

# Электронные переходы в монокристалле $VBO_3$ при высоких давлениях

А. Г. Гаврилюк<sup>+\*1)</sup>, Н. В. Казак<sup>∇</sup>, С. Г. Овчинников<sup>∇□</sup>, И. С. Любутин<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Россия

<sup>∇</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>□</sup> Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 30 октября 2008 г.

Изучены спектры оптического поглощения в монокристаллах ферромагнитного полупроводника  $VBO_3$  при воздействии высоких давлений до 70 ГПа, создаваемых в камере с алмазными наковальнями. При давлении  $P_C \approx 30$  ГПа обнаружен электронный переход, сопровождающийся резким изменением оптических свойств и падением оптической щели от  $E_0 = 3.02$  до 2.25 эВ. В фазе высокого давления щель не обращается в нуль, а принимает значение, типичное для полупроводников, что свидетельствует о переходе типа полупроводник-полупроводник. Величина критического давления, при котором возможен переход в металлическое состояние, оценена равной  $P_{мет} \sim 290$  ГПа.

PACS: 74.62.Fj, 75.50.-y, 78.70.En, 81.40.Rs

**1. Введение.** Бораты переходных металлов  $M^{3+}BO_3$  ( $M^{3+} = Ti, V, Cr, Fe$ ) имеют ромбоэдрическую структуру типа кальцита с пространственной группой  $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$  [1]. В кристаллической решетке ионы металла находятся внутри кислородных октаэдров и расположены на пространственной диагонали ромбоэдра. Ионы бора сильно связаны с тремя ближайшими ионами кислорода и формируют плоские треугольные анионы  $(BO_3)^{3-}$ . Диэлектрические и магнитные свойства этих материалов определяются сильными электронными корреляциями в узких  $d$ -зонах.

Наиболее изученным представителем этого класса материалов является борат железа  $FeBO_3$ . Комплексное исследование этого кристалла при воздействии высоких давлений [2–8] обнаружило коллапс магнитного момента при  $P \sim 46$  ГПа [5, 6], сопровождающийся электронным переходом диэлектрик-полупроводник с резким скачком края оптического поглощения от  $\sim 3$  эВ до  $\sim 0.8$  эВ [7] и структурный переход при  $\sim 53$  ГПа со скачком объема элементарной ячейки на 9% [8]. Из мессбауэровских спектров установлено [6], что коллапс магнитного момента в  $FeBO_3$  обусловлен переходом ионов  $Fe^{3+}$  из высокоспинового (HS) в низкоспиновое (LS) состояние. Согласно многоэлектронной теории, развитой в работах [9, 10], этот эффект объясняется кроссовером HS и

LS термов при увеличении кристаллического поля с давлением.

В отличие от антиферромагнитного диэлектрика  $FeBO_3$ , борат ванадия  $VBO_3$  при нормальном давлении является ферромагнитным полупроводником [11] с температурой Кюри  $T_C = 34$  К и относительно высокой энергией активации  $E_a \approx 0.9$  эВ [12]. Замещение ионов  $Fe^{3+}$  на  $V^{3+}$  с близким ионным радиусом позволяет получить изоструктурные соединения с близкими значениями параметров кристаллической решетки [13].

В настоящей работе изучены оптические спектры поглощения в монокристаллах  $VBO_3$  при воздействии высоких давлений до 70 ГПа, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями.

**2. Образцы и методика эксперимента.** Монокристаллы  $VBO_3$  были получены методом раствор-расплавной кристаллизации, подробное описание методики дано в работе [14]. Полученные монокристаллы имели форму тонких гексагональных пластинок с гладкой блестящей поверхностью. Оптическая ось  $C_3$  перпендикулярна плоскости пластинки. Кристаллы были прозрачны и имели коричневый цвет. Рентгенографические измерения подтвердили ромбоэдрическую группу симметрии  $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$  с параметрами решетки  $a_H = 4.621$  Å и  $c_H = 3.14$  Å и объемом элементарной ячейки  $V = 268.4$  Å<sup>3</sup>.

