

МЕХАНИЗМ ПОДАВЛЕНИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В БОРАТЕ ЖЕЛЕЗА FeVO_3 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А. Г. Гаврилюк^{a,b}, И. А. Троян^b, С. Г. Овчинников^c,

И. С. Любутин^{a*}, В. А. Саркисян^a

^a Институт кристаллографии Российской академии наук
119333, Москва, Россия

^b Институт физики высоких давлений Российской академии наук
142092, Троицк, Московская обл., Россия

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

Поступила в редакцию 9 декабря 2003 г.

Экспериментально и теоретически исследованы оптические спектры поглощения в борате железа FeVO_3 при высоких давлениях. В приближении обобщенного метода сильной связи предложен механизм подавления сильных электронных корреляций, который приводит к наблюдаемым в эксперименте магнитным, электронным и структурным фазовым переходам. С учетом особенностей кристаллической структуры FeVO_3 и сильной s - p -гибридизации бора и кислорода установлено, что при изменении межионных расстояний с ростом давления решающую роль при электронных переходах играет параметр кристаллического поля, тогда как эффект уширения d -зоны пренебрежимо мал. Рассчитаны параметры теории и их зависимость от давления.

PACS: 71.27.+a, 61.50.Ks, 71.30.+h, 81.40.Tv

1. ВВЕДЕНИЕ

Недавно в борате железа FeVO_3 экспериментально обнаружен ряд фазовых переходов, индуцированных высоким давлением [1–4]. Установлено, что при давлении примерно равном 47 ГПа происходит переход типа магнетик–немагнетик с коллапсом локализованного магнитного момента [1, 2]. При этом же давлении происходит электронный переход типа диэлектрик–полупроводник [3], а при давлении приблизительно 53 ГПа наблюдается кристаллографический структурный переход с сохранением симметрии $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}c$ и со скачком объема элементарной ячейки примерно на 9% [4]. Модель электронной структуры FeVO_3 и ее изменений при высоких давлениях была предложена в [5] в рамках обобщенного метода сильной связи для систем с сильными элект-

ронными корреляциями. В настоящее время остается неясным ряд эффектов, наблюдавшихся экспериментально, и ряд принципиальных вопросов по физической картине фазовых превращений. Среди них и причина магнитного коллапса, и тот факт, что переход электронной системы происходит не в металлическое состояние, а в полупроводниковое. Кроме того, магнитный и электронный переходы происходят при одном и том же давлении, а структурный переход при другом.

В настоящей работе экспериментально исследованы оптические спектры поглощения в монокристаллах FeVO_3 в диапазоне давлений до 82 ГПа. Теоретически изучены зависимости оптических спектров поглощения и электронной структуры от давления как в фазе низкого, так и в фазе высокого давления. Теория использует обобщенный метод сильной связи для многозонной p - d -модели [5] и сочетает идеи квазичастиц теории ферми-жидкости Ландау

*E-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

с идеями Хаббарда о преобладающей роли внутри-узельных кулоновских взаимодействий для систем с сильными электронными корреляциями. На основе экспериментальных данных рассчитаны параметры теории, удовлетворяющие эксперименту. Теория качественно объясняет многие эффекты, наблюдавшиеся экспериментально в кристаллах FeVO_3 , в частности, причину перехода в полупроводниковое, а не в металлическое состояние, и предсказывает переход в металлическое состояние при дальнейшем росте давления.

2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оптически прозрачные монокристаллы FeVO_3 высокого качества были выращены методом из раствора в расплаве и имели светло-зеленый цвет. Оптические спектры поглощения снимались в диапазоне давлений до 82 ГПа при комнатной температуре в камере с алмазными наковальнями. Использовались алмазные наковальни диаметром около 400 мкм. Отверстие в центре рениевой гаскеты имело диаметр около 120 мкм. Для измерений из массивного монокристалла FeVO_3 выкалывались пластины размером примерно 50×50 мкм² разной толщины (примерно от 2 до 15 мкм), плоскость пластин совпадала с базисной плоскостью (111). При оптических измерениях в камере высокого давления пучок света был направлен перпендикулярно базисной плоскости кристалла. Диаметр светового пятна на образце составлял около 20 мкм. Средой для передачи давления служила полиэтилсилаксановая жидкость (ПЭС-5), обеспечивающая квазигидростатические условия сжатия. После снятия давления монокристалл остается неразрушенным. Исследования спектров поглощения при высоком давлении проводились на оптической установке, работающей в видимом и ближнем ИК-диапазонах (от 0.3 до 5 мкм). Более детально методика эксперимента описана в [3]. Спектр поглощения вычислялся по стандартной методике по формуле

$$I = I_0 \exp(-\alpha d),$$

где I_0 — интенсивность опорного сигнала вне образца, d — толщина образца, α — коэффициент оптического поглощения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПОЛОС ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

На рис. 1а показана эволюция оптических спектров поглощения в кристалле FeVO_3 с увеличением давления P при комнатной температуре. Толщина образца в этих измерениях порядка 2–3 мкм. С ростом давления до 46 ГПа энергия края оптического поглощения немного увеличивается, однако при $P \approx 46$ ГПа его значение резко падает примерно от 3 эВ до 0.8 эВ и затем остается практически неизменным при дальнейшем повышении давления до 82 ГПа (см. рис. 2). Скачок оптической щели при 46 ГПа коррелирует с ранее обнаруженным при этом давлении коллапсом магнитного момента [1, 2].

