

Экспериментальное наблюдение виртуальных электронных состояний мотт-хаббардовского диэлектрика FeVO_3 в спектрах инфракрасного поглощения

С. Г. Овчинников^{1)+*}, Б. А. Гижевский[∇], Н. В. Казак⁺, В. В. Руденко⁺, А. В. Телегин[∇]

⁺ Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

* Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

[∇] Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 27 июля 2009 г.

В спектрах поглощения монокристаллов FeVO_3 в инфракрасном диапазоне обнаружен ряд новых пиков, положение которых близко к предсказанным ранее энергиям виртуальных электронных состояний [4]. Пик с энергией $\Omega^\circ = 0.27$ эВ отсутствовал в схеме [4], для его объяснения потребовалось развитие многоэлектронной теории с учетом низкоспинового термина 2T_2 иона Fe^{3+} .

PACS: 71.10.Fd, 71.27.+a, 78.30.Hv

1. Как известно, в системах с сильными электронными корреляциями (СЭК) стандартная зонная теория не применима. Последовательный учет СЭК приводит к тому, что в нулевом приближении по межатомным перескокам электронов имеется набор многоэлектронных термов d^n -конфигураций, а электроны описываются как квазичастицы-возбуждения $d^n \rightarrow d^{n+1}$. Такой подход был предложен для модели Хаббарда с d^0 , d^1 , d^2 конфигурациями [1], его развитие для случая произвольных конфигураций (ГТВ-метод) описано в работе [2]. В общем случае электрон представляется как суперпозиция квазичастиц – хаббардовских фермионов, каждая из которых соответствует рождению электрона (возбуждения $d^n \rightarrow d^{n+1}$) или дырки ($d^n \rightarrow d^{n-1}$). Для каждой конфигурации d^n имеется основной терм и совокупность возбужденных, их энергии вычисляются в ГТВ-методе в результате точной диагонализации гамильтониана одной элементарной ячейки с учетом СЭК. Квазичастицы характеризуются энергией $\Omega_{ij} = E_i(n+1) - E_j(n)$, а также спектральным весом $F_{ij} = N_i + N_j$, где N_j есть вероятность заполнения многоэлектронного термина $E_j(d^n)$. Основную роль в формировании электронной структуры вещества играют квазичастицы с ненулевым спектральным весом (возбуждения из заполненного основного термина d^n -конфигурации), аналогичные состояниям нижней и верхней хаббардовских зон. Переходы между возбужденными терминами с нулевым спектральным весом были обнаружены в ГТВ-расчетах куп-

ратов La_2CuO_4 и названы виртуальными электронными состояниями [3]. Аналогичные виртуальные хаббардовские фермионы были получены при описании электронной структуры FeVO_3 и VVO_3 в многоэлектронном ГТВ-методе [4, 5] и твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{VO}_3$ [6]. В настоящей работе сообщаются результаты первого экспериментального наблюдения виртуальных электронных состояний в спектрах поглощения монокристаллов FeVO_3 в инфракрасной области спектра. Большая часть обнаруженных особенностей в ИК спектрах близка к предсказанным в работах [4, 6] энергиям виртуальных электронов. Был обнаружен также пик, который отсутствует в плотности состояний, показанной в работах [4, 6], для его объяснения потребовалось развитие теории с включением низкоспинового 2T_2 термина d^n -конфигурации Fe^{3+} иона.

2. Монокристаллы FeVO_3 были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве, подробное описание технологии приведено в работе [7]. Кристаллы представляли собой тонкие полупрозрачные пластинки толщиной 20–40 мкм гексагональной формы зеленоватого цвета. Оптическая ось C_3 перпендикулярна плоскости пластинки. Перед измерениями поверхность образцов не подвергалась специальной обработке и полировке. Спектры поглощения и отражения снимались на высокочувствительной автоматизированной установке на базе призменного спектрометра ИКС-21М в ИК диапазоне 1.2–0.09 эВ. В качестве источника излучения использовался стержень Глобара, как детектор – серийный висмутовый болометр. Для измерений в широ-

¹⁾ e-mail: sgo@iph.krasn.ru

ком спектральном диапазоне применялся ряд сменных призм из NaCl, стекла и KRS-5. Свет от источника фокусировался на образце и был направлен перпендикулярно плоскости пластин.