Для оптических измерений в камере высокого давления были отобраны две пластинки различной толщины. “Тонкий” образец имел толщину  $d \sim$

<sup>1)</sup>e-mail: gavriiliuk@mail.ru

1–2 мк, а его размеры в плоскости пластины составляли  $\sim 20 \times 40$  мк. Толщина “толстого” кристалла была  $\sim 10$ – $15$  мк, и его размеры в плоскости  $40 \times 40$  мк. Для измерения оптических спектров при высоких давлениях оба кристалла одновременно помещались в рабочий объем камеры с алмазными наковальнями.

Диаметр наковален составлял 350 мк, а диаметр отверстия в рениевой гаскете, куда помещались образцы,  $\sim 100$  мк. Средой для передачи давления служила полиэтилсилаксановая жидкость ПЭС-5, обеспечивающая квазигидростатические условия сжатия. Измерение давления проводилось по стандартной методике сдвига линии флюоресценции рубина. Для этого в рабочий объем камеры вблизи исследуемых образцов помещалось несколько кристалликов рубина размером около 10 мк. Микрофотография сборки эксперимента показана на рис.1.

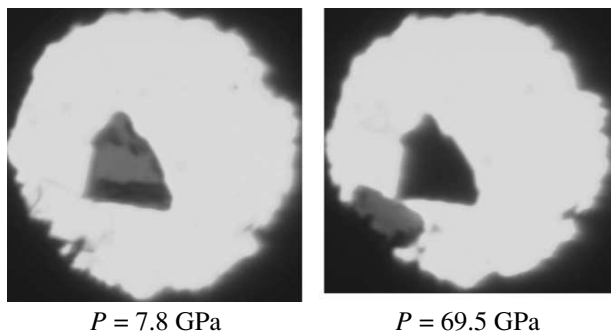


Рис.1. Микрофотография кристаллов VBO<sub>3</sub> в рабочем объеме камеры высокого давления (диаметр светлого пятна около 100 мк). При малых давлениях “толстый” образец имеет темно-коричневый цвет, “тонкий” – светло-желтый. При максимальном давлении в эксперименте “толстый” образец становится непрозрачным, “тонкий” – темно-вишневым. Рядом с толстым образцом виден один из кристаллов рубина

Измерение оптических спектров поглощения проводилось в видимом и ближнем ИК диапазоне (от 0.4 до 1.9 мк) при комнатной температуре. В качестве детектора в видимой области использовался фотоприемник ФЭУ-100, а в ближнем ИК диапазоне свет детектировался германиевым диодом, охлаждаемым до температуры жидкого азота. Свет от галогенной лампы фокусировался на образце и был направлен перпендикулярно плоскости пластин. Диаметр светового пятна на образце составлял  $\sim 20$  мк. Вначале проводилось измерение опорного сигнала  $I_0$ , вне образца, затем измерялся сигнал  $I$ , прошедший через образец. Оптическое поглощение вычислялось по закону Бугера  $I = I_0 \cdot \exp(-\alpha d)$ , где  $\alpha$  – коэффициент оптического поглощения,  $d$  – толщина образца.

**3. Оптические спектры при воздействии высокого давления.** Спектры оптического поглощения для тонкого и толстого образцов VBO<sub>3</sub>, полученные при различных давлениях, показаны на рис.2а и б, соответственно. При малом значении давления  $P = 1.3$  ГПа в тонком образце виден резкий край оптического поглощения с энергией  $\sim 3.02$  эВ. Назовем его краем “сильного” поглощения. Эта величина близка к значению 2.9 эВ, найденному для FeVO<sub>3</sub> [7, 15]. Ниже энергии края поглощения наблюдаются две широкие полосы разной интенсивности при  $\sim 2.45$  и  $\sim 2.87$  эВ. С ростом давления интенсивность полосы 2.45 эВ в максимуме быстро растет, увеличиваясь в  $\sim 4$  раза при изменении давления от 1.3 до 27.7 ГПа. При этом интенсивность полосы 2.87 эВ практически не зависит от давления. При давлении  $\sim 30$  ГПа “хвост” низкоэнергетической полосы трансформируется в новый край поглощения при 2.25 эВ. Этот эффект выглядит как скачок оптической щели от  $\sim 3.02$  до 2.25 эВ (см. рис.2а и 3). При дальнейшем увеличении давления оптическая щель монотонно сдвигается в область малых энергий, достигая значения 1.92 эВ при  $P = 69.5$  ГПа.