При увеличении толщины образца до 10–15 мкм более четко видна также эволюция полос поглощения, обусловленных различными процессами возбуждения электронной системы (см. рис. 1б). Положения максимумов полос поглощения обозначены латинскими буквами A , B и C , их энергии при нулевом давлении равны соответственно 1.395 ± 0.006 эВ, 2.029 ± 0.022 эВ и 2.803 ± 0.005 эВ. На рис. 1 для сравнения приведен спектр поглощения в FeVO_3 при температуре 83 К из работы [6]. Согласно нашему эксперименту с ростом давления полоса C расщепляется на две полосы: C и $C1$.

Полоса C имеет форму узкого пика (см. рис. 1а), положение которого можно определить намного точнее, чем положения всех остальных полос поглощения. Энергия полосы C слабо меняется с давлением по квадратичному закону с максимумом в области 25 ГПа.

Барические зависимости энергий различных полос поглощения приведены на рис. 2 вместе с барической зависимостью края оптического поглощения. Параметры соответствующих электронных переходов приведены в таблице. Величины параметров и их ошибок вычислены по экспериментальным точкам в результате линейной аппроксимации. Для полос A и C аппроксимация осуществлялась по члену второй степени.

4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА FeVO_3 В МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ МОДЕЛИ И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ

В отсутствие внешнего давления спектр поглощения FeVO_3 характеризуется тремя основными полосами A , B и C , лежащими внутри запрещенной зоны примерно до 2.9 эВ. Традиционная интерпре-

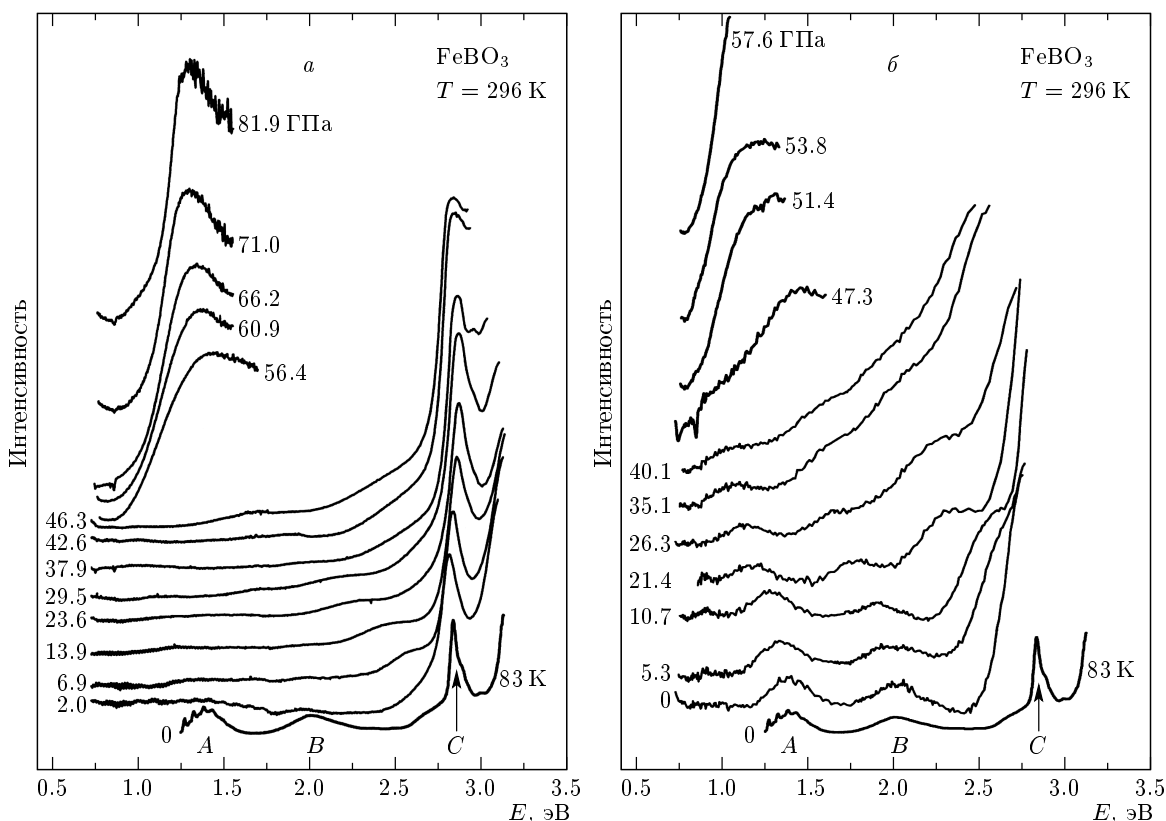


Рис. 1. Спектры оптического поглощения в монокристалле FeBO₃, измеренные при различных давлениях для образцов различной толщины при комнатной температуре: *a* — эволюции спектров поглощения тонкого образца, *б* — эволюция полос поглощения *A*, *B* и *C1* в спектрах поглощения «толстого» образца

Энергии оптических переходов при нулевом давлении E_0 и их барические производные при высоких давлениях в кристалле FeBO₃ при комнатной температуре. Последний столбец показывает теоретические значения dE/dP (см. разд. 5)

Переход	E_0 , эВ	dE/dP , эВ/ГПа	d^2E/dP^2 , [эВ/(ГПа)] ²	dE/dP_{theor} , эВ/ГПа
<i>A</i>	1.395 ± 0.006	-0.0115 ± 0.0007	$(5.69 \pm 1.56) \cdot 10^{-5}$	-0.0156
<i>B</i>	2.029 ± 0.022	-0.0125 ± 0.0009	—	-0.0158
<i>C</i>	2.803 ± 0.005	$+0.0051 \pm 0.0006$	$(-1.02 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	0
<i>C1</i>	2.749 ± 0.017	-0.0199 ± 0.0006	—	-0.0174

