

Структурный и электронные переходы в ферро-борате гадолиния $GdFe_3(BO_3)_4$ при высоких давлениях

А. Г. Гаврилюк^{*+}, С. А. Харламова[△], И. С. Любутин⁺¹⁾, И. А. Троян^{*}, С. Г. Овчинников[△], А. М. Поцелуйко[△],
М. И. Еремеев[□], Р. Бёллер^{□ 2)}

^{*} Институт физики высоких давлений РАН, 142092 Троицк, Московская обл., Россия

⁺ Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

[△] Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

[□] Max-Planck Institut für Chemie, 55020 Mainz, Germany

Поступила в редакцию 30 июля 2004 г.

В кристаллах ферро-бората гадолиния $(GdFe_3(BO_3)_4)$ исследованы оптические свойства и кристаллическая структура под воздействием высоких давлений, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями. Из данных по рентгеновской дифракции при давлении 25.6 ГПа обнаружен структурный фазовый переход первого рода с сохранением тригональной симметрии и со скачком объема элементарной ячейки на 8%. Получено уравнение состояния и оценена сжимаемость кристалла в фазах до и после структурного перехода. Из оптических спектров обнаружено два электронных перехода при давлении ~ 26 ГПа и ~ 43 ГПа. При первом переходе оптическая щель испытывает скачкообразное падение от 3.1 эВ до величины порядка 2.25 эВ. При втором переходе при $P = 43$ ГПа, оптическая щель падает до значения ~ 0.7 эВ, демонстрируя переход типа диэлектрик – полупроводник. На основе теоретической модели, разработанной для кристалла $FeBO_3$, и с учетом некоторых структурных аналогий этих материалов предложено объяснение аномалий оптических спектров при высоких давлениях.

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

1. Введение. Кристалл $GdFe_3(BO_3)_4$ относится к семейству редкоземельных боратов $RM_3(BO_3)_4$ (R = редкоземельный элемент, $M = Al, Ga, Fe, Sc$), изоструктурных природному минералу хантиту (*huntite*) $CaMg_3(CO_3)_4$ [1], и обладает тригональной симметрией с пространственной группой $R32 (D_{3h}^7)$ [2, 3]. Недавно в этих материалах обнаружены нелинейные оптические и лазерные свойства [4–6], что привлекло большое внимание исследователей.

Структуру редкоземельных ферро-боратов $RFe_3(BO_3)_4$ можно представить в виде слоев, перпендикулярных оси $c (C_3)$ и состоящих из тригональных призм RO_6 и меньших по размеру октаэдров FeO_6 [2, 3]. Октаэдры FeO_6 соединены гранями и образуют винтовые одномерные слабо связанные между собой цепочки, вытянутые вдоль оси c . Атомы бора формируют изолированные треугольники с атомами кислорода, образуя группы BO_3^{3-} двух типов. Треугольники одного типа $B(1)O_3$ соединены вершинами только с многогранниками FeO_6 , а другого – $B(2)O_3$ соединены двумя верши-

нами с различными цепочками октаэдров FeO_6 , а третьей вершиной – с призмой RO_6 .

Физические свойства редкоземельных ферро-боратов мало изучены, что во многом обусловлено трудностью получения качественных кристаллов, особенно для оптических исследований. Из измерений магнитной восприимчивости, намагниченности и теплоемкости недавно установлено [7, 8], что борат $GdFe_3(BO_3)_4$ является скомпенсированным антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 38$ К, а около 10 К в кристалле происходит спин-переориентационный переход (спин-флоп). Предполагается, что ниже T_N магнитное упорядочение относится к ионам железа, тогда как ионы Gd^{3+} остаются парамагнитными по крайней мере до гелиевых температур [7]. Кроме того, совсем недавно в этом кристалле обнаружен также структурный фазовый переход при $T = 156$ К [9].

В настоящей работе исследованы оптические свойства и преобразование кристаллической структуры в кристалле $GdFe_3(BO_3)_4$ под воздействием высоких давлений, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями. Обнаружено два фазовых перехода при давлении ~ 26 ГПа и ~ 43 ГПа со скачкообразным

¹⁾ e-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

²⁾ R. Boehler.

уменьшением оптической щели и переходом диэлектрика в полупроводниковое состояние.

2. Методика эксперимента. Высококачественные прозрачные кристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ темно-зеленого цвета были выращены методом из раствора в расплаве [10]. При нормальном давлении параметры решетки найдены равными $a = 9.5491(6)$ и $c = 7.5741(5)$ Å.