Спектры поглощения толстого образца имеют сложную форму (рис.2б). Выше 2.4 эВ кристалл непрозрачен. В области  $E < 2.4$  эВ регистрируется левое “плечо” полосы 2.45 эВ, хорошо наблюдаемой в тонком образце. Это “плечо” в толстом образце образует как бы “фиктивный” (или “кажущийся”) край поглощения с энергией  $\sim 1.8$  эВ. С ростом давления энергия этого края растет и при 30 ГПа достигает величины, близкой к энергии края “сильного” поглощения (см. рис.3). С дальнейшим ростом давления от  $\sim 30$  до  $\sim 55$  ГПа ее значение уменьшается примерно с той же скоростью, как и край “сильного” поглощения в тонком образце. С ростом давления в толстом образце проявляется новая полоса поглощения с максимумом при  $\sim 1.72$  эВ. Ее интенсивность растет, и при  $P$  от 14 до 20 ГПа формируется новый край поглощения с энергией около 1.5 эВ. Назовем этот край поглощения “слабым”. Следует отметить, что форма нового края поглощения носит корневой характер, что, возможно, связано с прямыми межзонными переходами. При критическом давлении  $P \sim 30$  ГПа происходит скачкообразное падение энергии края “слабого” поглощения от  $\sim 1.5$  до 1.1 эВ. При дальнейшем росте давления интенсивность этой полосы растет, и оптическая щель медленно сдвигается в низкоэнергетическую область, принимая значение  $\sim 0.94$  эВ при максимальном значении давления  $\sim 69.5$  ГПа.

На рис.3 показано поведение края “сильного” поглощения с ростом давления в тонком образце и кра-

