составляли примерно 3×5 мм² и ab -плоскости около 1×5 мм². Параметры решетки при комнатной температуре для соединения $Co_3V_2O_8$ имели значения $a = 6.000$ Å, $b = 11.000$ Å, $c = 8.000$ Å и для $Ni_3V_2O_8$ — $a = 5.936$ Å, $b = 11.42$ Å, $c = 8.24$ Å.

Оптические свойства при комнатной температуре исследованы на двух кристаллах для каждого соединения. Измерения оптических постоянных показателя преломления n и коэффициента экстинкции k выполнены эллипсометрическим методом с одним отражением от плоскости образца при угле падения света 67° и азимутах поляризации 30° и 45° в области спектра 0.5–5.0 эВ с погрешностью 2–4 %. Автоматический эллипсометр с вращающимся анализатором собран на основе спектрального вычислительного комплекса КСВУ-12 [13]. Для получения диэлектрических функций измерения от плоскостей ac и ab проводились при двух положениях отражающей плоскости по отношению к плоскости падения света — вдоль кристаллографических осей $x(a)$, $y(c)$ и $z(b)$. По значениям n и k были вычислены действительная $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимая $\varepsilon_2 = 2nk$ части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$. Для удобства сравнения с имеющимися литературными данными [8, 9] были рассчитаны спектры действительной части оптической проводимости $\sigma_1 = nk\omega/2\pi$ (ω — циклическая частота световой волны).

Электронная структура рассчитывалась в рамках метода LDA+U [14] в пакете программ Quantum

ESPRESSO [15] с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) [16] версии PBE [17]. Волновые функции раскладывались по плоским волнам. В расчетах были использованы стандартные псевдопотенциалы из библиотеки Quantum ESPRESSO. Для получения достаточной сходимости в цикле самосогласования при расчете использовался энергетический предел для плоских волн, равный 50 Ry. Интегрирование в обратном пространстве производилось по сетке из $8 \times 8 \times 8 = 512$ \mathbf{k} -точек методом тетраэдров. Как было показано в работе [9], без учета электронных корреляций в $3d$ -состояниях Co в $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ расчеты *ab initio* ошибочно дают для данного соединения металлическое состояние с большой плотностью электронных состояний на уровне Ферми. Для учета сильных электронных корреляций $3d$ -электронов Co была включена поправка U для параметров прямого кулоновского $U = 2$ эВ и обменного хундовского $J = 0.5$ эВ взаимодействий, данные величины близки к использованным ранее в работе [9], но дают большую по величине запрещенную щель из-за использования PBE-псевдопотенциалов. В расчетах моделировалось АФМ-упорядочение моментов ионов переходных металлов. Для ионов Co полученные в результате самосогласованных расчетов значения спиновой поляризации соответствуют магнитному моменту $1.0\mu_B$ на Co1 и $2.8\mu_B$ на Co2 в согласии с экспериментальными данными работы [18].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости для трех направлений поляризации света ϵ_a , ϵ_b и ϵ_c кристаллов $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ в области основного межзонного поглощения при $T = 300$ К приведены на рис. 1 и 2. Анизотропия оптических функций для каждого соединения проявилась как в разной интенсивности спектра межзонного поглощения, так и в смещении энергетического положения пиков. Спектральный профиль оптических функций $\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$ для обоих соединений для каждой поляризации подобен, несмотря на тот факт, что $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ имеет на один электрон меньше, чем $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Наиболее интенсивный спектр поглощения функции $\epsilon_2(E)$ наблюдается для поляризации света вдоль направления b и менее интенсивный — для поляризаций света вдоль направлений a и c . Кроме того, основной пик межзонного поглощения