тация этих полос связана с экситонными переходами внутри d^5 -конфигурации [7–10]:

$$\begin{aligned}
 \omega_A &= E(^4T_1) - E(^6A_1), \\
 \omega_B &= E(^4T_2) - E(^6A_1), \\
 \omega_C &= E(^4A_1) - E(^6A_1).
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Однако температурные зависимости энергий линий *A*, *B* и *C* сильно различаются, также различны и

спектры кругового и линейного дихроизма [11, 12], что ставит под сомнение достаточность подобной интерпретации. В частности, интенсивность пика *C* намного выше, чем пиков *A* и *B*, что наводит на мысль о существовании еще одного оптически разрешенного перехода в окрестности ω_C . Таким переходом могло бы быть возбуждение с переносом заряда $p^6d^5 \rightarrow p^5d^6$. Как $d-d$ -возбуждения из основного в

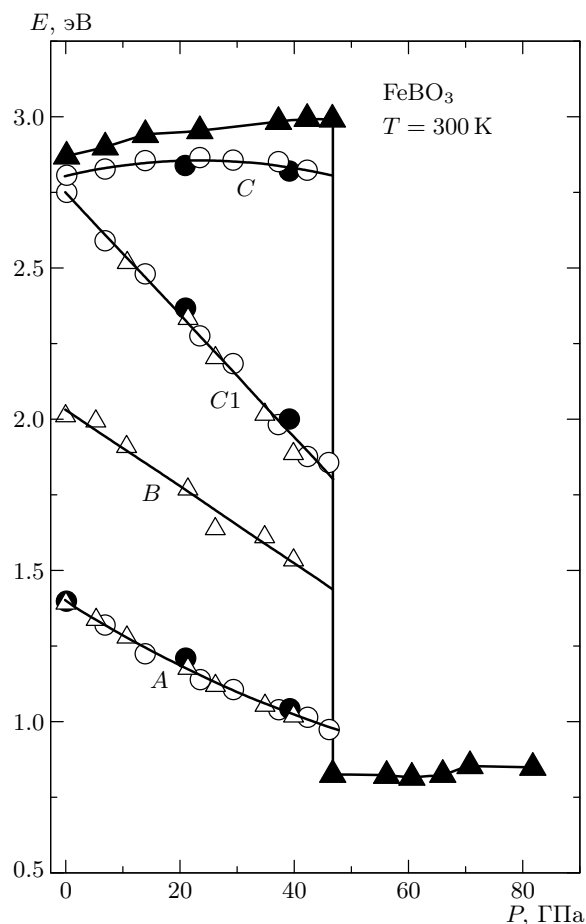


Рис. 2. Барические зависимости края оптического поглощения и полос поглощения A , B , C и $C1$ для монокристалла FeVO_3 , полученные в нескольких сериях измерений (разные символы соответствуют образцам разной толщины)

верхние термы d^5 , так и переходы $d^5 \rightarrow d^6$ формируются в многоэлектронных d^n -конфигурациях с участием сильных электронных корреляций. Одноэлектронные методы зонной теории не позволяют адекватно учесть эти эффекты. Недавно была предложена многоэлектронная модель электронной структуры FeVO_3 с учетом сильных электронных корреляций [5], в рамках которой спектр поглощения наряду с экситонами характеризуется дополнительными возбуждениями с переносом заряда [6]. Модель подробно изложена в работе [6], однако влияние давления там не обсуждалось. Поэтому для удобства читателя мы приведем ниже основные черты модели и рассмотрим, как изменяется электронная структура под давлением.

Модель основана на одноэлектронных зонных расчетах электронной структуры FeVO_3 из первых

принципов методом функционала плотности в приближении локальной спиновой плотности [13] и расчетах молекулярных орбиталей кластера FeB_6O_6 [14]. Оба расчета выявили очень сильную s - p -гибридизацию внутри VO_3 -группы. Потолок заполненной валентной зоны ε_v формируется в основном за счет s - и p -состояний кислорода, тогда как дно пустой зоны проводимости ε_c формируется в основном за счет s - и p -состояний бора. Щель $E_{g0} = \varepsilon_c - \varepsilon_v$ оценена равной 2.5 эВ в расчете [13], что близко к оптическому краю поглощения 2.9 эВ [9]. В зонном расчете d -зона лежит вблизи потолка валентной зоны и частично заполнена, т. е. имеет место металлическое состояние. Этот дефект зонной теории обусловлен недостаточным учетом сильных электронных корреляций.

Существующие методы из первых принципов не позволяют адекватно учесть эффекты сильных электронных корреляций, поэтому для расчета d -зон мы воспользуемся обобщенным методом сильной связи [15], в котором добавление электрона связано с возбуждением $d^5 \rightarrow d^4$. При этом энергии термов d^4 , d^5 , d^6 вычисляются с учетом сильных внутриатомных кулоновских взаимодействий и выражаются через параметры Рака A , B , C и кристаллическое поле Δ , определяемое как разность энергий d -уровней t_{2g} и e_g в кубическом окружении. Энергии нижних термов (которые при нормальном давлении соответствуют высокоспиновым состояниям) равны

