

## МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАРВИКИТА $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$

А. Д. Балаев<sup>a</sup>, О. А. Баюков<sup>a</sup>, А. Д. Васильев<sup>a</sup>, Д. А. Великанов<sup>a</sup>, Н. Б. Иванова<sup>b</sup>,  
Н. В. Казак<sup>a\*</sup>, С. Г. Овчинников<sup>a</sup>, М. Абд-Эльмигид<sup>c\*\*</sup>, В. В. Руденко<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт физики им. Л. В. Куренского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

<sup>b</sup> Красноярский государственный технический университет  
660074, Красноярск, Россия

<sup>c</sup> *II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln*  
50937, Köln, Germany

Поступила в редакцию 16 апреля 2003 г.

Проведены комплексные исследования структурных, магнитных и электрических свойств монокристалла  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ . Измерения эффекта Мессбауэра, проведенные при  $T = 300$  К, указывают на существование «локализованных» ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и «делокализованных» ( $\text{Fe}^{2.5+}$ ) состояний, распределенных по двум кристаллографически неэквивалентным позициям. Магнитные измерения показали, что исследуемый материал является ферримagnetиком *P*-типа ниже  $T = 130$  К. Обнаружена прыжковая проводимость сильно взаимодействующих электронов. Обсуждение результатов ведется в сравнении со свойствами исходного варвикита  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ . Дано качественное объяснение всей совокупности данных по электропроводности и намагниченности.

PACS: 72.80.Ga, 71.27.+a, 75.30.-m, 78.40.Fy

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Большая часть оксидов переходных металлов с химической формулой  $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{VO}_4$  кристаллизуется в орторомбическую структуру варвикита ( $\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{VO}_4$ ), которая представляет собой совокупность линейных, слабо взаимодействующих между собой полос, состоящих из двух внутренних и двух внешних цепочек, в которых октаэдрически окруженные двух- и трехвалентные атомы переходных металлов случайным образом занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции. В последнее время эти соединения привлекают к себе широкое внимание как материалы с нетривиальным сочетанием свойств, присущих в значительной степени разупорядоченным сильнокоррелированным электронным системам [1–6]. С теоретической точ-

ки зрения исследование гейзенберговских одномерных цепочек с целым и полуцелым спином позволяет оценить влияние беспорядка на спектр возбуждений, рассчитать термодинамические параметры и описать свойства основного состояния. С точки зрения эксперимента имеется возможность наблюдать целый ряд явлений, таких как температурные магнитные переходы, необычное поведение кривых намагничивания и теплоемкости, а также моттовский переход от делокализованного состояния к локализованному в электропроводности. Кроме того, возможности синтеза варвикитов с большинством переходных элементов открывают широкое поле для систематического исследования их физических свойств.

В настоящее время синтезирован ряд монометаллических ( $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  [4],  $\text{Mn}_2\text{VO}_4$  [6]) и, особенно, биметаллических оксидов ( $\text{M,M}'\text{VO}_4$ , где  $\text{M}$  и  $\text{M}'$  могут представлять собой элементы переходной группы ( $\text{FeMnVO}_4$  [7, 8],  $\text{ScMnVO}_4$  [2]), а также в каче-

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

\*\*M. Abd-Elmeguid

стве  $M$  может выступать и немагнитный щелочноземельный металл  $Mg$  или  $Ca$  [1].

Биметаллические оксобораты с немагнитным металлом в качестве  $M$  с точки зрения магнитного упорядочения представляют собой одномерные гейзенберговские антиферромагнитные цепочки с целым либо полуцелым спином и в данный момент являются в некоторой степени как теоретически, так и экспериментально исследованными авторами работ [9–11], причем в качестве соединения с полуцелым спином в этих работах выбрано соединение  $MgTiVO_4$ , а с целым спином —  $MgVVO_4$ . Выбор ванадия в качестве переходного металла обусловлен при этом большой протяженностью его  $3d$ -орбиталей, что обуславливает гейзенберговскую природу обменных взаимодействий. В результате проведенных исследований было показано, что поведение магнитной восприимчивости в широком интервале температур, а также кривые намагничивания в данных системах подчиняются степенному закону, являющемуся характерным для сильно разупорядоченных спиновых цепочек как в случае  $S = 1/2$ , так и в случае  $S = 1$ . Авторы работы [9] показали, что соединение  $MgVVO_4$  испытывает при  $T = 6$  К переход в состояние спинового стекла.