Рентгенодифракционные исследования при воздействии высоких давлений до $P = 40$ ГПа проводились на поликристаллическом образце, полученном раздроблением монокристалла, при комнатной температуре в камере с алмазными наковальнями на специализированной лабораторной установке в институте химии Макса Планка (Майнц, Германия). Источником рентгеновских лучей служил вращающийся Mo-анод (0.7093 Å) со специальной системой фокусировки. Спектры в геометрии пропускания регистрировались Image Plate-детектором. Камера высокого давления позволяла регистрировать спектры в диапазоне 30° значений углов 2Θ . Диаметр алмазных наковален составлял 300 мкм, а диаметр отверстия в вольфрамовой гаскете, куда помещался образец, – около 100 мкм. Средой для передачи давления служила полиэтилсилаксановая жидкость ПЭС-5. Для обеспечения квазигидростатических условий рабочий объем камеры на 1/3 заполнялся образцом и на 2/3 – жидкостью ПЭС-5. Для измерения давления использовалась стандартная методика по сдвигу линии флюоресценции рубина.

Оптические спектры поглощения снимались на монокристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в диапазоне давлений до 60 ГПа при комнатной температуре в камере с алмазными наковальнями. Использовались алмазные наковальни диаметром около 400 мкм. Отверстие в центре рениевой гаскеты имело диаметр ~120 мкм. Для измерений из массивного монокристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выкалывалась тонкая пластина размером приблизительно $50 \times 40 \times 15$ мкм, пучок света был направлен перпендикулярно базисной плоскости кристалла. Средой для передачи давления служила жидкость ПЭС-5, обеспечивающая квазигидростатические условия сжатия. После снятия давления монокристалл остался не разрушенным. Оптическая установка для исследования спектров поглощения при высоком давлении позволяет проводить измерения в видимом и ближнем ИК диапазоне (от 0.3 до 5 мкм). В видимой области в качестве детектора использовался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-100), а в ближней ИК области свет детектировался германиевым диодом, охлаждаемым до температуры жидкого азота. Диаметр светового пят-

на на образце был порядка 20 мкм. Спектр поглощения вычислялся по стандартной методике из формулы $I = I_0 \exp(-\alpha d)$, где d – толщина образца, I_0 – интенсивность опорного сигнала вне образца и α – коэффициент оптического поглощения.

3. Экспериментальные результаты. 3.1. Рентгеновские исследования под давлением.

Эволюция рентгеновских дифрактограмм с давлением приведена на рис.1. С ростом давления по-

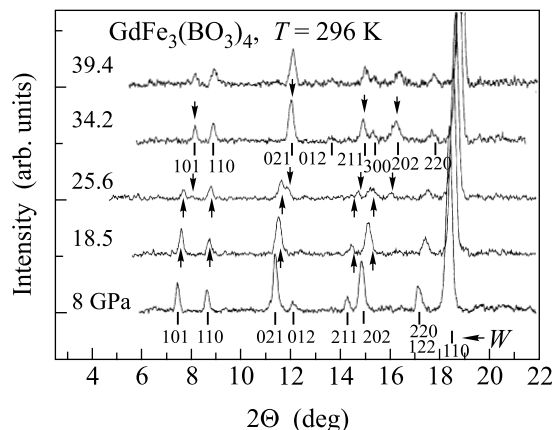


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы поликристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре для некоторых давлений ниже и выше фазового перехода. Буквой *W* обозначено положение рефлекса от вольфрамовой гаскеты.

ложение основных пиков сдвигается в сторону больших углов и при $P > 25$ ГПа наблюдается появление новых пиков, указывая на преобразование кристаллической структуры. При $P = 25.6$ ГПа видны рефлексы от двух фаз, обусловленные сосуществованием фаз низкого и высокого давлений. Это может быть связано как с неполной гидростатичностью и наличием градиента давлений в камере, так и с особенностью структурного фазового перехода первого рода. Из рис.1 видно, что набор основных пиков новой фазы высокого давления идентичен пикам фазы низкого давления. Поэтому фаза высокого давления была проиндексирована в предположении сохранения симметрии кристалла при структурном фазовом переходе (см. рис.1). На рис.2 приведена зависимость объема элементарной ячейки $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от давления при комнатной температуре как результат обсчета данных рис. 1. Экспериментальные точки в фазе низкого давления были аппроксимированы уравнением Бёрча–Мурнагана