В спектрах отражения перед интенсивной фоновой полосой при 7.83 мкм (0.158 эВ) наблюдался глубокий минимум, характерный для высокоомных полупроводников. Более информативными оказываются спектры поглощения (рис.1). Помимо интенсив-

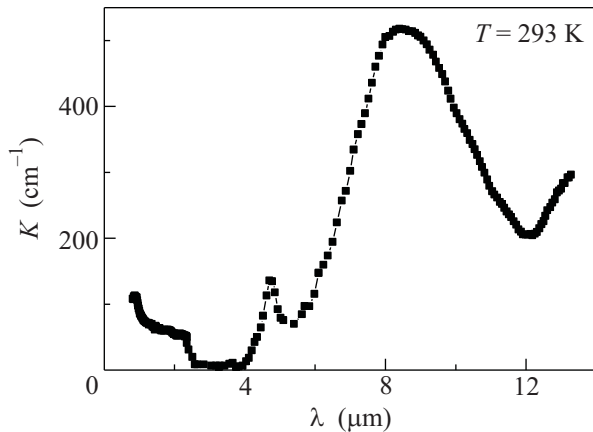


Рис.1. Спектр поглощения монокристалла FeVO₃ в инфракрасном диапазоне при комнатной температуре

ной полосы при 8.37 мкм (0.148 эВ) в монокристаллах FeVO₃ наблюдается четкий пик при 4.65 мкм (0.27 эВ), а также полоса в области 1–2 мкм. Минимум коэффициента поглощения отмечается в районе 3 мкм. Аналогичный вид имеют спектры поглощения и при температуре жидкого азота. Существование полос поглощения в окне прозрачности полупроводника (в области запрещенной щели) является экспериментальным свидетельством электронных переходов, которые ранее не наблюдались для этого соединения.

3. Несмотря на многолетнюю историю исследований FeVO₃ – прозрачного в видимой области кристалла со спонтанной намагниченностью при комнатной температуре, интерес к нему не ослабевает. Недавно в нем обнаружено оптически индуцированное разрушение магнитного порядка при импульсной накачке [8], магнитный фазовый переход при высоком давлении со спиновым кроссовером иона Fe³⁺ из высокоспинового (HS, ⁶A₁) в низкоспиновое (LS, ²T₂) состояние [9]. Электронная структура формируется СЭЖ внутри иона железа. Одноэлектронные зонные расчеты дают вывод о металлическом характере FeVO₃ [10]. Многоэлектронная модель FeVO₃, основанная на ГТВ-методе, была предложена в работах [4, 11].

Исходным шагом ГТВ расчетов является точная диагонализация гамильтониана одной элементарной ячейки, в данном случае мы полагаем в качестве ячейки одну формульную единицу FeVO₃. Как отмечалось в работах [4, 11], *p*–*d* гибридизация кислорода и железа пренебрежимо мала, поэтому фактически первый этап ГТВ расчета сводится к нахождению собственных состояний *dⁿ*-иона в заданном кристаллическом поле. В стехиометричном FeVO₃ ион Fe³⁺ имеет *d⁵*-конфигурацию. Для описания рождения и уничтожения *d*-электрона необходимо также знать термы *d⁶*- и *d⁴*-конфигураций. Задача о нахождении термов *dⁿ*-конфигураций в кубическом кристаллическом поле (для FeVO₃ величина отклонения кристаллического поля от кубического мала, и мы ею пренебрегаем) давно решена [12, 13]. Поэтому мы можем воспользоваться этими расчетами, в которых энергии термов выражаются через параметры Рака. Значения параметров Рака для FeVO₃ возьмем из оптических измерений.

Величина диэлектрической щели в FeVO₃ определяет край оптического поглощения $E_{g0} = 2.9$ эВ [14], внутри которого лежат три полосы (*A*, *B*, *C*) *d*–*d*-переходов. Параметры Рака *B* и *C*, а также величина кубического кристаллического поля Δ определены из оптических и магнитооптических измерений [15, 16] и равны: $B = 680$ см⁻¹ (0.084 эВ), $C = 3160$ см⁻¹ (0.39 эВ), $\Delta = 12700$ см⁻¹ (1.57 эВ). Схема Танабе-Сугано для конфигурации *d⁵* и ее сечение вертикальной линией с $\Delta/B = 18.68$, дающее значения различных термов для FeVO₃, показаны на рис.2. Энергии этих термов в эВ равны:

$$\begin{aligned} (E_0 = E(^6A_1)); \quad (E(^4T_1) - E_0 = 1.39; \\ (E(^2T_2) - E_0 = 1.50; \quad (E(^4T_2) - E_0 = 2.03; \\ (E(^4A_1, ^4E) - E_0 = 2.80. \end{aligned} \quad (1)$$

Первое, третье и четвертое возбуждения из (1) как раз и ответственны за *d*–*d*-переходы с $\Delta S = 1$ и формируют пики *A*, *B*, *C* внутри диэлектрической щели. Возбуждения из HS (⁶A₁) в LS (²T₂) состояний дважды запрещены по спину и в обычных спектрах поглощения не наблюдаются.