В данной работе мы представляем новое соединение  $Fe_{1.91}V_{0.09}VO_4$  с двумя магнитными  $3d$ -ионами. Описание его магнитных и электрических свойств проведено в сравнении со свойствами достаточно подробно исследованного в [4, 12–14] и других работах исходного варвикита  $Fe_2VO_4$ , наиболее яркими особенностями которого являются три вида испытываемых им переходов — структурный при  $T = 317$  К из моноклинной структуры в орторомбическую, сопровождаемый электронным переходом полупроводник–полупроводник, связанным с делокализацией носителей заряда, и магнитный при  $T = 155$  К из парамагнитного состояния в ферримагнитное  $P$ -типа.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы  $FeVVO_4$  были выращены по раствор-расплавной технологии в системе  $Fe_2O_3-V_2O_5-B_2O_3-(70 PbO+30 PbF_2 \text{ вес.}\%)$  с промежуточным охлаждением раствора-расплава от 900 до 780 °С. В работе [4] отмечаются трудности в выращивании кристаллов  $Fe_2VO_4$  из раствора-расплава, в связи с чем авторами был применен твердофазный синтез, позволивший получить лишь

поликристаллические образцы в совокупности с другими фазами, впоследствии удалявшимися путем магнитной очистки. Тем не менее нами были получены кристаллы  $FeVVO_4$ , которые имели правильную форму, гладкую поверхность и кристаллизовались в виде иголок длиной до 1.0 см и толщиной 0.10–0.15 мм.

Для определения количества входящих элементов был выполнен энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDAX ZAF Quantification), который показал, что относительное содержание железа в образце равно 95.42 ат.%, а содержание ванадия — 4.58 ат.%. Таким образом, формульная единица замещенного варвикита —  $Fe_{1.91}V_{0.09}VO_4$ .

Спектр рентгеновской дифракции был получен на установке D8ADVANCE. Сканирование по углу  $2\theta = 13.4 - 89.7^\circ$  для линии излучения  $K_\alpha$  на  $Cu$  с  $\lambda = 1.5406$  показало орторомбическую структуру ( $Pnam$ ) при комнатной температуре. Измеренные параметры решетки приведены в табл. 1 в сравнении с данными [15] для  $Fe_2VO_4$ . Объем элементарной ячейки  $Fe_{1.91}V_{0.09}VO_4$  равен  $274.82 \text{ \AA}^3$ , что практически совпадает с объемом ячейки  $Fe_2VO_4$  равным  $275.02 \text{ \AA}^3$ , однако, как видно из таблицы, при комнатной температуре кристаллическая структура  $Fe_{1.91}V_{0.09}VO_4$  является орторомбической, в то время как для  $Fe_2VO_4$  выражены моноклинные искажения.

Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности были выполнены на вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом. Измерения намагниченности в нулевом поле были получены на SQUID-магнитометре.

Мессбауэровские измерения были проведены с источником  $Co^{57}(Cr)$  на порошках монокристаллических образцов  $Fe_{1.91}V_{0.09}VO_4$  толщиной 5–10  $mg \cdot cm^{-1}$  по естественному содержанию железа при комнатной температуре.

Также были выполнены резистивные измерения на постоянном токе в диапазоне температур  $T = 90-430$  К по двухконтактной схеме. Для измерения высоких сопротивлений был использован тераомметр Е6-13А, позволяющий измерять сопротивления до  $10^{13}$  Ом. Контакты были выполнены с использованием индиевой пасты, их омичность проверена путем исследования вольт-амперных характеристик. Термопара медь–константан находилась непосредственно вблизи образца. Нагрев и охлаждение образца проводились со скоростью 1 К в минуту во избежание паразитного градиента температур.

Таблица 1

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$	3.1727	9.3831	9.2317	89.993	274.84
$\text{Fe}_2\text{VO}_4$	3.1688	9.3835	9.2503	90.22	275.02

### 3. ИЗМЕРЕНИЯ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Мессбауэровский спектр монокристалла  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  при комнатной температуре (рис. 1) представляет собой наложение нескольких квадрупольных дублетов. Разрешение линий спектра хуже, чем для незамещенного варвикита [4, 14], что может быть связано как с понижением температуры электронной делокализации  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ , так и с добавлением ванадия.

Функции распределения вероятности квадрупольного расщепления  $P(E_Q)$  для трех валентных состояний железа  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2.5+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  в спектре замещенного варвикита приведены на рис. 2. Эти функции носят качественный характер, поскольку в качестве подгоночных параметров использованы величины изомерных сдвигов, общие для каждого распределения. Видно, что катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  занимают две неэквивалентные по локальному окружению позиции I и II. Катионы  $\text{Fe}^{2.5+}$  имеют три сорта локальных окружений, различающихся по величине квадрупольного расщепления. Таким образом, наблюдаемый спектр  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  следует аппроксимировать семью квадрупольными

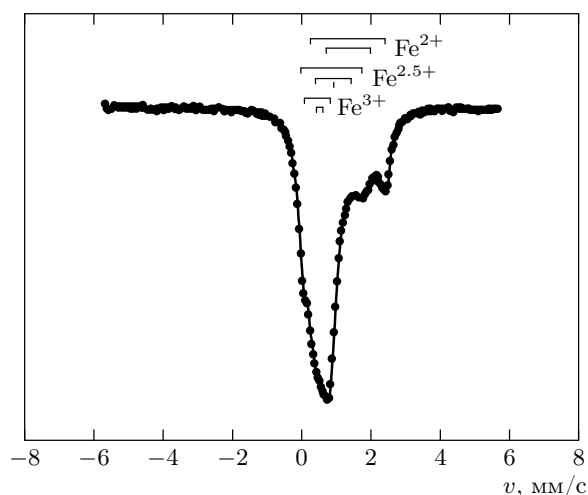


Рис. 1. Мессбауэровский спектр  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  при комнатной температуре