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \right) \times$$

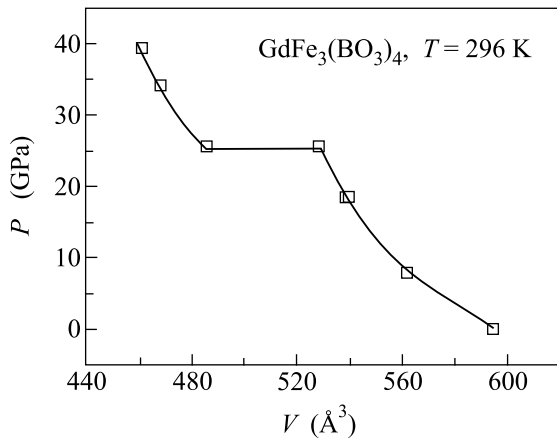


Рис.2. Барическая зависимость объема элементарной ячейки кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре. На вставках указаны параметры уравнения состояния для фаз низкого и высокого давлений

$$\times \left[\frac{3}{4}(B' - 4) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \right) - 1 \right]. \quad (1)$$

В результате аппроксимации получены объемный коэффициент всестороннего сжатия $B_0 = 159.5 \pm \pm 6.3$ ГПа, его производная $B' = 4$ (фиксировано) и объем элементарной ячейки при нормальном давлении $V_0 = 594.69 \text{ \AA}^3$. После структурного перехода при 25.6 ГПа экспериментальные точки в фазе высокого давления были аппроксимированы модифицированным уравнением Берча–Мурнагана

$$P + 25.6 \text{ ГПа} = \frac{3}{2} B_{26} \left(\frac{V}{V_{26}} \right)^{-5/3} \left(1 - \left(\frac{V}{V_{26}} \right)^{-2/3} \right) \times \left[\frac{3}{4}(B'_{26} - 4) \left(1 - \left(\frac{V}{V_{26}} \right)^{-2/3} \right) - 1 \right]. \quad (2)$$

В результате аппроксимации были получены параметры $B_{26} = 219.5 \pm 6.5$ ГПа, $B'_{26} = 4$ (фиксировано), $V_{26} = 486.022 \text{ \AA}^3$.

Таким образом, структурный переход в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $P = 25.6$ ГПа является переходом первого рода с сохранением симметрии и со скачком объема элементарной ячейки на $\sim 8\%$. Отметим, что сжимаемость кристалла в фазе высокого давления больше, чем в фазе низкого давления.

На рис.3а приведена зависимость параметров кристаллической решетки от давления. Видно, что структурный переход сопровождается скачкообразным уменьшением параметра c , тогда как параметр a уменьшается плавно. На рис.3б приведена зависимость отношения параметров решетки (a/c) от давления.

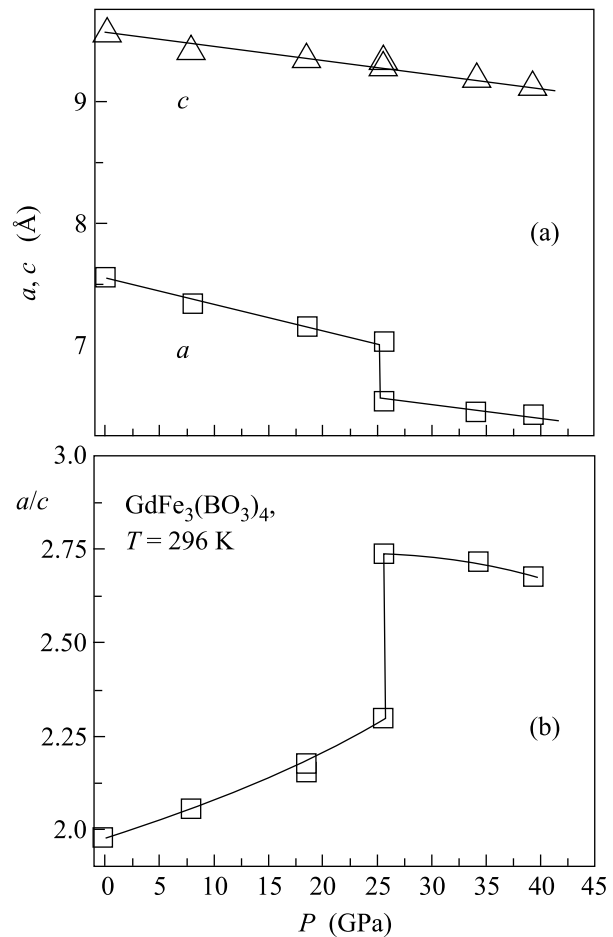


Рис.3. Зависимость от давления параметров элементарной ячейки a и c в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре (а) и отношения этих параметров (a/c) (б)