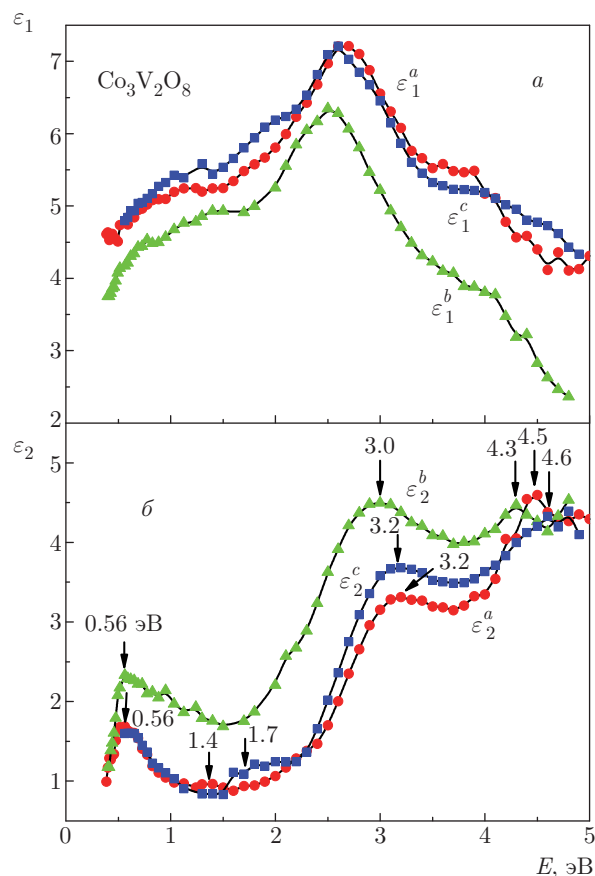


Рис. 1. Действительная $\epsilon_1(E)$ (а) и мнимая $\epsilon_2(E)$ (б) части комплексной диэлектрической проницаемости монокристалла $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ для направлений a , b , c при $T = 300$ К

функции ϵ_2^b показывает сдвиг в низкоэнергетическую область (красный сдвиг) примерно на 0.2 эВ для $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и примерно на 0.25 эВ для $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

Тонкая структура $\epsilon_2(E)$ в области спектра ниже края фундаментального поглощения $E < 2.5$ эВ в парамагнитном состоянии разрешена для обоих соединений. В $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ пики проявились при энергиях 0.56 эВ, 1.4 эВ и 1.7 эВ, в $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ — при энергиях 0.6 эВ, 1.7–1.8 эВ и 2.4 эВ. В соединении $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ в эксперименте на пропускание пленки толщиной 50 мкм были также обнаружены формально запрещенные $d-d$ -возбуждения при энергиях 0.9 эВ, 1.54 эВ, 1.68 эВ, которые авторы приписали переходам (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$), (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$) и (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$) [12].

На рис. 3 приведены спектры оптической проводимости кристаллов $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ для трех поляризаций света. Интенсивность спектров оптической проводимости для $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ выше и структуры при энергиях 1.7 эВ и 2.4 эВ отчетливо проявились в отличие от $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Как следует из графи-

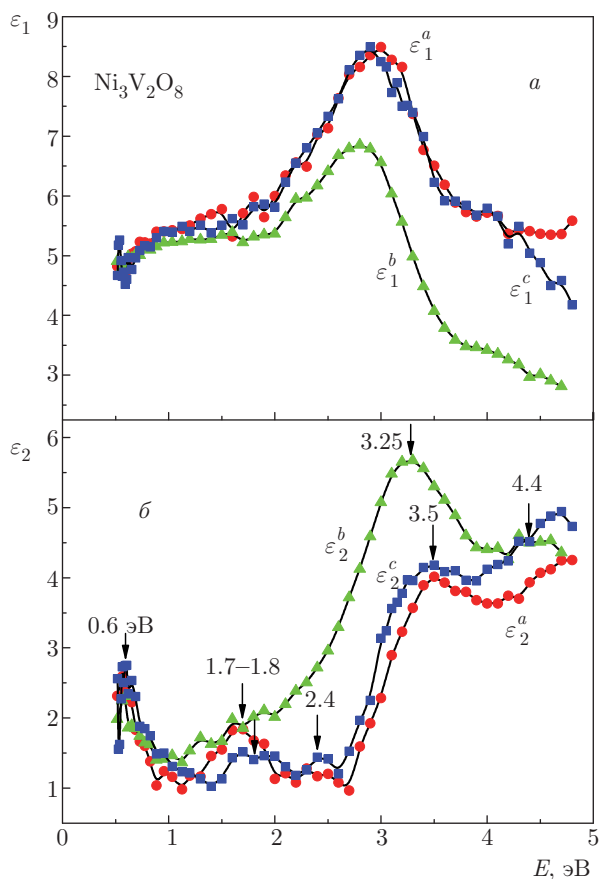


Рис. 2. Действительная $\varepsilon_1(E)$ (а) и мнимая $\varepsilon_2(E)$ (б) части комплексной диэлектрической проницаемости монокристалла $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ для направлений a, b, c при $T = 300$ К