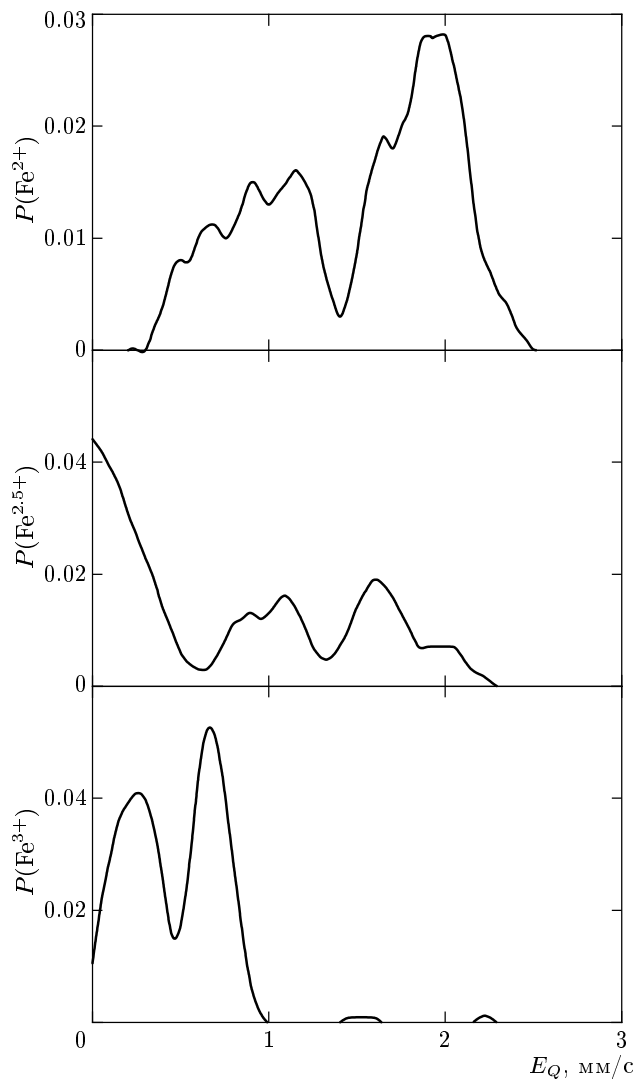


Рис. 2. Функция распределения вероятности квадрупольного расщепления в  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$

дублетами. Аналогичная модель использована авторами работы [14] при расшифровке спектра незамещенного варвикита  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ .

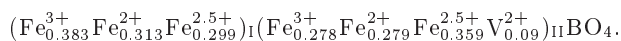
Параметры сверхтонкой структуры, полученные в результате подгонки модельного спектра к экспериментальному методом наименьших квадратов

Таблица 2

	$\delta(\alpha_{Fe})$ , мм/с	$\Delta E_Q$ , мм/с	$\Gamma$ , мм/с	$A$ , %
Fe <sup>3+</sup> (I)	0.378	0.192	0.350	20
Fe <sup>3+</sup> (II)	0.287	0.743	0.286	14.5
Fe <sup>2+</sup> (I)	1.196	1.236	0.576	16.4
Fe <sup>2+</sup> (II)	1.192	2.147	0.344	14.6
Fe <sup>2.5+</sup> (I)	0.76	—	0.504	15.6
Fe <sup>2.5+</sup> (IIa)	0.75	1.006	0.583	13.3
Fe <sup>2.5+</sup> (IIb)	0.702	1.736	0.304	5.5

в предположении лоренцевой формы линий, представлены в табл. 2. Изомерные сдвиги Fe<sup>2+</sup> (I, II) и Fe<sup>3+</sup> (I, II) типичны для «локализованных» состояний этих катионов, находящихся в высокоспиновом состоянии и октаэдрической координации кислорода. Изомерные сдвиги Fe<sup>2.5+</sup> (I, IIa, IIb) характерны для смешанной валентности катионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, возникающей в результате быстрого электронного обмена между этими ионами. Соотношение величин изомерных сдвигов говорит о том, что электронная плотность на ядрах железа в позиции II выше, чем в позиции I. В то же время величины квадрупольных расщеплений свидетельствуют о большей степени искажения координационного октаэдра в позиции II. Относительно высокая локальная симметрия в позиции I позволяет отнести наблюдаемый синглет Fe<sup>2.5+</sup> (I) к этой позиции, а два дублета Fe<sup>2.5+</sup> (IIa) и Fe<sup>2.5+</sup> (IIb) — к неэквивалентным состояниям в позиции II.