3.2. Спектры оптического поглощения. Для измерений при нормальном давлении кристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ изготавливались в форме тонких пластин площадью около 2 мм^2 и толщиной от 42 до 53 мкм. Плоскость пластин была ориентирована параллельно или перпендикулярно кристаллографической оси третьего порядка C_3 , при этом световой луч был направлен перпендикулярно плоскости пластин. Оптические спектры были сняты в спектральном диапазоне $10000\text{--}40000 \text{ см}^{-1}$ ($1.24\text{--}4.96 \text{ эВ}$) при температуре 300 К. Спектральная ширина щели решеточного монохроматора составляла 10 см^{-1} . Точность измерений оптического поглощения 3%. Исследования показали, что для обеих ориентаций спектры практически идентичны.

Спектр оптического поглощения для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при нормальном давлении и комнатной температуре показан на рис.4, где для сравнения приведен также

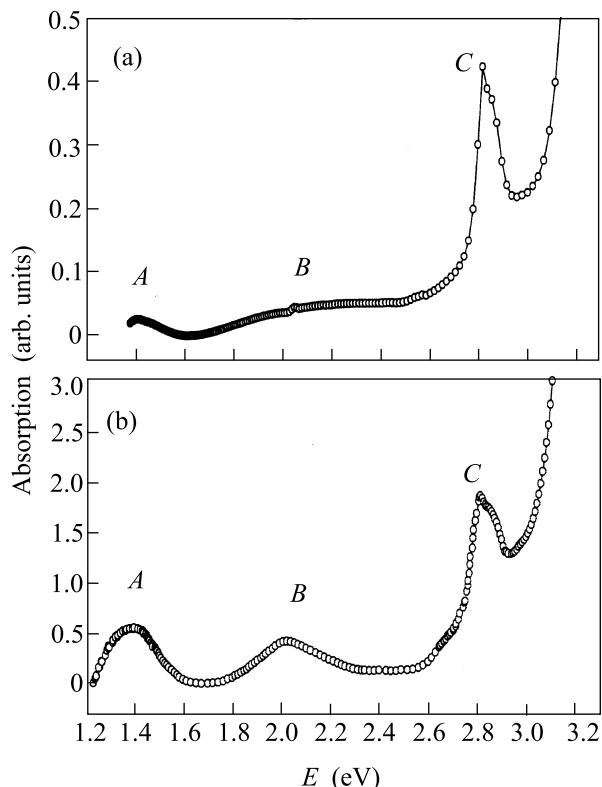


Рис.4. Спектры оптического поглощения в монокристаллах (а) – $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и (б) – FeVO_3 при нормальном давлении и комнатной температуре

и спектр хорошо изученного бората железа FeVO_3 , полученный нами ранее [11]. Мы установили, что полосы поглощения в кристаллах $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и FeVO_3 совпадают по энергиям с точностью до десятых долей эВ. Выявлены три группы полос с энергиями в области 1.4, 2.0 и 2.8 эВ. Энергетическая щель, определяющая край фундаментального поглощения в кристалле, $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, равна $E_g = 3.1$ эВ, что немного больше, чем в FeVO_3 (2.9 эВ).

На основе сходства полос поглощения можно предположить, что оптические свойства кристаллов FeVO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ совпадают в диапазоне энергий 1–3 эВ и три группы полос *A*, *B* и *C* (рис.4) обусловлены, соответственно, *d-d*-переходами ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$, ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$ и ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g,4E_g}({}^4G)$ [11].

Для выяснения возможных вкладов редкоземельных ионов были зарегистрированы спектры пропускания кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ толщиной 1.58 мм при $T = 300$ К с помощью приемников InSb и Si [12]. Установлено, что ион Gd^{3+} не имеет собственных линий поглощения в широкой спектральной области вплоть до 32500 см^{-1} (4 эВ). Поэтому полосы *A*, *B* и *C* в спектрах $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис.4) следует связать с

d-d-переходами иона железа Fe^{3+} , то есть с переходом из основного состояния 5/2 в возбужденное состояние 3/2.