ков, дисперсии функций $\sigma^a(E)$ и $\sigma^c(E)$ близки, что качественно согласуется с опубликованными в работах [8, 9] данными. Экстраполяция спада фундаментальной полосы межзонного поглощения $\sigma^a(E)$ и $\sigma^c(E)$ (или $\varepsilon_2(E)$) с уменьшением энергии позволила оценить оптическую щель для кристаллов $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ равную примерно 2.2 эВ и для $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ — около 2.5 эВ. Величина оптической щели $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, полученная в эксперименте на пропускание тонкой пленки, близка к нашей оценке [12].

При интерпретации особенностей межзонного поглощения примем во внимание теоретический расчет электронной зонной структуры и спектров компонент мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(E)$ соединений $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Плотности электронных состояний показаны на рис. 4, 5. В обоих соединениях в расчетах было получено изоляторное состояние с шириной щели около 1.5 эВ для $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и порядка 2.5 эВ для $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, что отражает тенденцию сдвига оптиче-

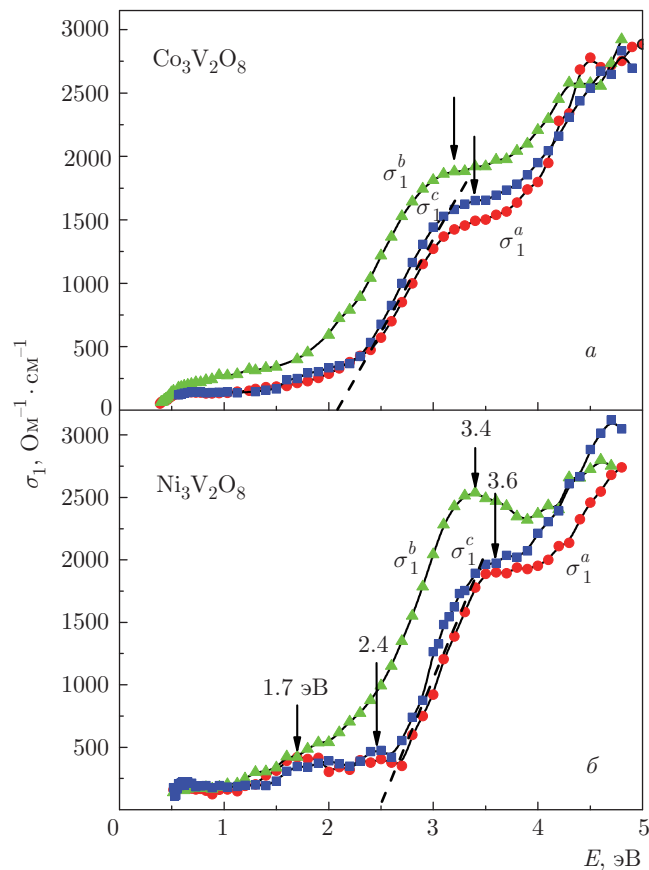


Рис. 3. Сравнение спектров действительной части оптической проводимости $\sigma_1(E)$ соединений $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (а) и $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (б) для направлений a, b, c при $T = 300$ К

ской щели двух соединений и близко к экспериментальной оценке оптической щели (2.2 эВ и 2.5 эВ). Проведенный расчет для $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ выполнен в приближении РВЕ, аналогично представленному в работе [12]. Данное приближение позволяет получить более широкую, чем в LDA [8], запрещенную щель без применения поправки U [12].