$$\begin{aligned}
 E_0(d^4) &\equiv E(^5E, d^4) = \\
 &= 4\varepsilon_d + 6A_4 - 21B_4 - 0.6\Delta_4, \\
 E_0(d^5) &\equiv E(^6A_1, d^5) = \\
 &= 5\varepsilon_d + 10A_5 - 35B_5, \\
 E_0(d^6) &\equiv E(^5T_2, d^6) = \\
 &= 6\varepsilon_d + 15A_6 - 21B_6 - 0.4\Delta_6.
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Здесь ε_d — энергия d -электрона в одноэлектронном приближении в атоме. Вообще говоря, разным n соответствуют свои параметры Рака, и различие между ними составляет величину порядка 10%. Мы стремимся в первую очередь понять качественно природу изменений спектров и электронной структуры в зависимости от давления, и при таком подходе различием между параметрами Рака можно пренебречь. Энергия добавления электрона (аналог верхней хаббардовской зоны) равна

$$\Omega_c = E_0(d^6) - E_0(d^5) = \varepsilon_d + 5A + 14B - 0.4\Delta, \tag{3}$$

и энергию уничтожения электрона (рождения дырки) найдем как

$$\Omega_v = E_0(d^5) - E_0(d^4) = \varepsilon_d + 4A - 14B + 0.6\Delta. \tag{4}$$

Щель Мотта–Хаббарда $\Omega_c - \Omega_v \equiv U_{eff} = \mathbf{A} + 28\mathbf{B} - \Delta$ имеет смысл эффективного кулоновского параметра, определяющего величину сильных электронных корреляций.

Параметрами теории являются \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} , Δ , $(\varepsilon_d - \varepsilon_v)$. Параметры $\mathbf{B} = 0.084$ эВ, $\mathbf{C} = 0.39$ эВ, $\Delta = 1.57$ эВ определены с помощью диаграммы Танабе–Сугано [16] из оптических спектров поглощения [6, 7]. Как видно на рис. 3, при таких параметрах энергии экситонных переходов (соответствующие пикам A , B и C в экспериментальном спектре) равны: $\omega_A = 1.39$ эВ, $\omega_B = 2.03$ эВ, $\omega_C = 2.80$ эВ. Параметр Рака \mathbf{A} найден в [6] из условия совпадения энергии возбуждения с переносом заряда $\Omega_c - \varepsilon_v = \omega_C$ с пиком C , а параметр $(\varepsilon_d - \varepsilon_v)$ из совпадения энергии $\Omega_v - \varepsilon_v$ с d -пиком в рентгеновском спектре [13], $\Omega_v - \varepsilon_v = -1.4$ эВ. Из этих двух условий следует $\mathbf{A} = 3.42$ эВ и $(\varepsilon_d - \varepsilon_v) = -14.84$ эВ. В дальнейшем мы полагаем начало отсчета одночастичных энергий от потолка валентной зоны кислородных состояний, считая $\varepsilon_v = 0$, так что $\varepsilon_d = -14.84$ эВ.

Таким образом, при нормальном давлении $U_{eff} = 4.2$ эВ и электронная структура FeVO_3 характерна для диэлектрика с переносом заряда (см. рис. 4 для $P < P_{cr}$).

Еще одним параметром теории является параметр межатомного перескока t , определяющий полуширину d -зоны $W = zt$ ($z = 6$ — число ближайших соседей), и интеграл обменного Fe–Fe-взаимодействия $J = 2t^2/U_{eff}$. Последний определяет температуру Нееля: в приближении среднего поля $T_N = zJS(S + 1)/3$. Отсюда из экспериментального значения $T_N = 348$ К для $S = 5/2$ находим $t(P = 0) \equiv t_0 = 0.076$ эВ. Межатомные d - d -перескоки размывают δ -образные вклады в плотность состояний на рис. 4 от атомоподобных состояний (3) и (4) в узкие d -зоны.

Рассмотрим теперь, как меняется электронная структура FeVO_3 в зависимости от давления. Внутриатомные параметры Рака \mathbf{A} , \mathbf{B} и \mathbf{C} можно считать не зависящими от давления, в то время как величины Δ , t и $E_{g0} = \varepsilon_c - \varepsilon_v$ могут зависеть от межатомного расстояния. Ввиду сильной связи внутри VO_3 -группы мы предполагаем эту группу жесткой, т. е. слабдеформирующейся с ростом давления. Тогда энергию ε_v потолка валентной зоны и щель E_{g0} между зоной проводимости и валентной зоной можно считать постоянными. Предположим линейный рост параметров t и Δ с давлением:

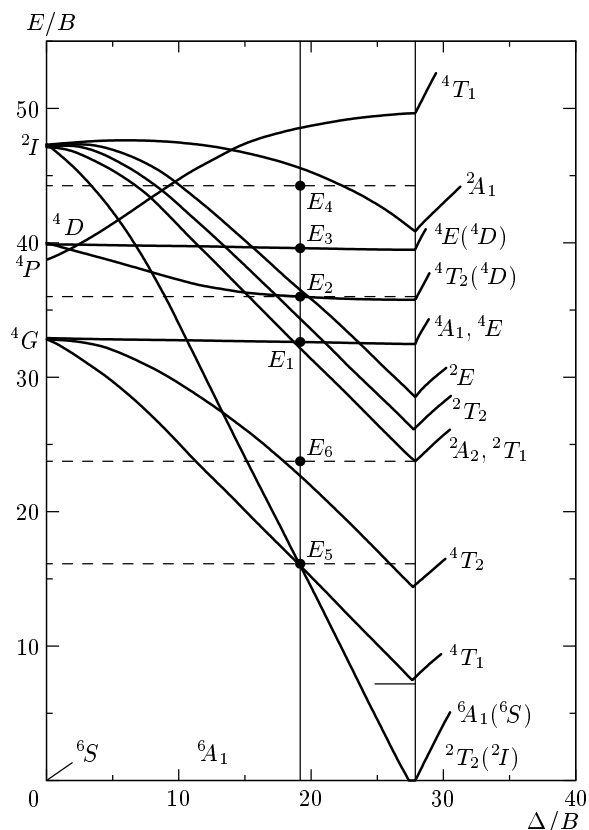


Рис. 3. Диаграмма Танабе–Сугано для иона Fe^{3+} . Сплошные линии — различные термы в зависимости от величины кристаллического поля. Штриховые линии соответствуют набору параметров \mathbf{B} , \mathbf{C} и Δ для FeVO_3