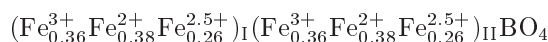
Распределение ионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>2.5+</sup>, Fe<sup>3+</sup> по кристаллографическим позициям I и II, полученное из мессбауэровского эксперимента, позволяет нам записать формулу замещенного варвикита в виде



Формульный дефицит катионов в позиции I (~ 0.005) мал по сравнению с содержанием ванадия в кристалле и может быть связан с ошибкой эксперимента. Таким образом, данные эксперимента свидетельствуют о том, что ванадий входит только в позицию II в структуре данного варвикита. С учетом условия электронейтральности формальная валентность ванадия равна 2+.

Из сравнения полученного катионного распреде-

ления в исследуемом кристалле с распределением в незамещенном варвиките [13, 14]



следует, что ванадий замещает ионы Fe<sup>2+</sup> в позиции II, при этом общее число катионов железа в кристалле, подверженных быстрому электронному обмену, возросло с 0.52 (Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>) до 0.66 (Fe<sub>1.91</sub>V<sub>0.09</sub>VO<sub>4</sub>) атомов на формульную единицу. Введение ванадия в кристалл изменяет соотношение числа «делокализованных» атомов в позициях I и II. Так, присутствие ванадия в подрешетке II увеличивает число «делокализованных» атомов в этой подрешетке с 0.26 (Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>) до 0.359 (Fe<sub>1.91</sub>V<sub>0.09</sub>VO<sub>4</sub>). Это увеличение значительно больше по сравнению с увеличением в позиции I (с 0.26 до 0.299 атомов на формульную единицу).

Возможно, ванадий провоцирует упорядочение разновалентных катионов в той подрешетке, в которую входит, подобно упорядочению в варвиките марганца [6], например, V–Fe<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup>–V–Fe<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup>. Вероятно, два неэквивалентных состояния Fe<sup>2.5+</sup> (IIa) и Fe<sup>2.5+</sup> (IIb) возникают вследствие такого процесса.

#### 4. НАМАГНИЧЕННОСТЬ

На рис. 3 приведена температурная зависимость намагниченности  $M(T)$  соединения Fe<sub>1.91</sub>V<sub>0.09</sub>VO<sub>4</sub>, измеренная в нулевом магнитном поле с помощью SQUID-магнитометра, а на рис. 4 — кривая  $M(T)$  для внешнего магнитного поля  $H = 1$  кЭ, измеренная вибрационным магнитометром. Внешнее магнитное поле  $H$  приложено параллельно иголке, вдоль оси  $a$  кристалла. Широкий максимум в намагниченности, наблюдаемый при  $T = 60$  К, характеризует  $P$ -тип ферримагнитного упорядочения, переход в парамагнитное состояние происходит при  $T = 130$  К. На кривой  $M(T)$  рис. 3 видна особенность вблизи  $T = 120$  К, ранее также наблюдавшаяся авторами работ [12–14] для Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>. Авторы работы [12] приписывают эту особенность переходу Вервея в примесной фазе магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Авторы работ [13, 14] указывают на существование серии переходов в интервале температур 45–130 К и объясняют эти особенности различными температурными зависимостями намагниченности двух подрешеток в незамещенном Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>. В нашем случае магнитные измерения и рентгеновская дифракция, проведенные на высококачественных монокристаллах, не показали присутствия примеси магнетита. Вероятно, особенность при  $T = 120$  К присуща самой ис-

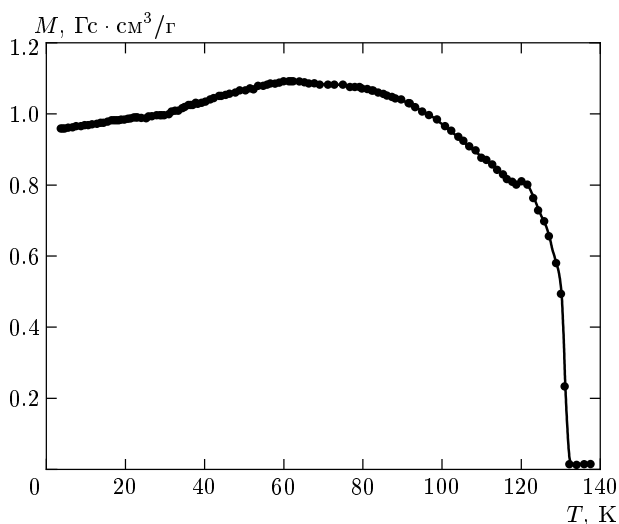


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  в нулевом поле

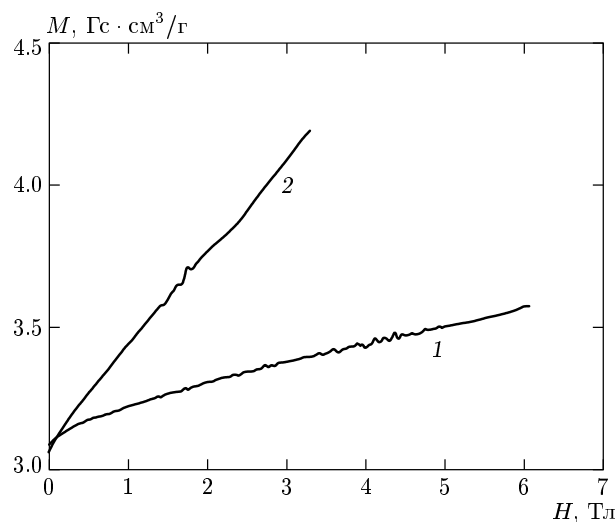


Рис. 5. Кривые намагничивания  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ :  $T = 4.2$  К (1),  $T = 100$  К (2)