Эволюция спектров оптического поглощения в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с ростом давления приведена на рис.5. До фазового перехода при $P \approx 26$ ГПа

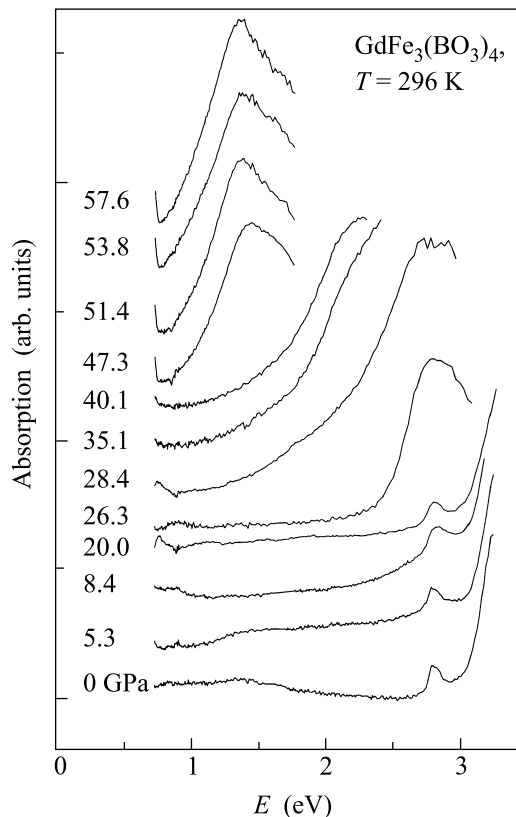


Рис.5. Спектры оптического поглощения в монокристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренные при различных давлениях при комнатной температуре

хорошо прослеживается положение полосы *C*. Оказалось, что в этой области давлений энергия полосы *C* практически не зависит от давления и равна ~ 2.8 эВ (рис.6).

В критической области около $P_{c1} = 26$ ГПа происходит заметная трансформация спектра, что очевидно связано с вышеописанным структурным фазовым переходом. При этом оптическая щель скачком уменьшается от ~ 3 эВ до величины порядка 2.25 эВ (рис.6). В новой фазе с дальнейшим повышением давления в области $26 < P < 43$ ГПа оптическая щель довольно сильно уменьшается до значения около 1.7 эВ (рис.6), а затем, при давлении $P_{c2} = (43 \pm 2)$ ГПа, скачком падает до ~ 0.7 эВ. Таким образом, при $P_{c2} \approx 43$ ГПа в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ происходит второй фазовый переход с изменением электронной

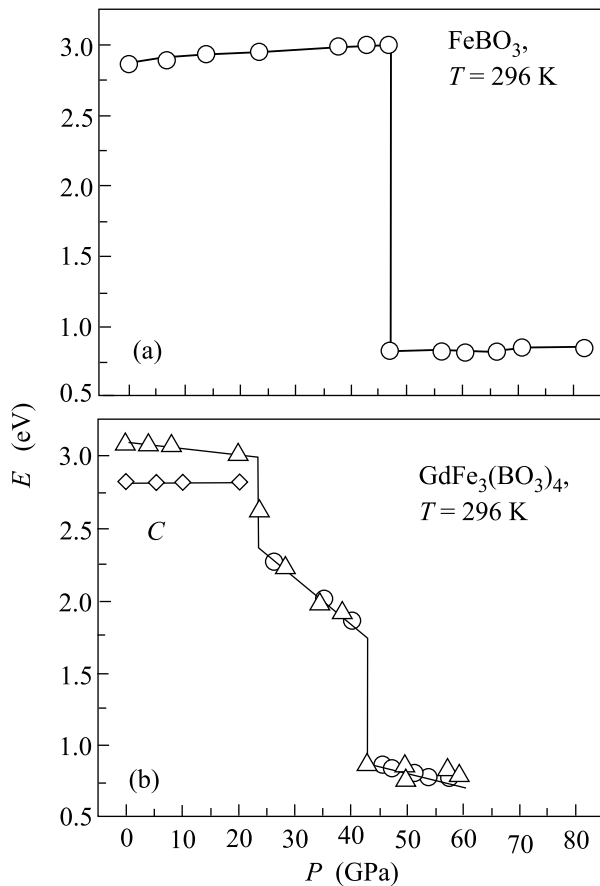


Рис. 6. Барическая зависимость края оптического поглощения в монокристаллах (а) – $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и (б) – FeBO_3 при комнатной температуре. Различные символы для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (треугольники и кружки) соответствуют различным сериям измерений, C – полоса поглощения

структуры, и по величине оптической щели этот переход можно интерпретировать как переход диэлектрик – полупроводник.