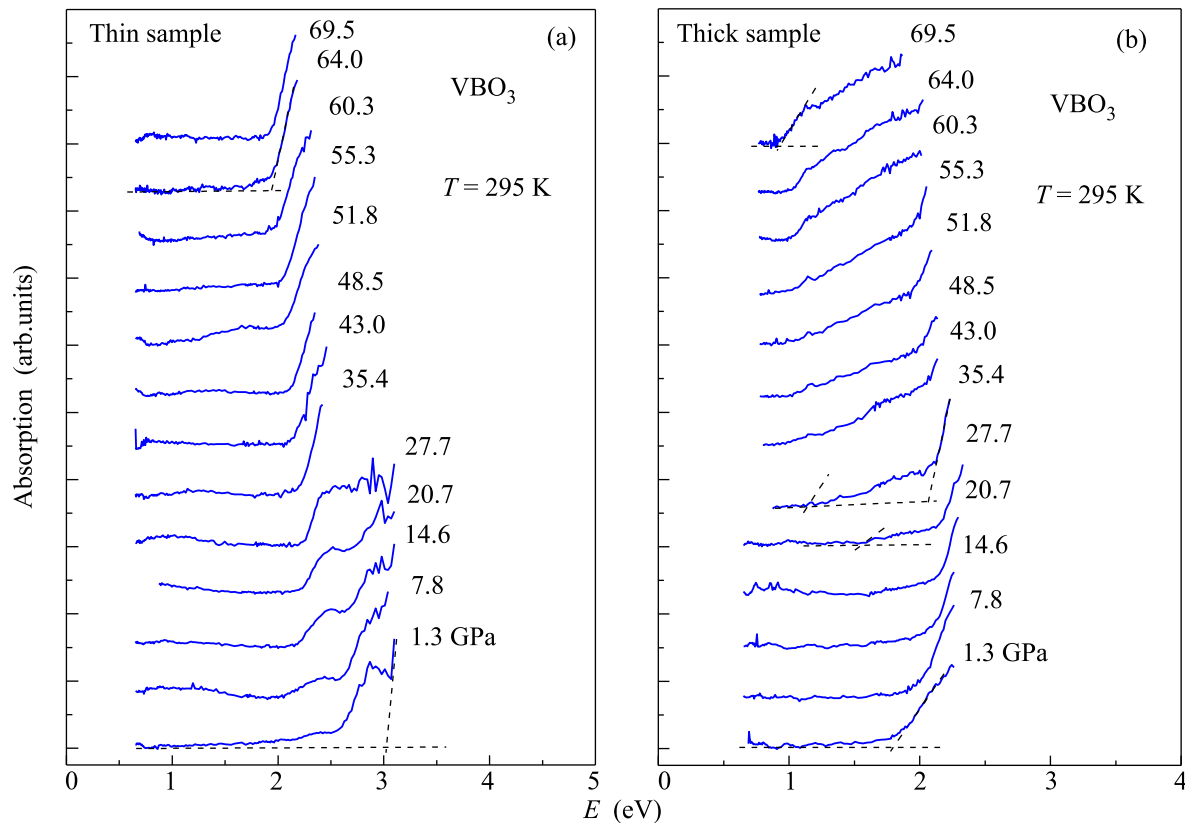


Рис.2. Спектры оптического поглощения в “тонком” (а) и “толстом” (б) образцах  $VBO_3$ , измеренные при различных давлениях при комнатной температуре

ев “слабого” и “фиктивного” поглощения в толстом образце. Для сравнения там же показано поведение края поглощения в кристалле  $FeVO_3$  [7]. Таким образом, можно выделить два края фундаментального поглощения: край “сильного” поглощения в случае тонкого образца и край “слабого” поглощения для толстого образца. При критическом давлении  $P_C \sim 30$  ГПа происходит падение оптической щели в обоих образцах, при этом край поглощения становится резким. Скачки краев поглощения указывают на электронный переход, который может быть связан со структурным фазовым переходом, сопровождающимся скачком объема элементарной ячейки кристалла, и, как следствие, – со скачком параметра кристаллического поля  $\Delta$ .

Аргументом в пользу возможных структурных превращений в  $VBO_3$  при 30 ГПа служат микрофотографии толстого кристалла, снятые при разных давлениях в оптическом микроскопе (рис.4). При давлениях  $P < 30$  ГПа не было замечено никаких изменений гомогенности кристалла, тогда как сразу выше 30 ГПа зафиксировано появление трещин, что может быть связано со структурным переходом. На микро-

изображениях рис.4 видно появление дефектов в толстом кристалле при  $P > 30$  ГПа. Для исследования природы этих превращений необходимо проведение экспериментов по рентгеновской дифракции при высоких давлениях.

После электронного перехода при  $P > 30$  ГПа оба края “сильного” и “слабого” поглощений линейно уменьшаются с давлением вплоть до максимального значения в нашем эксперименте  $P = 69.5$  ГПа. Аппроксимация барической зависимости оптической щели линейной функцией

$$E(P) = E(0) \cdot (1 - P/P_{met}) \quad (1)$$

позволяет оценить величину давления  $P_{met}$ , при котором оптическая щель обратится в нуль и произойдет полная металлизация (рис.5). При отсутствии дополнительных переходов аппроксимация дает следующие параметры:

Для края “сильного” поглощения

$$E(0) = 2.52 \pm 0.04 \text{ эВ}, \quad P_{met} = 293 \pm 20 \text{ ГПа.}$$

Для края “слабого” поглощения

$$E(0) = 1.27 \pm 0.08 \text{ эВ}, \quad P_{met} = 260 \pm 50 \text{ ГПа.}$$

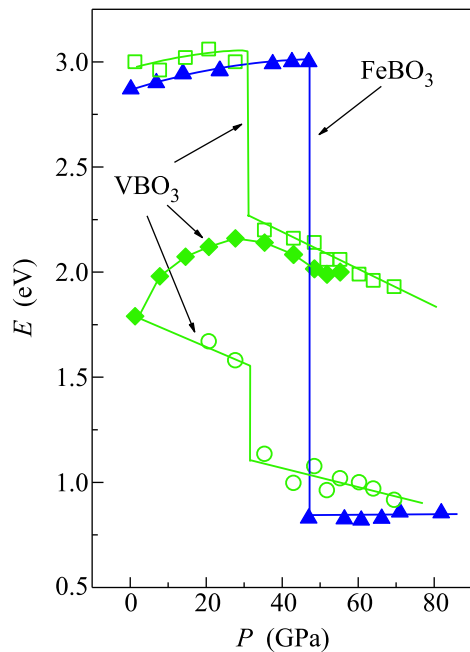


Рис.3. Барическая зависимость края “сильного” поглощения в “тонком” кристалле  $VBO_3$  (квадраты), края “слабого” поглощения (кружки) и “фиктивного” края поглощения в “толстом” кристалле  $VBO_3$  (ромбы). Показано также поведение края поглощения в монокристалле  $FeBO_3$  (треугольники) [7]

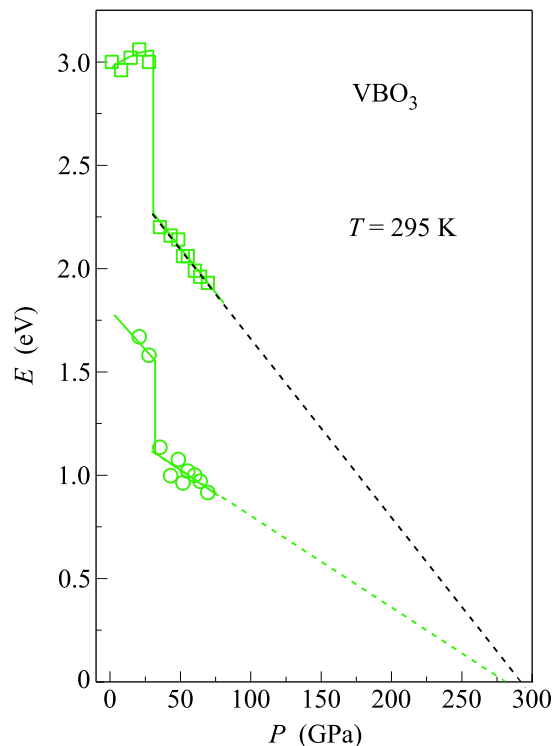


Рис.5. Линейная экстраполяция зависимости от давления энергии краев оптического поглощения в “тонком” и “толстом” кристаллах  $VBO_3$ . Край “сильного” поглощения – квадраты, край “слабого” поглощения – кружки

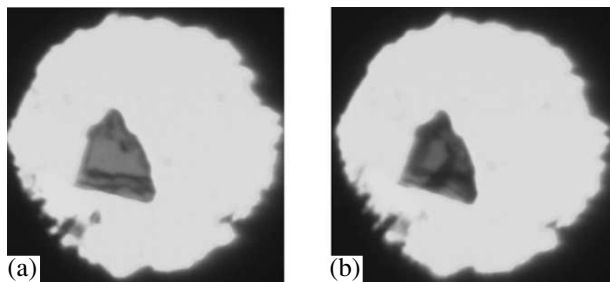


Рис.4. Изменение монокристаллов  $VBO_3$  под давлением: (а)  $P = 27.7$  ГПа и (б)  $P = 35.1$  ГПа. Видны оптические дефекты, возникающие при электронном переходе в области давлений  $P \sim 30$  ГПа, которые, вероятно, связаны со структурным фазовым переходом

Отметим, что при переходе через критическое давление цвет образцов изменился. Это хорошо видно на примере толстого кристалла, цвет которого из светло-коричневого превратился в темно-коричневый (см. рис.1 и 4).