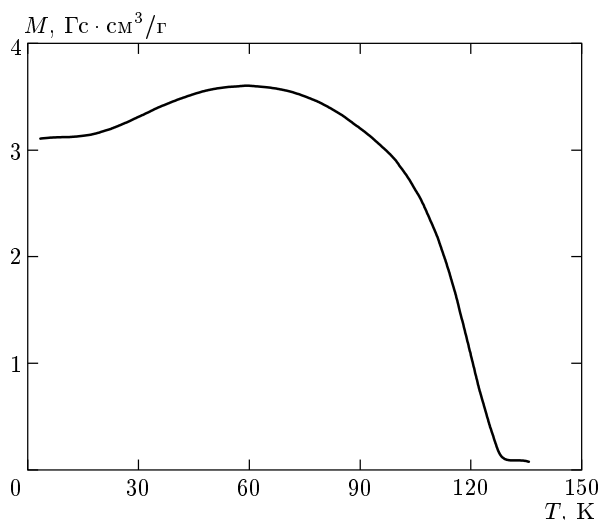


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  в магнитном поле  $H = 1$  кЭ

следуемой системе  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ , что, возможно, верно и для  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ .

Кривая  $M(T)$  на рис. 4, в свою очередь, имеет тот же характер, что и температурная зависимость намагниченности  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  [12], но, как можно заметить, присутствие ионов ванадия даже в сравнительно небольших количествах существенно понижает температуру магнитного перехода. Дальний магнитный порядок в  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  устанавливается при  $T = 130$  К, тогда как для  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  он имеет место при  $T = 155$  К. Тот же эффект ранее наблюда-

ся нами при исследовании серии твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{VO}_3$  [16].

Кривые намагничивания монокристалла  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  (рис. 5), полученные при температурах 4.2 К и 100 К, демонстрируют нескомпенсированный магнитный момент равный  $0.1\mu_B$  на формульную единицу. Эта величина больше полученного для  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  значения  $0.06\mu_B$  [4]. При  $H > 1$  Тл кривые  $M(H)$  представляют собой линейные зависимости без каких-либо особенностей, что соответствует повороту векторов намагниченности подрешеток к направлению внешнего магнитного поля.

Как видно на рис. 5, в области слабых полей обнаруживается ненулевая намагниченность образца, что, по-видимому, связано с наличием магнитной кристаллографической анизотропии.

## 5. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Температурная зависимость электросопротивления монокристаллов  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  в целом характерна для боратов  $3d$ -металлов, таких как  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ ,  $\text{VVO}_3$ ,  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{VO}_3$  [16], и характеризуется резким повышением сопротивления при низких температурах и диэлектризацией образца (рис. 6). Особенности поведения электронной системы этих материалов могут быть прослежены лишь на логарифмических зависимостях сопротивления от обратной температуры.