Сравнение экспериментальной и теоретической кривых $\varepsilon_2(E)$, представленных на рис. 6, позволяет качественно интерпретировать межзонное оптическое поглощение. Поглощение в высокоэнергетической области спектра $E > 2.0\text{--}2.5$ эВ формируется суперпозицией переходов с переносом заряда $O(2p) \rightarrow \text{Ni}(3d)$ и $O(2p) \rightarrow \text{V}(3d)$. Первая полоса поглощения может быть интерпретирована как комбинация переходов $O(2p) \rightarrow \text{Ni}(3d)$ и $O(2p) \rightarrow \text{V}(3d)$, а поглощение при более высоких энергиях — переходов $O(2p) \rightarrow \text{V}(3d)$. В таком случае можно предположить, что уменьшение интенсивности первой полосы при энергии около 3.6 эВ и смещение ее края в низкоэнергетическую область в $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ по сравне-

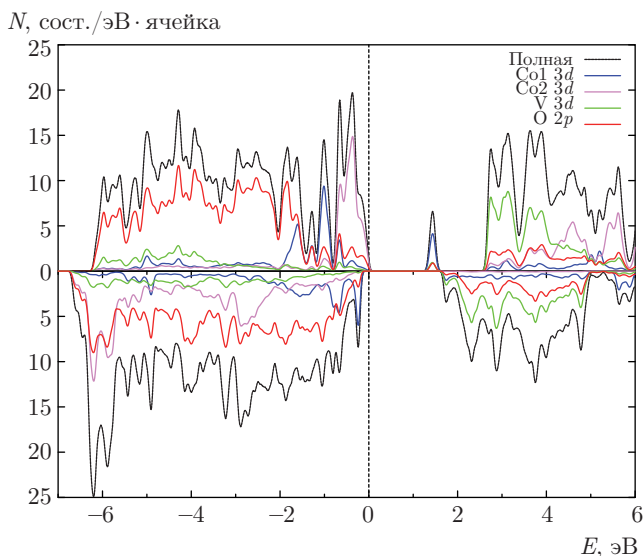


Рис. 4. (В цвете онлайн) Полные и парциальные плотности электронных состояний N соединения $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, полученные в теоретических расчетах электронной структуры в зависимости от энергии E . Уровень Ферми соответствует нулю по энергии E

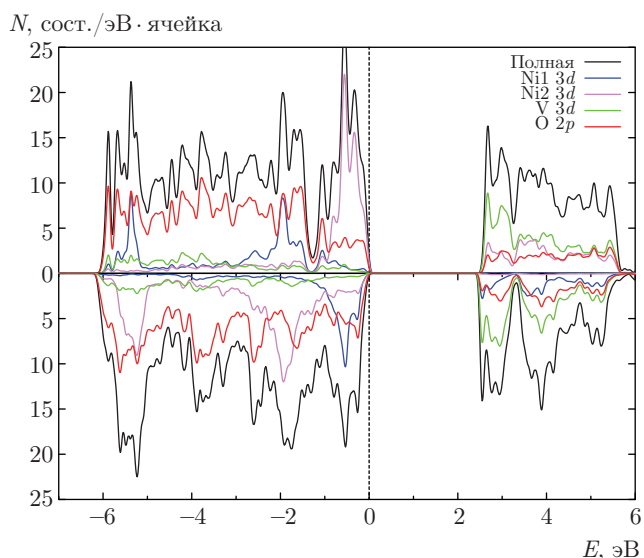


Рис. 5. (В цвете онлайн) Полные и парциальные плотности электронных состояний N соединения $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, полученные в теоретических расчетах электронной структуры в зависимости от энергии E . Уровень Ферми соответствует нулю по энергии E

нию с $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ могут быть связаны как с изменением энергетического положения $3d$ -зоны переходного металла, так и с положением $2p$ -зоны O. Состояния $3d$ -зоны кобальта, по-видимому, расположены ближе к уровню Ферми. Сохранение энергетическо-