**4. Обсуждение результатов.** Расчеты электронной структуры из первых принципов для боратов переходных элементов показали наличие сильной  $sp$ -гибридизации внутри  $BO_3$  группы, что приводит к малому перекрытию орбиталей металла  $d(M)$  и кислорода  $p(O)$  и, как следствие, уменьшению, по

сравнению с типичными оксидами, интеграла меж-атомных  $d-d$  перескоков  $t$  [14, 16, 17]. В силу этого, для данных материалов легко выполняется условие локализации носителей  $U > W$ , где  $U$  – энергия кулоновского взаимодействия,  $W = 2zt$  – ширина  $d$  зоны ( $z = 6$  – число ближайших соседей). Учитывая “кулоновскую” природу диэлектрической щели, можно ожидать, что при высоких давлениях в системах такого рода будет достигнут мотовский режим  $U < W$  и произойдет переход диэлектрик – металл с резким изменением магнитных и оптических свойств.

Оптические измерения, проведенные в настоящей работе на двух монокристаллах  $VBO_3$  разной толщины, позволили проследить особенности спектров поглощения и изменения электронной структуры под давлением. Измерения на тонком образце показали, что оптическая щель составляет  $E_0 \approx 3.02$  эВ, что близко к величине щели в кристалле  $FeBO_3$ .

Мы предлагаем следующую интерпретацию оптических спектров  $VBO_3$ , полученных в данной работе. Согласно диаграмме Танабе-Сугано [18, 19], показывающей расщепление уровней ионов  $V^{3+}$  в кристаллическом поле кубической симметрии, в спектре погло-

шения ванадия имеется три широких полосы, которые соответствуют интенсивным (разрешенным) переходам иона  $V^{3+}$  с основного терма  ${}^3T_1 (t_{2g}^2 e_g^0)$  на возбужденные  ${}^3T_2 (t_{2g}^1 e_g^1)$ ,  ${}^3T_1 (t_{2g}^1 e_g^1)$  и  ${}^3A_2 (t_{2g}^0 e_g^2)$ . Ранее [11] для  $VBO_3$  была определена величина кристаллического поля  $\Delta = 1.21$  эВ по энергии пика в спектре оптического поглощения в предположении, что этот пик обусловлен  $d-d$  переходами с основного терма  ${}^3T_1$  в первый возбужденный терм  ${}^3T_2$ . На основе экспериментальных данных настоящей работы внутри щели между валентной зоной и зоной проводимости можно выделить три группы промежуточных полос с энергиями 2.87, 2.45 и 1.72 эВ, соответствующими разрешенным и запрещенным  $d-d$  переходам с основного уровня  ${}^3T_1$  иона  $V^{3+}$  на возбужденные уровни.

При низком давлении 1.3 ГПа интенсивность полосы  $\sim 2.87$  эВ в максимуме почти на порядок превосходит максимальную пиковую интенсивность полосы 2.45 эВ. Поэтому полосу поглощения 2.87 эВ логично приписать разрешенному интенсивному  $p-d$  переходу с переносом заряда из основного терма  $t_{2g}^2 e_g^0 p^6$  ( ${}^3T_1$ ) на уровень  $t_{2g}^2 e_g^1 p^5$ . Интенсивность полосы 2.45 сильно зависит от давления. Можно предположить, что эта полоса поглощения связана с разрешенным  $d-d$  переходом из основного терма  ${}^3T_1$  на уровень  ${}^3A_2$  с энергией  $2\Delta$ . В спектре поглощения толстого образца видна третья широкая полоса 1.72 эВ, интенсивность которой зависит от давления. Согласно диаграмме Танабе-Сугано, в данном энергетическом интервале нет пересечения основного и возбужденных термов. Воздействие высокого давления может привести к понижению симметрии кристаллической решетки и, соответственно, дополнительному расщеплению двукратно вырожденного  ${}^1T_2$  терма. Кроме того, большая барическая производная этой полосы может указывать на существенный вклад в ее формирование переходов с переносом заряда  $p^6 d^2 \rightarrow p^5 d^3$  с потолка валентной зоны.