Известные законы изменения  $\rho(T)$  в большин-

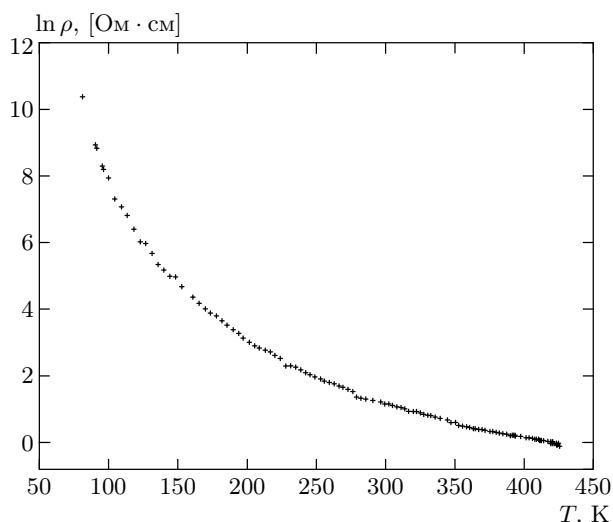


Рис. 6. Температурная зависимость логарифма удельного сопротивления

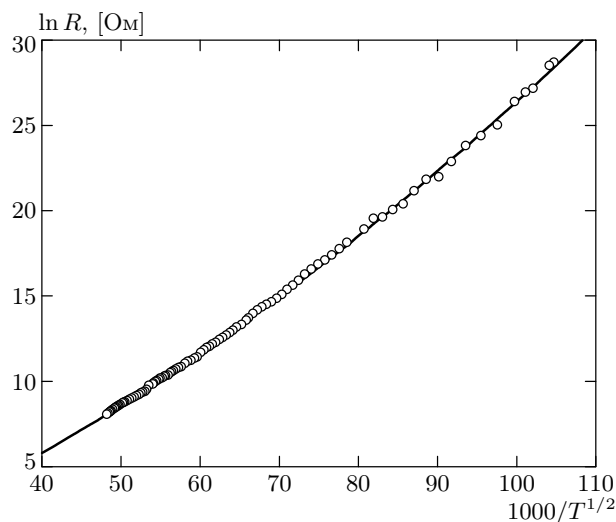


Рис. 7. Зависимость  $\ln R$  от обратной температуры  $T^{1/2}$

стве своем могут быть получены как частные случаи из общего выражения

$$\rho(T) = A_0 \exp(\Delta_n/T)^{1/n}, \quad n = 1, 2, 3, 4.$$

Для  $n = 1$  формула представляет проводимость простого активационного типа с энергией активации  $\Delta_1$ . Прыжковая проводимость невзаимодействующих локализованных электронов в разупорядоченных изоляторах и полупроводниках при низких температурах подчиняется закону Мотта ( $n = 4$ ). Такой тип проводимости был найден в твердых растворах серии  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{VO}_3$  и монокристалле  $\text{VVO}_3$  при температурах ниже комнатной. Значение  $n = 2$  указывает на кулоновское взаимодействие между локализованными электронами в трехмерной системе. Эфрос и Шкловский [17] показали, что вследствие такого взаимодействия одноэлектронная плотность состояний стремится к нулю вблизи уровня Ферми. При этом сопротивление зависит от температуры по закону  $\ln R \propto (\Delta_2/T)^{1/2}$ , где параметр  $\Delta_2$  дается выражением

$$\Delta_2 \sim e^2/\epsilon\zeta,$$

$e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная вещества,  $\zeta$  — линейный размер локализации.

Согласно работе [13], проводимость исходного варвикита  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  подчиняется простому активационному закону с энергией активации  $\Delta_n \approx 0.33$  эВ. Исследование электросопротивления нового монокристалла  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  показало нарушение линейной зависимости  $\ln \rho(T) \propto T^{-1}$ . Такое поведение

сопротивления можно приписать существованию различных конкурирующих механизмов проводимости. Обработка экспериментальных данных, проведенная по методу наименьших квадратов, дала следующую эмпирическую зависимость:

$$R(T) = A_1 \exp(\Delta_1/T) + A_2 \exp(\Delta_2/T)^{1/2},$$

где множители  $A_1$  и  $A_2$  слабо зависят от температуры. Первый член описывает активационный характер проводимости, второй связан с прыжками сильно коррелированных электронов (рис. 7). Величина энергии активации равна  $0.15 \pm 0.01$  эВ. Энергия кулоновского взаимодействия  $\Delta_2$  оказалась равной  $4.92 \pm 0.009$  эВ и является характерной величиной для оксидных соединений.

Теоретическое исследование электронной структуры природного варвикита  $\text{MgTiVO}_4$  было проведено в работах [18, 19]. Авторы показали, что для правильного описания электронных свойств системы необходимо учитывать электронные корреляции на узлах  $3d$ -металлов. Согласно этим расчетам, уровень Ферми  $E_F$  расположен внутри  $d$ -зоны переходного металла и допирование такого типа соединений может вызвать смещение  $E_F$  в область энергетической щели.

Изучая электрические свойства незамещенного соединения  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ , авторы работы [20] предположили, что зарядовое упорядочение в этом кристалле также является следствием кулоновского отталкивания. Широкий, слабо выраженный переход полупроводник–полупроводник при  $T = 317$  К, без

заметного изменения энергии активации, имеющий место в  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  [4], не проявился в замещенном соединении  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ . Однако необходимо отметить, что в работе [4] измерения были выполнены на поликристаллических образцах, следовательно, нельзя не учитывать влияния межзеренных границ.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Очевидно, новое соединение  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  имеет магнитные и электронные свойства, отличные от свойств  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ , хотя нельзя утверждать, что они изменяются коренным образом. Экспериментальные данные позволяют выделить некоторые общие особенности в свойствах исходного соединения  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  и нового варвикита  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ :

— орторомбическая структура при высоких температурах;

— существование двух неэквивалентных кристаллографических положений;

— ферромагнитное упорядочение  $P$ -типа.

Согласно результатам нейтронной дифракции, проведенной на незамещенном  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$ , структура этого варвикита представляет собой совокупность линейных, слабо взаимодействующих между собой полос, каждая из которых состоит из двух внутренних и двух внешних цепочек (рис. 8). Октаэдры  $(M, M')\text{O}_6$ , имеющие общую грань, создают бесконечные цепочки параллельные короткой кристаллографической оси  $a$ . Полосы связываются через общую вершину и тригональные  $\text{VO}_3$ -группы. Взаимодействие между катионами, принадлежащими к октаэдрам одной и той же полосы, осуществляется через два атома кислорода, находящихся в вершинах общей грани. В этом случае угол  $M\text{--O--}M'$  приблизительно равен  $90^\circ$  и внутри полосы возникает кос-