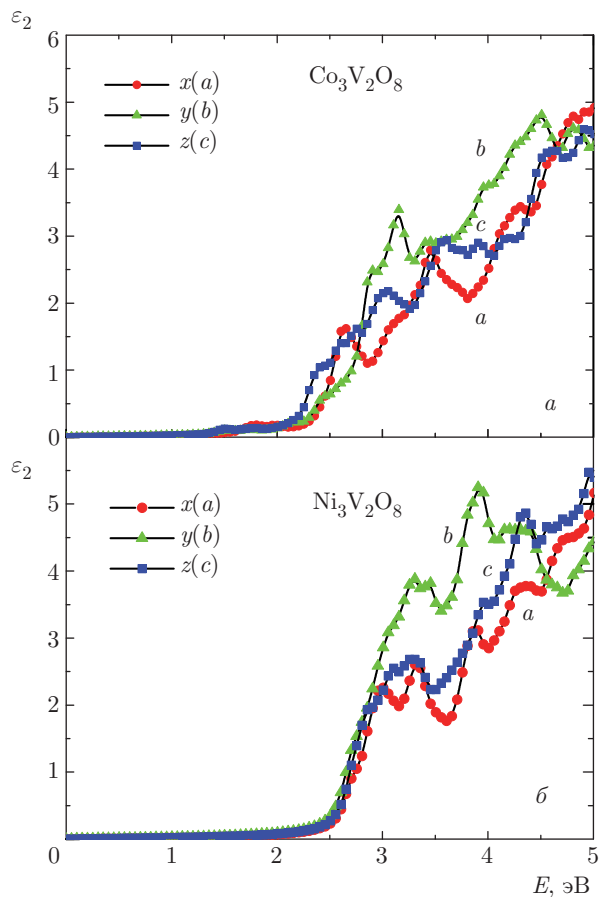


Рис. 6. Теоретические кривые мнимой части ϵ_2 комплексной диэлектрической проницаемости, вычисленные для соединений $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (а) и $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (б)

го положения полосы поглощения при энергии порядка 4.5 эВ и близкие значения ее интенсивности для трех поляризаций в двух соединениях позволяют приписать этот пик переходам $\text{O}(2p) \rightarrow \text{V}(3d)$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спектроскопической эллипсометрии в интервале спектра 0.5–5.0 эВ при $T = 300$ К изучена анизотропия действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости соединений $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ для трех принципиальных кристаллографических направлений. Наши результаты дают добавочное экспериментальное подтверждение для незначительной анизотропии оптического отклика для направлений a и c , обнаруженной ранее в работах [8, 9]. Дисперсия оптических спектров двух соединений подобна. Дополнительно мы изучили оптические свойства

в направлении b и показали, что спектры для направления b демонстрируют различие оптического отклика. Основное различие оптических спектров двух соединений состоит в красном сдвиге спектра $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ как целого примерно на 0.3 эВ для каждой поляризации по сравнению с соединением $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Экспериментальные результаты анализируются на основе теоретических расчетов электронной зонной структуры. В расчетах электронной структуры были получены антиферромагнитные изоляторные плотности состояний. Полученные в результате расчетов теоретические кривые мнимой ϵ_2 части комплексной диэлектрической проницаемости, вычисленные для соединений $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, также демонстрируют различие для направления b .

Оптические измерения выполнены в рамках государственного задания по теме «Электрон» № АААА-А18-118020190098-5, а также при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-52-48012), синтез образцов выполнен при поддержке БРФФИ-РФФИ (грант № Ф16Р-139), теоретические расчеты — РФФИ (проект № 14-22-00004).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис, УФН **137**, 415 (1982).
2. G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 087205 (2005).
3. C. D. Batista, J. E. Gubernatis, and W.-G. Yin, Phys. Rev. B **75**, 014423 (2007).
4. G. Lawes, M. Kenzelmann, and C. Broholm, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434205 (2008).
5. Y. Chen, J. W. Lynn, Q. Huang et al., Phys. Rev. B **74**, 014430 (2006).
6. E. E. Sauerbrei, R. Faggiani, and C. Calvo, Acta Cryst. B **29**, 2304 (1973).
7. R. Szymczak, M. Baran, R. Diduszko et al., Phys. Rev. B **73**, 094425 (2006).
8. R. C. Rai, J. Cao, S. Brown et al., Phys. Rev. B **74**, 235101 (2006).
9. R. C. Rai, J. Cao, L. I. Vergara et al., Phys. Rev. B **76**, 174414 (2007).
10. T. Yildirim, L. I. Vergara, J. Iniguez et al., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434214 (2008).
11. J. Laverock, B. Chen, R. H. Preston et al., Phys. Rev. B **87**, 125133 (2013).
12. P. Chen, B. S. Holinsworth, K. R. O'Neal et al., Phys. Rev. B **89**, 165120 (2014).
13. L. V. Nomerovannaya, A. A. Makhnev, and M. M. Kirillova, Thin Solid Films **234**, 531 (1993).
14. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).
15. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
16. R. O. Jones, Rev. Mod. Phys. **87**, 897 (2015).
17. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
18. N. R. Wilson, O. A. Petrenko, and L. C. Chapon, Phys. Rev. B **75**, 094432 (2007).