Мы полагаем, что скачкообразное изменение всех спектров в кристалле  $VBO_3$  при давлении  $P_C \sim 30$  ГПа, по-видимому, связано со структурным фазовым переходом первого рода. Следствием такого перехода будет скачкообразное увеличение параметров  $\Delta$  и  $t$ , зависящих от межатомного расстояния.

В заключение отметим, что данные оптического поглощения в кристалле  $VBO_3$  указывают на электронный переход при  $P_C \sim 30$  ГПа, сопровождающийся резким изменением оптических свойств и падением оптической щели от  $E_0 = 3.02$  до 2.25 эВ. Тот факт, что в фазе высокого давления  $E_0$  не обращается в нуль, а принимает значение, типичное для полупро-

водников, говорит о переходе типа полупроводник-полупроводник. Величина критического давления, при котором возможен переход в металлическое состояние, составляет  $P_{met} \sim 290$  ГПа.

Авторы благодарны В.В. Руденко за предоставление образцов для данного исследования и И.С. Эдельман за обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 07-02-00490а, # 08-02-00897а и # 08-02-90708моб.ст), Роснауки (проект # МК-4278.2008.2) и программы ОФН РАН "Сильно коррелированные электроны".

1. I. Bernal, C. W. Struck, and J. G. White, *Acta Cryst.* **16**, 849 (1963).
2. И. С. Любутин, В. А. Саркисян, А. Г. Гаврилюк и др., *Известия РАН, серия физ.* **67**, 1018 (2003).
3. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, С. Г. Овчинников, И. С. Любутин, *ЖЭТФ* **126**, 650 (2004).
4. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin et al., *ЖЭТФ* **127**, 780 (2005).
5. И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, И. С. Любутин и др., *Письма в ЖЭТФ* **74**, 26 (2001); *JETP Lett.* **74**, 24 (2001).
6. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 788 (2002). *JETP Lett.* **76**, 664 (2002).
7. И. А. Троян, М. Еремец, А. Г. Гаврилюк, И. С. Любутин, *Письма в ЖЭТФ* **78**, 16 (2003). *JETP Lett.* **78**, 13 (2003).
8. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, R. Boehler, and I. S. Lyubutin, *Письма в ЖЭТФ* **75**, 25 (2002). *JETP Lett.* **75**, 23 (2002).
9. С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, *ЖЭТФ* **125**, 150 (2004).
10. С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **134**, 172 (2008).
11. Н. Б. Иванова, Н. В. Казак, В. В. Марков и др., *ФТТ* **46**, 1422 (2004).
12. N. V. Kazak, A. M. Potseluyko, S. G. Ovchinnikov, and V. A. Chernov, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 507 (2006).
13. N. V. Kazak, A. M. Potseluyko, S. G. Ovchinnikov et al., *Physica B* **378-380**, 327 (2006).
14. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев и др., *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).
15. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, Т. И. Васильева, В. Н. Селезнев, *ФТТ* **14**, 2810 (1972).
16. A. V. Postnikov, St. Bartkowski, M. Neumann et al., *Phys. Rev. B* **50**, 14849 (1994).
17. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., *Письма в ЖЭТФ* **77**, 747 (2003). *JETP Lett.* **77**, 619 (2003).
18. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 753 (1951).
19. Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов, *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*, М.: Наука, 1976.