$$\begin{aligned} t(P) &= t_0 + \alpha_t P, \\ \Delta(P) &= \Delta_0 + \alpha_\Delta P, \end{aligned} \tag{5}$$

тогда U_{eff} линейно убывает:

$$U_{eff}(\Delta) = U_0 - \alpha_\Delta P.$$

Параметр α_Δ может быть найден из условия кроссовера высокоспинового 6A_1 и низкоспинового 2T_2 термов иона Fe^{3+} при критическом значении давления P_{cr} . Согласно диаграмме Танабе–Сугано (рис. 3) критическое значение $\Delta_{cr} \approx 28.5\mathbf{B} = 2.4$ эВ, так что $\alpha_\Delta = (\Delta_{cr} - \Delta_0)/P_{cr} = 0.018$ эВ/ГПа. Параметр α_t определим из наблюдаемого в эксперименте роста T_N с увеличением давления [2]. Как рост $t(P)$, так и уменьшение $U_{eff}(P)$ одновременно приводят к линейному увеличению обменного интеграла $J(P)$, в результате для $T_N(P)$ находим

$$T_N(P)/T_N(0) = 1 + (2\alpha_t/t_0 + \alpha_\Delta/U_0)P. \tag{6}$$

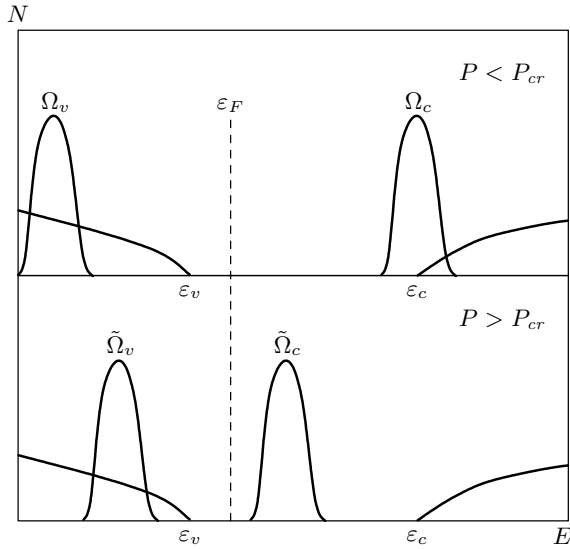


Рис. 4. Схема плотности состояний в фазах низкого и высокого давлений для кристалла FeBO₃ в многоэлектронной *p-d*-модели

Из эксперимента [2] известно, что $T_N(0) = 348$ К, а $T_N(P_{cr}) \approx 600$ К. Это позволяет получить $\alpha_t = 0.00046$ эВ/ГПа. С учетом полученных выше оценок, $U_0 = 4.2$ эВ и $\alpha_\Delta = 0.018$ эВ/ГПа, можно найти вклады в прирост T_N от уширения зоны (он составляет 192 К) и от уменьшения U_{eff} (64 К). Таким образом, вклад от уширения зоны в три раза больше, чем от уменьшения корреляций. Тем не менее полуширина *d*-зоны $W = Zt$ с ростом давления увеличивается довольно слабо: от значения 0.46 эВ при $P = 0$ до 0.58 эВ при $P = P_{cr}$.

Из-за кроссовера в точке P_{cr} основных термов d^5 - и d^4 -конфигураций в фазе высокого давления меняются энергии нижней и верхней хаббардовских зон. Обозначим их соответственно через $\tilde{\Omega}_v$ и $\tilde{\Omega}_c$:

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_v &= E(^2T_2, d^5) - E(^3T_1, d^4), \\ \tilde{\Omega}_c &= E(^1A_1, d^6) - E(^2T_2, d^5), \end{aligned} \quad (7)$$

так что эффективный параметр Хаббарда \tilde{U}_{eff} равен

$$\tilde{U}_{eff} = \tilde{\Omega}_c - \tilde{\Omega}_v = \mathbf{A} + 9\mathbf{B} - 7\mathbf{C}. \quad (8)$$

Таким образом, в точке перехода параметр \tilde{U}_{eff} меняется скачком, причем при $P > P_{cr}$ значение $\tilde{U}_{eff} = 1.45$ эВ почти в три раза меньше, чем при $P = 0$. Заметим, что скачок \tilde{U}_{eff} обусловлен только кроссовером уровней и никак не связан с кристаллографическим структурным переходом в FeBO₃ [4].