Диэлектрическая щель E_{g0} в FeVO₃ формируется сильно гибридизованными *s*, *p*-состояниями бора и кислорода в VO₃ группе. Вклад *d*-электронов в зонную структуру представлен в основном нижней и верхней зонами хаббардовских фермионов (ЛНВ и УНВ, соответственно). В данном случае ЛНВ имеет энергию

$$E_{\nu} = E(d^5, ^6A_1) - E(d^4, ^5E), \quad (2)$$

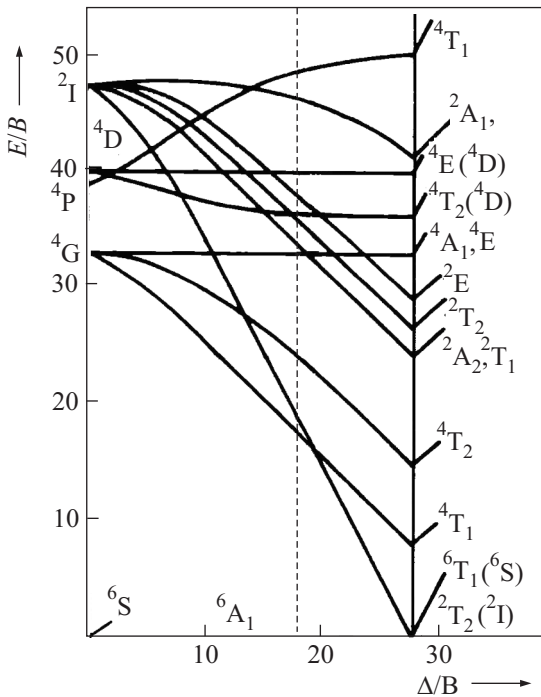


Рис.2. Схема Танабе-Сугано для иона Fe³⁺. Вертикальная линия с Δ/B = 18.68 дает энергии возбужденных термов для FeBO₃, отличных от основного ⁶A₁ (по результатам работы [16])

а энергия УНВ равна

$$\Omega_c = E(d^6, {}^5T_2) - E(d^5, {}^6A_1). \quad (3)$$

Поскольку параметр Рака *A* не входит в диаграммы Танабе-Сугано и не определялся в оптических экспериментах, для определения положения Ω_ν относительно потолка валентной зоны ε_ν = 0 в работе [4] было взято значение Ω_ν = -1.4 эВ из энергии пика в Fe L_α и O K_α-спектров рентгеновской эмиссии [10]. Однако точность этих методов невысока, энергетическое разрешение составило 2.5 эВ для первого и 0.5 эВ для второго спектров [10]. Поэтому сопоставление инфракрасных спектров настоящей работы, оптических спектров, полученных в работах [15, 16], и многоэлектронной модели электронной структуры позволяет уточнить положение уровня Ω_ν и виртуальных уровней хаббардовских фермионов по сравнению с рис.3 в работах [4, 6]. Здесь виртуальные уровни определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \Omega'_\nu &= E(d^5, {}^4T_1) - E(d^4, {}^5E), \\ \Omega^* &= E(d^5, {}^2T_2) - E(d^4, {}^5E), \\ \Omega''_\nu &= E(d^5, {}^4T_2) - E(d^4, {}^5E), \\ \Omega'''_\nu &= E(d^5, {}^4A_1) - E(d^4, {}^5E). \end{aligned} \quad (4)$$