Чтобы оценить величину давления P_{met} , при котором щель обращается в ноль и происходит полная металлизация, мы аппроксимировали барическую зависимость оптической щели после перехода при $P_{c2} = 43$ ГПа линейной функцией вида

$$E = E_0 \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{\text{met}}}\right). \quad (3)$$

При отсутствии дополнительных переходов аппроксимация дает $E_0 = (1.31 \pm 0.05)$ эВ (E_0 – эффективная оптическая щель в новой фазе, экстраполированная к нулевому давлению) и $P_{\text{met}} = 135 \pm 11$ ГПа.

Таким образом, в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаружено два перехода со скачком оптической щели: при $P_{c1} \approx 26$ ГПа и при $P_{c2} \approx 43$ ГПа. Электронный пере-

ход в точке $P_{c1} \approx 26$ ГПа совпадает со структурным переходом. Весьма вероятно, что второй электронный переход при $P_{c2} \approx 43$ ГПа также сопровождается структурным переходом, однако в наших рентгеноструктурных исследованиях мы смогли поднять давление только до 40 ГПа и, по-видимому, не дошли до второго перехода. Отметим, что после снижения давления до нормального монокристалл остался не разрушенным, однако его цвет из темно-зеленого превратился в светло-коричневый.

На рис.6 показана также барическая зависимость оптической щели в борате железа FeBO_3 [13]. Величина давления, при котором происходит электронный фазовый переход с резким скачком энергетической щели в FeBO_3 близка к значению P_{c2} для кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, что дополнительно свидетельствует о схожести электронных структур этих соединений.

4. Обсуждение результатов. Сопоставление электронной структуры ферро-боратов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и FeBO_3 . Оптические спектры показывают, что электронная структура кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ близка к электронной структуре FeBO_3 и в диапазоне энергий до 4эВ в окрестности уровня Ферми определяется ионом Fe и его ближайшим окружением. Межионные расстояния Fe–O и B–O для FeBO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ также очень близки (см. таблицу). Это позволяет применить некоторые положения теоретической модели, развитые для FeBO_3 [11, 13, 14], и для кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Межионные расстояния B–O и Fe–O и величина оптической щели E_g в кристаллах $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и FeBO_3

	B–O, Å	Fe–O, Å	E_g , эВ
FeBO_3	1.3790	2.028	2.9
$\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$	1.3676	2.029	3.1

В основном состоянии диэлектрик $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет локализованные d -электроны Fe^{3+} в октаэдрах FeO_6 и локализованные f -электроны Gd^{3+} в призмах GdO_6 . Внутри группы BO_3 имеет место сильная sp -гибридизация орбиталей бора и кислорода. В то же время гибридизация d -электронов Fe с sp -электронами группы BO_3 ничтожно мала (это следует из расчетов зонной структуры FeBO_3 [15, 16]).

В одноэлектронном подходе, основанном на расчетах из первых принципов, частично заполненные d^5 -термы Fe^{3+} и f^7 -термы Gd^{3+} приводили бы к частично заполненным зонам и, следовательно, к металлическому состоянию. Но благодаря сильным электронным корреляциям как d -, так и f -электроны находятся в режиме диэлектрика Мотта–Хаббарда. По-

этому для адекватного описания электронной структуры и оптических свойств $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ необходим многоэлектронный подход с учетом сильных электронных корреляций.

Сильная бор-кислородная гибридизация в треугольнике BO_3 определяет расщепление связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей, из которых формируются потолок заполненной валентной зоны E_ν и дно пустой зоны проводимости E_c . Щель между ними $E_{go} = E_c - E_\nu$ для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ несколько больше (3.1 эВ), чем в кристалле FeBO_3 (2.9 эВ), так как меньшее расстояние В–О в первом кристалле приводит к более сильной гибридизации (см. таблицу).

На одноэлектронную схему валентной зоны и зоны проводимости накладываются одночастичные d и f -электронные резонансы с энергиями:

$$\Omega_d = E(d^{n+1}) - E(d^n), \quad \Omega_f = E(f^{n+1}) - E(f^n),$$

где $E(d^n)$ и $E(f^n)$ есть энергии многоэлектронных термов железа и гадолиния. Эти энергии вычисляются с учетом эффектов сильных электронных корреляций [13]. Ввиду малости гибридизации Fe–O и Gd–O уровни Ω практически не взаимодействуют с sp -зонами BO_3 группы.