Плотность одночастичных электронных состояний показана на рис. 4 для обеих фаз низкого и высокого давлений. Как указано выше, мы отсчитываем

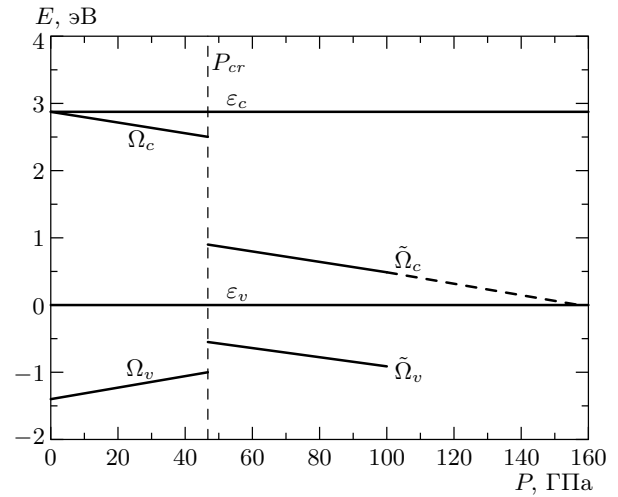


Рис. 5. Сдвиги центров нижней и верхней хаббардовских зон в зависимости от давления в фазах низкого и высокого давлений для кристалла FeBO₃

энергию от потолка валентной зоны, полагая $\epsilon_v = 0$. Тогда дно зоны проводимости $\epsilon_c = 2.9$ эВ. При нулевом давлении $\Omega_v = -1.4$ эВ и $\Omega_c = 2.8$ эВ. Изменение энергий ϵ_v , ϵ_c , Ω_v и Ω_c с давлением показано на рис. 5 в предположении, что параметры Рака не зависят от давления, а параметр кристаллического поля линейно растет с давлением. Здесь мы также не учитываем возможный разрыв и скачок параметра Δ при структурном фазовом переходе. Такой скачок может дополнительно несколько сместить зоны $\tilde{\Omega}_c$ и $\tilde{\Omega}_v$ вниз, но величина \tilde{U}_{eff} в фазе высокого давления не зависит от P . Малость скачка Δ следует из того экспериментального факта, что основное изменение параметра решетки c происходит плавно в интервале $0 < P < P_{cr}$, а не за счет скачка [4].

Согласно рис. 4, при $P < P_{cr}$ кристалл FeBO₃ относится к диэлектрикам с переносом заряда. При $P > P_{cr}$ диэлектрическое состояние сохраняется, однако величина диэлектрической щели уменьшается до значения $E_g = \tilde{\Omega}_c - W_d - \epsilon_v$. При $P \geq P_{cr}$ это приводит к $E_g \approx 0.56$ эВ, что дает основание рассматривать материал как полупроводник. Эта же энергия должна определять край оптического поглощения, обусловленного процессами переноса заряда. Максимум линии поглощения мы ожидаем при энергии $\tilde{\Omega}_c - \epsilon_v \approx 0.85$ эВ. Подобное резкое понижение края поглощения выше P_{cr} наблюдается экспериментально на рис. 1 и 2. Резкое уменьшение диэлектрической щели в точке P_{cr} позволяет утверждать, что электронный переход в точке P_{cr} сопровождается переходом диэлектрик–полупроводник.

5. ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Поскольку барическая зависимость параметров $\Delta(P)$ и $t(P)$ найдена выше не из оптических данных, расчет энергии пиков A , B и C в оптических спектрах при изменении давления не содержит подгоночных параметров. Это дает возможность независимой проверки правильности модели электронной структуры FeVO_3 и ее зависимости от давления.

Как следует из диаграммы Танабе – Сугано, энергии термов 4T_1 и 4T_2 понижаются почти линейно с ростом Δ и в критической точке $E({}^4T_1, P_{cr}) = 8B \approx 0.67$ эВ и $E({}^4T_2, P_{cr}) = 15.5B = 1.30$ эВ. В результате для сдвига A -полосы получаем $d\omega_A/dP = -0.0156$ эВ/ГПа, что можно сопоставить с экспериментальным понижением энергии пика A (рис. 1б) с давлением $(d\omega_A/dP)_{exp} = -0.0115$ эВ/ГПа (см. таблицу). Для B -полосы находим $d\omega_B/dP = -0.0158$ эВ/ГПа.

Терм 4A_1 для Fe^{3+} , определяющий $d-d$ -экситон ω_C , не зависит от параметра Δ , что находится в полном согласии со слабой зависимостью энергии C -полосы от давления, установленной в эксперименте (рис. 1). Энергия возбуждений с переносом заряда Ω_C слабо понижается с давлением с $d\Omega_C/dP = -0.4d\Delta/dP = -0.0072$ эВ/ГПа, что дает в точке P_{cr} сдвиг $\Delta\Omega_C = -0.33$ эВ. Возможно, этот слабый сдвиг присутствует в виде низкоэнергетического «плеча» пика C при больших давлениях. Самое же яркое изменение спектров под действием давления в фазе низкого давления — это появление из-под пика C линии $C1$, наиболее сильно зависящей от давления (рис. 2). Как следует из диаграмм Танабе – Сугано, с ростом давления в области, практически близкой к $P = 0$, в FeVO_3 происходит также кроссовер возбужденных термов 4A_1 и 2A_2 . Поэтому с ростом P ниже ω_C появляется новая экситонная линия $\omega_{C1} = E({}^2A_2) - E({}^6A_1)$. Этот $d-d$ -переход сопровождается изменением спина $\Delta S = 2$, поэтому его интенсивность мала. В точке P_{cr} согласно эксперименту (рис. 2) $\omega_{C1}(P_{cr}) = 2.0$ эВ, так что $d\omega_{C1}/dP = -0.0174$ эВ/ГПа, что близко к экспериментальному значению: -0.0199 эВ/ГПа (таблица).