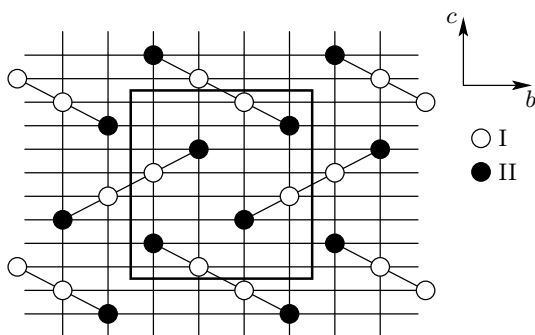


Рис. 8. Структура  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  в плоскости (100); I и II — неэквивалентные кристаллографические позиции катионов

венный  $90^\circ$ -градусный обмен. Взаимодействие между катионами, принадлежащими ближайшим полосам, осуществляется через один атом кислорода, находящийся в общей вершине октаэдров.

Можно предположить, что при замещении части ионов железа на ванадий в исследуемом кристалле  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$  магнитная  $3D$ -структура сохраняется и также представляет собой совокупность подструктур в виде полос. Введение ванадия приводит к увеличению магнитного момента насыщения, что может быть связано с уменьшением абсолютного значения намагниченности подрешетки II.

Исследование показало, что добавление ванадия вызывает изменение электрических свойств системы. Чтобы понять причину таких изменений, необходимо сравнить электронные структуры  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  и  $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ . Для этих соединений характерны сильные электронные корреляции в узких  $d$ -зонах, формирующие как локализованные магнитные моменты, так и диэлектрическое основное состояние. Наличие сильных электронных корреляций не позволяет надежно рассчитать зонную структуру традиционными одноэлектронными методами зонной теории в приближении локального функционала плотности. Расчет зонной структуры родственного бората  $\text{FeVO}_3$  был выполнен с использованием метода локального спинового функционала плотности [21] и в обобщенном градиентном приближении, учитывающем нелокальные поправки к локальному функционалу плотности [22]. К сожалению, в работе [22], где обсуждается изменение параметров решетки и магнитного состояния под давлением, не приведены сами зонная структура и плотность одноэлектронных состояний  $N(E)$ . Поэтому мы будем в основном опираться на результаты работы [21], где приведены парциальные вклады в плотность одноэлектронных состояний от различных орбиталей  $V_{2s,2p}$ ,  $O_{2s,2p}$  и  $\text{Fe}_{3d}$ . Согласно этому расчету дно пустой зоны проводимости (C) и потолок валентной зоны (V) формируются гибридными  $s$ -,  $p$ -состояниями V и O. Вблизи потолка валентной зоны находится узкая  $d$ -зона Fe. В одноэлектронном расчете уровень Ферми находится внутри  $d$ -зоны и кристалл приобретает металлические свойства. Учет сильных электронных корреляций ведет к модификации расчетов локального спинового функционала плотности [21], и основной эффект заключается в расщеплении  $d$ -зоны на нижнюю заполненную (ЛНВ) и верхнюю пустую (УНВ) подзоны, разделенные большой щелью порядка  $U$ , где  $U$  — внутриатомный кулоновский матричный элемент. Типичное значение  $U$  для  $3d$ -металлов составляет примерно 5 эВ.

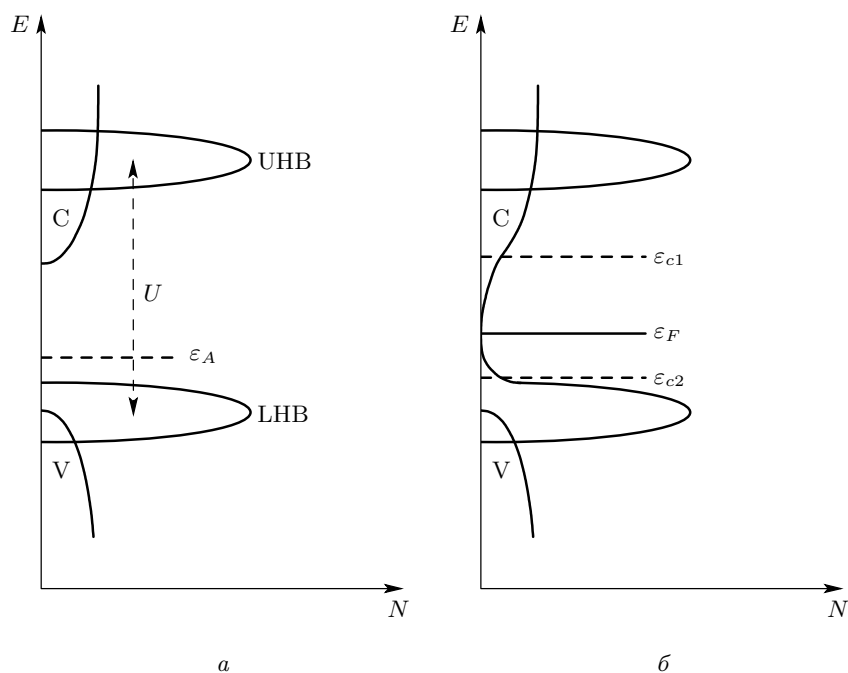


Рис. 9. Схема плотности состояний Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> (а) и Fe<sub>1.91</sub>V<sub>0.09</sub>VO<sub>4</sub> (б)

Предлагаемая нами модель зонной структуры для исходного кристалла Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> приведена на рис. 9а. Штриховыми линиями выше ЛНВ показан примесный акцепторный уровень, обуславливающий активационную проводимость с энергией активации  $E_a$ . При этом носителями будут электроны из ЛНВ.