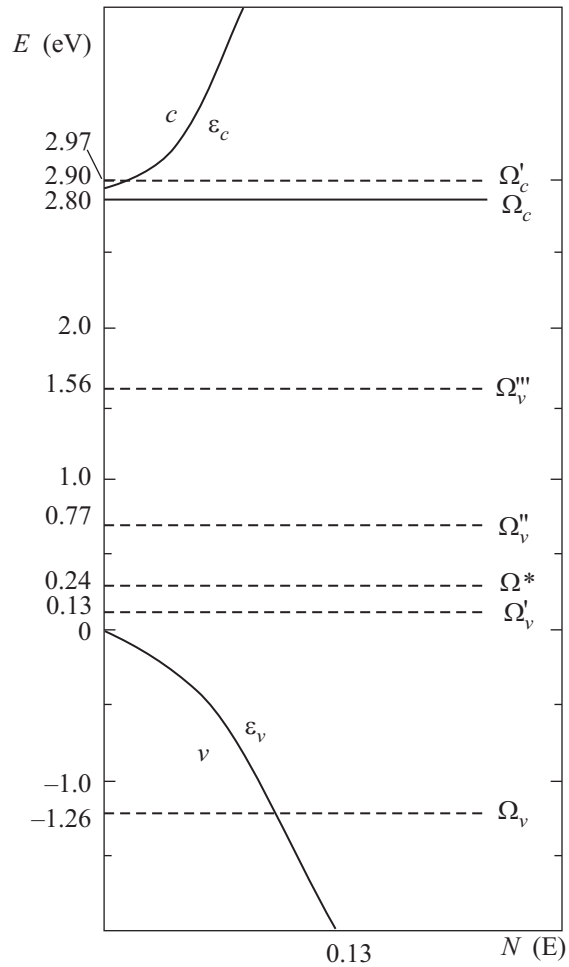


Рис.3. Схема плотности состояний FeBO₃, согласующаяся спектрами ИК, видимого диапазона и диаграммой Танабе-Сугано. Виртуальные уровни и нижняя хаббардовская зона показаны штриховыми линиями, а верхняя хаббардовская зона – сплошной линией

Для всех этих возбуждений из пустого в пустое (незаполненные) состояния спектральный вес равен нулю. Тем не менее, под действием света возможны переходы с потолка валентной зоны в эти состояния. При этом возбуждения Ω_ν', Ω_ν'' и Ω_ν''' в инфракрасном диапазоне имеют те же конечные состояния со спином S = 3/2, что и A, B, C пики в видимом диапазоне, и их энергии близки к значениям, указанным на рис.3 работы [6]. Зная из ИК спектров (рис.1) положение Ω_ν', мы уточняем положение Ω_ν = -1.26 эВ вместо -1.4 эВ в работе [6]. Как мы видим, изменения не превышают погрешности спектров рентгеновской эмиссии.

Уточненная схема плотности состояний FeBO₃ по сравнению с работой [6] показана на рис.3. В целом изменения незначительные, но они позволяют согласовать данные спектроскопии в ИК диапазоне, види-

мом диапазоне и диаграммы Танабе-Сугано. На этой схеме мы не показываем уширения пиков в плотности состояний благодаря межатомным перескокам. Оценки параметров перескока, к тому же подавленному антиферромагнитными корреляциями соседних спинов, приводят к малым ширинам d -зон порядка 0.1 эВ [4]. На рис.4 показаны d - d -экситоны, а так-

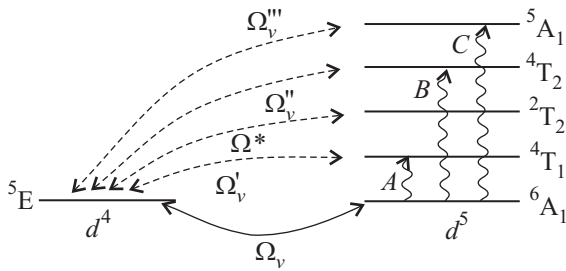


Рис.4. Схема рождения экситонов и фермионов в окрестности потолка валентной зоны FeVO_3 . Экситоны A , B , C показаны вертикальными волнистыми линиями, нижняя зона хаббардовских фермионов – сплошной линией со стрелками, виртуальные хаббардовские фермионы – штриховыми линиями

же часть фермионов, соответствующая нижней зоне Хаббарда и виртуальным состояниям.

Особое внимание следует уделить виртуальной квазичастице Ω° , поскольку уничтожение электрона из низкоспинового состояния 2T_2 в d^5 -ионе может породить только $S = 1$ в d^4 -ионе. В результате матричный элемент $\langle d^4, {}^5E | d | d^5, {}^2T_2 \rangle = 0$. Однако в d^4 -ионе орбитальный момент частично разморожен, $L = 1$. Поэтому спин-орбитальное взаимодействие формирует полный момент J , принимающий значения 1, 2, 3. Для терма d^4 с $J = 1$ матричный элемент уничтожения электрона в 2T_2 терме d^5 -конфигурации уже отличен от нуля. Поэтому в ИК спектрах виртуальный электронный уровень Ω^* с конечным LS термом наблюдаем. В то же время при экситонных возбуждениях d^5-d^5 из-за двойного запрета по спину экситоны с конечным низкоспиновым термом не наблюдаются.