Поскольку в диапазоне энергий $h\omega \leq 4$ эВ поглощение от иона Gd^{3+} отсутствует, то заполненный уровень $\Omega_{f\nu} = E(f^7) - E(f^6)$ лежит ниже, а пустой $\Omega_{fc} = E(f^8) - E(f^7)$ – выше этого диапазона энергий. Следовательно внутрь запрещенной зоны E_g попадают только d -состояния железа и в этом смысле можно говорить о сходстве электронной структуры FeBO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в этом диапазоне энергий. Более того, из-за близости расстояний Fe–O в октаэдрах FeO_6 для кристаллов FeBO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (см. таблицу) можно ожидать схождения параметров Рака A , B , C и кубической компоненты кристаллического поля $\Delta = \varepsilon_d(e_g) - \varepsilon_d(t_{2g})$ для иона железа. Энергии основных термов d^n -конфигураций с учетом сильных электронных корреляций выражаются через эти параметры следующим образом [11, 17]:

$$\begin{aligned} E(^5E_1, d^4) &= 4\varepsilon_d + 6A - 21B - 0.6\Delta, \\ E(^6A_1, d^5) &= 5\varepsilon_d + 10A - 35B, \\ E(^5T_2, d^6) &= 6\varepsilon_d + 15A - 21B - 0.4\Delta. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь ε_d – одноэлектронная энергия d -электрона в атоме. Для t_{2g} - и e_g -орбиталей в кубическом кристаллическом поле этот уровень расщепляется на $\varepsilon_d(t_{2g}) = \varepsilon_d - 0.4\Delta$ и $\varepsilon_d(e_g) = \varepsilon_d + 0.6\Delta$. Параметры Рака и кристаллическое поле зависят от числа

d -электронов в конфигурации d^n , однако эта зависимость довольно слабая и для простоты ею можно пренебречь. Как и в FeBO_3 , в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ спектр поглощения при $h\omega < E_g$ определяют d – d -переходы внутри иона Fe^{3+} (экситоны) с энергиями:

$$\begin{aligned} \varepsilon_A &= E(^4T_1) - E(^6A_1), \\ \varepsilon_B &= E(^4T_2) - E(^6A_1), \\ \varepsilon_C &= E(^4E_1) - E(^6A_1) \quad \text{или} \quad ^4A_1. \end{aligned} \quad (5)$$

При нормальном давлении сравнение спектров поглощения FeBO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис.4) показывает, что энергии этих экситонов количественно совпадают, что подтверждает одинаковость параметров Рака и кристаллического поля этих двух кристаллов, которые найдены равными [11, 18]: $A = 3.42$ эВ, $B = 0.084$ эВ, $C = 0.39$ эВ, $\Delta = 1.57$ эВ.

Большую интенсивность полосы поглощения C в спектре $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, как и в случае FeBO_3 , можно объяснить наложением дополнительного механизма поглощения с переносом заряда, то есть процессом $p^6d^5 \rightarrow p^5d^6$. Рождение дополнительного электрона при переходе $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ требует энергии:

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

а для уничтожения электрона (рождения дырки) при переходе $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ необходима энергия

$$\Omega_\nu = E(^6A_1, d^5) - E(^5E_1, d^4), \quad (7)$$

Уровни Ω_c и Ω_ν имеют смысл верхней и нижней хаббардовских подзон и могут быть записаны через параметры Рака в виде

$$\begin{aligned} \Omega_c &= \varepsilon_d + 5A + 14B - 0.4\Delta, \\ \Omega_\nu &= \varepsilon_d + 4A - 14B - 0.6\Delta. \end{aligned} \quad (8)$$

Разность между ними (или расщепление) определяет эффективный параметр Хаббарда:

$$\begin{aligned} U_{\text{eff}} &= \Omega_c - \Omega_n = E_0(d^4) + E_0(d^6) - 2E_0(d^5) = \\ &= A + 28B - \Delta = 4.2 \text{ эВ}. \end{aligned} \quad (9)$$

Анализ поведения оптических спектров в кристалле FeBO_3 при высоких давлениях показал [13], что с ростом давления увеличивается внутрикристаллическое поле, тогда как уширение хаббардовских подзон незначительно. С увеличением кристаллического поля энергия высокоспиновых термов ионов железа почти не меняется, а низкоспиновых – уменьшается. При $P = 47$ ГПа это приводит к кроссоверу термов, который сопровождается магнитным коллапсом

и скачкообразным изменением электронных и транспортных свойств [13].