Замещение части ионов железа на ванадий приводит к увеличению степени беспорядка в кристалле, вследствие чего появляется псевдощель с порогом подвижности  $\varepsilon_{c1}$  для зоны проводимости и  $\varepsilon_{c2}$  на потолке валентной зоны. Уровень Ферми попадает в область локализованных состояний (рис. 9б). Вследствие кулоновских взаимодействий плотность состояний на уровне Ферми  $N(\varepsilon_F)$  обращается в нуль [17]. В случае одноэлектронных состояний проводимость определялась бы обычным моттовским законом:  $\ln \sigma(T) \propto (\Delta_4/T)^{1/4}$ , характеризующим термически активированные прыжки переменной длины. Поскольку носителями на потолке валентной зоны являются сильно коррелированные электроны, неудивительно, что для Fe<sub>1.91</sub>V<sub>0.09</sub>VO<sub>4</sub> проводимость ближе к закону Эфроса–Шкловского:  $\ln \sigma(T) \propto (\Delta_2/T)^{1/2}$ . Согласно [17]  $\Delta_2 \sim e^2/\varepsilon\zeta$ , где  $\zeta$  — длина локализации электрона. В нашем случае локализация 3d-электронов обусловлена внутриатомными сильными электронными корреляциями

и естественно положить  $\zeta \sim a_B$ , где  $a_B$  — боровский радиус, тогда  $\Delta_2 \sim U$ .

Экспериментальные результаты показали сосуществование двух различных механизмов проводимости: прыжкового и активационного с энергией активации  $\Delta_1$ . Этот факт указывает на то, что наряду с локализованными электронами в системе присутствуют зонные носители.

В заключение отметим, что полученные монокристаллы Fe<sub>1.91</sub>V<sub>0.09</sub>VO<sub>4</sub>, в отличие от исходного Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>, не претерпевают структурного перехода. Добавление ванадия заметно понижает температуру магнитного упорядочения, изменяет тип проводимости и распределение катионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2.5+</sup> по кристаллографически неэквивалентным позициям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16286) и ФПЦ «Интеграция» (грант № Б0017).

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino et al., Phys. Rev. B **50**, 16754 (1994).
2. R. B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino et al., Phys. Rev. B **56**, 1, 292 (1997).



3. R. Norrestam, *Z. Kristallogr.* **189**, 1 (1989).
4. J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodriguez-Martinez et al., *J. Mater. Chem.* **9**, 205 (1999).
5. M. A. Continentino, B. Boechat, R. B. Guimarães et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **226-230**, 427 (2001).
6. R. Norrestam, M. Kritikos, and A. Sjoerdin, *J. Sol. St. Chem.* **114**, 311 (1995).
7. M. J. Buerger and V. Venkatakrisnan, *Mater. Res. Bull.* **7**, 1201 (1972).
8. K. Bluhm and A. Utzolino, *Z. Naturforsch. B* **50**, 1450 (1995).
9. M. A. Continentino, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães et al., *Phil. Mag. B* **73**, 4, 601 (1996).
10. B. Boechat, A. Saguia, and M. A. Continentino, *Sol. St. Comm.* **98**, 5, 411 (1996).
11. A. Saguia, B. Boechat, and M. A. Continentino, *J. Magn. Magn. Mat.* **230**, 1300 (2001).
12. M. A. Continentino, A. M. Pedreira, R. B. Guimarães et al., *Phys. Rev. B* **64**, 014406-1 (2001).
13. A. P. Douvalis, V. Papaefthymiou, A. Mookarika et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 177 (2000).
14. A. P. Douvalis, V. Papaefthymiou, A. Mookarika et al., *Hyperfine Interactions* **126**, 319 (2000).
15. J. P. Attfield, J. F. Clarke, and D. A. Perkins, *Physica B* **180**, 581 (1992).
16. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев и др., *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).
17. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *J. Phys. C* **8**, L49 (1975).
18. M. Matos, R. Hoffmann, A. Latge et al., *Chem. Mater.* **8**, 2324 (1996).
19. D. C. Marcucci, A. Latge, E. V. Anda et al., *Phys. Rev. B* **56**, 3672 (1997).
20. J. P. Attfield, A. M. Bell, L. M. Rodriguez-Martinez et al., *Nature* **396**, 655 (1998).
21. A. V. Postnikov, St. Bartkowski, M. Neumann et al., *Phys. Rev. B* **50**, 14849 (1994).
22. K. Parlinski, *Eur. Phys. J. B* **27**, 283 (2002).