4. Следует отметить, что ранее в рамановских спектрах монокристаллов FeVO_3 наблюдался ряд пиков, приписываемых фононам с A_{1g} - и E_g -модами, в том числе E_g -мода с энергией 1210 см^{-1} (0.15 эВ) [17]. Поэтому с общепринятой точки зрения природа пика 0.15 эВ на рис.1 должна бы ассоциироваться с фононом E_g . Однако анализ рамановских спектров трех изоструктурных боратов FeVO_3 , VVO_3 и InVO_3 на рис.2 работы [17] выявил любопытную особенность, а именно: в результате структурной близости моды A_{1g} и E_g имеют близкие частоты во всех трех кри-

сталлах. Интенсивности одинаковых мод в различных кристаллах также близки, кроме E_g -моды с энергией 1210 см^{-1} (0.15 эВ), для которой интенсивность в FeVO_3 на порядок больше, чем в двух других боратах. Для VVO_3 и InVO_3 нет виртуальных электронных состояний в этой области энергий, а для FeVO_3 есть.

Совпадение электронного виртуального возбуждения с энергией фонона, по нашему мнению, как раз и усиливает интенсивность на порядок. Мы разложили интенсивную полосу в спектре поглощения с энергией 0.148 эВ на две линии лоренцевской формы (рис.5) с центрами 0.13 и 0.15 эВ. Вторая из этих

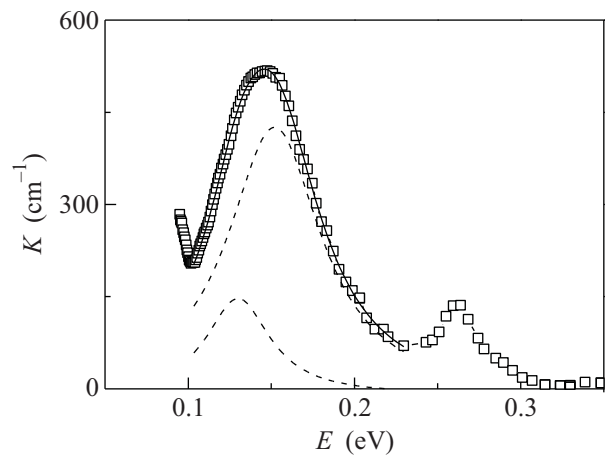


Рис.5. Разложение интенсивной полосы поглощения на две лоренцевские линии с энергиями 0.15 эВ (E_g фонон 1210 см^{-1}) и 0.13 эВ (электронное возбуждение Ω_ν)

энергий совпадает с энергией E_g -фонона 1210 см^{-1} . Линия 0.13 эВ соответствует электронному возбуждению Ω_ν .

В заключение отметим, что измеренные в ИК диапазоне спектры не только подтвердили предсказанные ранее виртуальные состояния хаббардовских фермионов, но и стимулировали дальнейшее развитие теории электронной структуры систем с СЭК.

Авторы благодарят И.С. Эдельман, Ю.П. Сухорукова, В.Ф. Шабанова и А.Н. Втюрина за обсуждение результатов.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований ## 07-02-00226, 09-02-00171-а, 09-02-90730-моб_ст, проектом Роснауки # МК-4278.2008.2, программой ОФН РАН “Сильные электронные корреляции”, интеграционным проектом # 40 СО РАН-УрО РАН.

1. J. C. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **285**, 542 (1965).

2. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*, Монография, изд. СО РАН, Новосибирск, 2001.
3. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. Г. Горячев, *ЖЭТФ* **118**, 422 (2000).
4. С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, *ЖЭТФ* **125**, 150 (2004).
5. Н. В. Казак, А. Г. Гаврилюк, С. Г. Овчинников и др., *ЖЭТФ* **156**, (2009).
6. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, В. В. Марков и др., *ФТТ* **46**, 1422 (2004).
7. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев и др., *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).
8. A.V. Kimel, R. V. Pisarev, J. Hohfeld, and Th. Rasing, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 287401 (2002).
9. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 788 (2002).
10. A. V. Postnikov, St. Bartkowski, M. Neumann et al., *Phys. Rev. B* **50**, 14849 (1994).
11. С. Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 808 (2003).
12. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766 (1954).
13. Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, *Теория оптических спектров ионов переходных металлов*, М.: Наука, 1977.
14. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, Т. И. Васильева, В. Н. Селезнев, *ФТТ* **14**, 2810 (1972).
15. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, *ФТТ* **15**, 3084 (1973).
16. A. V. Malakhovskii and I. S. Edelman, *Phys. Stat. Sol. (b)* **74**, K145 (1976).
17. I. W. Shepherd, *Phys. Rev. B* **5**, 4524 (1972).