Отметим также аналогичный кроссовер термов 4T_1 и 2T_2 с ростом P , который должен приводить к экситону $\omega_0 = E({}^2T_2) - E({}^6A_1)$, быстро сдвигающемуся в инфракрасную область с $d\omega_0/dP = -0.030$ эВ/ГПа, и уже при $P = 20$ ГПа энергия $\omega_0 \approx 0.6$ эВ. Экситон ω_0 , так же как и ω_{C1} ,

дважды запрещен по спине, и можно ожидать его малую интенсивность. В то же время в точке перехода P_{cr} энергия экситона ω_0 стремится к нулю, иначе говоря, он играет роль своеобразной экситонной мягкой моды для электронного фазового перехода под давлением.

6. ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПЕРЕХОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

A priori подавление магнитных свойств при высоком давлении можно пытаться объяснить различными механизмами. Например, индуцированное давлением искажение локальной симметрии могло бы привести к поворотам электронных орбиталей, ответственных за косвенный обмен, и уменьшению косвенного обменного взаимодействия. В нашем случае, как отмечено в разд. 2, давление квазигидростатично, так что мы считаем, что локальная симметрия Fe^{3+} не меняется. Кроме того, рост температуры Нееля с давлением непосредственно указывает на усиление обменного взаимодействия, а не на его ослабление.

Альтернативный подход к объяснению магнитного коллапса в монооксидах FeO , MnO , CoO и NiO был предложен авторами работы [17], которые в рамках расчетов из первых принципов в приближении локальной плотности и обобщенного градиентного приближения в обобщенной модели Стонера пришли к выводу о доминирующей роли уширения d -зоны, которое приводит к магнитному коллапсу и переходу диэлектрик–металл. Действительно, уменьшение межатомного расстояния увеличивает параметр $d-d$ -перескока, t , и диэлектрик Мотта–Хаббарда с $U \gg W = zt$ при $P = 0$ может с ростом давления перейти в металлическое состояние при $W \geq U$. Заметим, что этот вывод основан на модели Хаббарда, в которой нет орбитального вырождения d -электронов.

По сути, предложенная нами модель [5] есть обобщение модели Хаббарда с учетом реальной орбитальной структуры Fe^{3+} , которое приводит к возможности существования различных спиновых и орбитальных мультиплетов. Поскольку в кристаллическом поле появляется зависимость энергии мультиплетов от величины Δ , чувствительной к расстоянию катион–кислород, возникает новый механизм кроссовера термов. Этот механизм описывается диаграммами Танабе – Сугано. Конечно, уширение d -зоны также влияет на электронную структуру.

Приведенные в разд. 4 оценки показали, что ширина d -зоны в FeVO_3 увеличивается с давлением незначительно, а основным механизмом магнитного коллапса является кроссовер из высокоспинового в низкоспиновое состояние. При этом эффективный параметр Хаббарда U_{eff} , как видно на рис. 5 и следует из формул (3), (4), уменьшается с ростом параметра Δ и давления, т. е. роль корреляций ослабевает с давлением. Уширение d -зоны дает свой вклад в уменьшение диэлектрической щели, но он мал по сравнению с уменьшением U_{eff} .

Выше критического давления P_{cr} меняются основные термы ионов d^4 , d^5 , d^6 , что меняет скачком значение U_{eff} и величину диэлектрической щели, т. е. приводит к переходу кристалла FeVO_3 в полупроводниковое состояние. При дальнейшем росте P можно ожидать переход в металлическое состояние. Поскольку при $P > P_{cr}$ величина U_{eff} не зависит от P , а ширина d -зоны линейно растет с P , возможен переход диэлектрик–металл типа перехода Мотта–Хаббарда. Зная барическую производную α_t , нетрудно оценить критическое давление Мотта–Хаббарда P_{MH} , при котором происходит полная металлизация $W(P_{MH}) = \tilde{U}_{eff} = 1.45$ эВ, это дает $P_{MH} = 360$ ГПа. С другой стороны, любопытно, что экстраполяция зависимости $\tilde{\Omega}_c(P)$ на рис. 5 дает пересечение с потолком валентной зоны ε_v при $P_{MH} = 200$ ГПа. Это практически совпадает с экспериментальным значением $P_{met} = 210$ ГПа, при котором ожидается полная металлизация, найденным по экстраполяции к нулю термоактивационной щели [3]. Однако в такой модели переход в металлическое состояние следует ожидать при меньших давлениях, когда величина E_g обратится в нуль не только из-за понижения $\tilde{\Omega}_c$, но и из-за роста ширины зоны W_d , который дополнительно уменьшает щель. Механизм перехода в металлическое состояние в таком случае — это простое пересечение зон с ростом давления, поскольку при этом уровень Ферми должен располагаться ниже потолка валентной зоны и должна открыться поверхность Ферми. Такой переход по классификации Лифшица относится к переходам 2.5 рода [18]. С учетом барических производных α_t и α_Δ , найденных из оптических и магнитных свойств в фазе низкого давления, мы получаем для перехода диэлектрик–металл $P_{met} \approx 73$ ГПа. Однако в экспериментах [3] при таком давлении еще наблюдается полупроводниковое состояние. Возможно, что экстраполяция барических производных α_t и α_Δ , полученных в фазе низкого давления, на фазу высокого давления недостаточно точна.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зонная структура и оптические спектры мотт-хаббардовских диэлектриков, к которым принадлежит FeVO_3 , должны зависеть от давления в основном по двум причинам: (1) с ростом давления может увеличиваться ширина d -зоны из-за усиления интегралов межатомных перескоков электронов, и (2) вследствие изменения кристаллического поля. В наших расчетах с учетом особенности кристаллической структуры FeVO_3 сделан вывод об определяющей роли увеличения параметра кристаллического поля Δ с давлением. Специфика структуры FeVO_3 связана с очень сильной sp -гибридизацией внутри VO_3 -группы, которая влечет за собой очень слабую $p-d$ -гибридизацию ионов O-Fe и малую ширину d -зоны. Узкая d -зона еще и дополнительно сужается в антиферромагнитной фазе за счет спин-поляронного эффекта.