Близость параметров электронной структуры в кристаллах $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и FeVO_3 позволяет предположить, что обнаруженный нами электронный переход в области давлений $P_{c2} = 43$ ГПа в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ также связан со спиновым кроссовером, и значения критических давлений для обоих кристаллов близки (см. рис.6).

Однако есть и отличия в поведении этих двух кристаллов при воздействии высоких давлений. Во-первых, в $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ мы обнаружили структурный и оптический переходы при 26 ГПа, которые не наблюдаются в FeVO_3 . Поскольку кристаллическая структура $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ более сложна, наличие в нем дополнительных переходов неудивительно. Теория [11, 13, 14] рассматривала изменения электронных свойств под давлением только для конкретной кристаллической решетки, и она не в состоянии объяснить переход при 26 ГПа. Для этого необходим расчет полной энергии кристалла подобно тому, как это выполнено для FeVO_3 в работе [19].

Второе отличие связано с магнитными свойствами. Оно также обусловлено более сложной кристаллической структурой $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$, в которой цепочки кислородных октаэдров, содержащие железо, слабо связаны, обменное взаимодействие между соседними ионами железа осуществляется через длинную цепочку промежуточных ионов и поэтому оно значительно слабее, чем в FeVO_3 . Действительно, температура Нееля в $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($T_N = 38$ К) на порядок ниже, чем в FeVO_3 ($T_N = 350$ К). В кристалле FeVO_3 мессбауровские спектры при комнатной температуре фиксируют магнитноупорядоченное состояние в фазе низкого давления [20], а магнитный коллапс в точке перехода при $P = P_c$ проявляется как исчезновение магнитного параметра порядка благодаря резкому понижению T_N в фазе высокого давления при спиновом кроссовере. В отличие от FeVO_3 , в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ спиновый кроссовер, фиксируемый по оптическим спектрам при комнатной температуре, происходит на фоне парамагнитного состояния и не является настоящим (магнитным) фазовым переходом. В точке кроссовера меняется эффективный магнитный момент иона Fe^{3+} , что можно наблюдать по скачкообразному изменению угла наклона температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости и по мессбауэровским спектрам. Такие исследования планируются нами в ближайшее время.

Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (проекты # 02-02-17364а, # 03-02-16286а, # 04-02-26679 и # 04-02-16945-а) и программой Отделения физических наук РАН "Сильно коррелированные электроны". А.М.П. благодарит за поддержку "Фонд поддержки российской науки".

1. J. A. Campá, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla et al., *Chem Mater.* **9**, 237 (1997).
2. N.I. Leonyuk and L.I. Leonyuk. *Progr. Crystal Growth and Charact.* **31**, 179 (1995).
3. N.I. Leonyuk. *Progr. Crystal Growth and Charact.* **31**, 279 (1995).
4. D. Jaque, *J. of Alloys and Compounds* **323–324**, 204 (2001).
5. M. Huang, Y. Chen, X. Chen et al., *Optics Commun.* **208**, 163 (2002).
6. X. Chen, Z. Luo, D. Jaque et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, 1171 (2001).
7. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim et al., *J. Magn. Mater.* **258–259C**, 532 (2003).
8. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, A. D. Vasil'ev et al., *J. Magn. Mater.* **272–276S**, E359 (2004).
9. R. Z. Levitin, E. N. Popova, R. M. Chtsherbov et al., *Письма в ЖЭТФ* **79**, 531 (2004).
10. Л. Н. Безматерных, С. А. Харламова, В. Л. Темеров, *Кристаллография* **49**, 1 (2004).
11. С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, *ЖЭТФ* **125**, 150 (2004).
12. E. P. Chukalina, D. Yu. Kuritsin, M. N. Popova et al., *Phys. Lett.* **A322**, 239 (2004).
13. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, С. Г. Овчинников и др., *ЖЭТФ* **79**, № 8 (2004).
14. С. Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 808 (2003).
15. A. V. Postnikov, S. T. Bartkowski, M. Neumann et al., *Phys. Rev.* **B50**, 14849 (1994).
16. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев и др., *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).
17. Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов, *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах*, М.: Наука, 1976, с. 356.
18. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, *Оптика и Спектр.* **35**, 959 (1973).
19. K. Parlinski, *Eur. Phys. J.* **B27**, 283 (2002).
20. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 788 (2002).