С ростом Δ происходит не только кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний иона Fe^{3+} , что объясняет коллапс магнитного момента. Также имеет место аналогичный кроссовер и для Fe^{2+} - и Fe^{4+} -конфигураций. В результате эффективный параметр

$$U_{eff} = E_0(d^4) + E_0(d^6) - 2E_0(d^5),$$

являющийся мерой кулоновских корреляций, в фазе низкого давления определяется высокоспиновыми термами основных состояний d^4 -, d^5 -, d^6 -конфигураций, а в фазе высокого давления — низкоспиновыми термами, что и приводит к скачкообразному уменьшению U_{eff} в точке перехода. При этом, несмотря на то что значение U_{eff} и уменьшается почти в три раза, тем не менее металлизация не происходит из-за малости ширины d -зоны. С дальнейшим увеличением давления конечно в кристалле FeVO_3 произойдет переход в металлическое состояние. Любопытно, что экстраполяция уровня $\tilde{\Omega}_c$ до пересечения с потолком валентной зоны дает оценку для точки перехода в металлическое состояние $P_{met} \approx 200$ ГПа, что фактически совпадает с экспериментальным значением, полученным из обращения в нуль термоактивационной щели [3]. Однако при такой экстраполяции полностью игнорируется вклад от ширины зоны в уменьшение щели. В то же время экстраполяция роста ширины зоны с давлением из данных в фазе низкого давления дает слишком заниженное значение $P_{met} = 73$ ГПа. По-видимому, в фазе высокого давления ширина зоны растет с давлением медленнее, чем в фазе низкого давления.

Возможно также, что потолок валентной зоны слегка понижается с ростом давления, что приведет к росту P_{met} .

Анализируя зависимость от давления энергии линий оптического поглощения (в фазе низкого давления), сравним экспериментальные и теоретические данные, представленные в третьей и пятой колонках таблицы. Качественное согласие имеется для всех линий в спектре. Линейная зависимость энергии линий A и B от давления подтверждает гипотезу о линейной зависимости кристаллического поля (формула (1)). В то же время мы констатируем, что для линий A и B количественного согласия между экспериментом и теорией нет, и причина этого неясна. Наиболее необычным в поведении экспериментальных оптических спектров можно считать отщепление от C -полосы поглощения линии $C1$, которая наиболее сильно меняется с давлением. Эта линия оказалась связана с экситоном ${}^6A_1 \rightarrow {}^2A_2$, и для нее мы видим наилучшее согласие теории с экспериментом. В то же время непонятно, почему не наблюдается экситон ${}^6A_1 \rightarrow {}^2T_2$ с энергией ниже A -полосы. Именно этот экситон играет роль мягкой моды при электронном переходе под давлением, поскольку сам переход обусловлен кроссовером 6A_1 и 2T_2 термов иона Fe^{3+} .

В заключение отметим, что в целом предложенная многоэлектронная модель электронной структуры $FeVO_3$ с учетом сильных электронных корреляций качественно описывает не только сам факт электронного и магнитного переходов с ростом давления, но и позволяет понять такие тонкие детали эксперимента, как зависимость оптических спектров от давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 02-02-17364а, 03-02-16286а, 04-02-16945а) и в рамках программы Отделения физических наук РАН «Сильно коррелированные электроны».

ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, В. А. Саркисян, И. С. Любутин, Р. Рюффер, О. Леупольд, А. Барла, Б. Дойл, А. И. Чумаков, Письма в ЖЭТФ **74**, 26 (2001).
- В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, А. Ф. Кашуба, Письма в ЖЭТФ **76**, 788 (2002).
- И. А. Троян, М. И. Еремец, А. Г. Гаврилюк, И. С. Любутин, В. А. Саркисян, Письма в ЖЭТФ **78**, 16 (2003).
- A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, R. Boehler, M. Eremets, A. Zerr, I. S. Lyubutin, and V. A. Sarkisyan, Письма в ЖЭТФ **75**, 25 (2002).
- С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **77**, 808 (2003).
- С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, ЖЭТФ **125**, 198 (2004).
- A. V. Malakhovskii and I. S. Edelman, Phys. Stat. Sol. b **74**, K145 (1976).
- A. J. Kurzig, R. Wolte, R. C. Graw, and J. W. Nielsen, Appl. Phys. Lett. **14**, 350 (1969).
- И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, Т. И. Васильева, В. Н. Селезнев, ФТТ **14**, 2810 (1972).
- B. Andlauer, D. F. Schürmer, and J. Schneider, Sol. St. Comm. **13**, 1655 (1973).
- A. V. Malakhovskii and I. S. Edelman, Sol. St. Comm. **28**, 475 (1978).
- В. Н. Заблуда, А. В. Малаховский, ЖЭТФ **121**, 133 (1985).
- A. V. Postnikov, St. Bartkovski, M. Newmann et al., Phys. Rev. B **50**, 14849 (1994).
- Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев и др., ЖЭТФ **121**, 354 (2002).
- В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001).
- Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 766 (1954).
- R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, Science **275**, 654 (1997).
- И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, М. И. Каганов, *Электронная теория металлов*, Наука, Москва (1971).