

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ЭНЕРГИЙ ФОТОНОВ ОТ 2 ДО 14 ЭВ

В. Г. Мокеров, В. Л. Макаров, В. Б. Тулвинский  
и А. Р. Бегинцев

Представлены измерения коэффициента отражения  $R$  монокристаллов  $V_2O_5$  в интервале энергий фотонов  $\hbar\omega$  от 2 до 14 эВ и расчеты спектральной зависимости реальной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и показателя преломления  $N$  при  $\hbar\omega \leq 7$  эВ. Приведено обсуждение полученных результатов, согласно которому оптические свойства  $V_2O_5$  при  $2.2 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 8 \div 9$  эВ связываются главным образом с  $2p$  ( $O^{-2}$ )— $3d$  ( $V^{+5}$ ) электронными переходами, а при  $\hbar\omega > 8 \div 9$  эВ с переходами между  $2p$  ( $O^{-2}$ ) и  $4s$  ( $V^{+5}$ ) электронными состояниями. Показано, что дисперсия  $\epsilon$  при  $\hbar\omega$  ниже края собственного поглощения преимущественно определяется сильными оптическими переходами вблизи 3 эВ, а край поглощения в этом материале соответствует низкоэнергетическому «хвосту» слабой полосы поглощения с максимумом при 2.5 эВ. Проведено рассмотрение формы экстремумов  $R$  ( $\hbar\omega$ ) монокристаллов  $V_2O_5$  и сравнение этих характеристик с аналогичными зависимостями для других окислов переходных металлов ( $SrTiO_3$  и  $NiO$ ), а также со спектрами пропускания слабых водных растворов  $V_2O_5$ . На основании такого рассмотрения сделано предложение о значительном вкладе локализованных возбуждений наряду с междузонными переходами в оптические свойства этого материала.

Несмотря на возрастающий интерес к электронной структуре (ЭС) окислов  $3d$ -переходных металлов, сейчас еще мало известно об ЭС пятиокиси ванадия, являющейся типичным представителем этих соединений. Литературные сведения об основных параметрах ЭС  $V_2O_5$  были получены преимущественно при изучении явлений переноса [1-3] и касались лишь узкого энергетического интервала вблизи уровня Ферми  $\epsilon_F$ .

Результаты таких исследований часто носили несогласованный характер, что вполне естественно, учитывая их зависимость от механизма рассеяния носителей тока, определяемого степенью чистоты и стехиометрическим составом измеряемых образцов. С другой стороны, устойчивые экспериментальные данные могут быть получены при исследовании оптических свойств в области собственного поглощения, которые определяются фундаментальными свойствами материала и дают прямые сведения об ЭС твердых тел в широком интервале энергий. На основании этих исследований могут быть также сделаны важные заключения о характере электронных состояний, участвующих в оптических переходах. В случае  $V_2O_5$  в литературе имеются лишь детальные сведения о спектральном ходе коэффициента поглощения  $\alpha$  в узком интервале  $\hbar\omega$  вблизи собственного края ( $\epsilon_g = 2.2$  эВ) [4] и первые результаты измерений спектральной зависимости коэффициента отражения  $R$  для  $1.4 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 6$  эВ [5] и фотоэлектрических свойств [6]. Однако к настоящему времени отсутствуют данные о спектральном ходе  $\epsilon$  и  $N$  при  $\hbar\omega > \epsilon_g$  и оптических свойствах этого окисла для  $\hbar\omega > 6$  эВ, необходимые для выяснения основных закономерностей оптических свойств и установления правильного подхода к ЭС  $V_2O_5$ . Изучению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

В качестве экспериментальных образцов для измерения спектров  $R$  служили крупные, совершенные монокристаллы  $V_2O_5$ , выращенные в Ин-



ституте кристаллографии АН СССР методом зонной плавки в кислородной атмосфере из специально синтезированного очищенного реактива, содержание основного вещества ( $V_2O_5$ ) в котором составляло 99.99%. Подробное изложение метода выращивания, содержание примесей в исходном продукте и дефектные полученные кристаллов дано в [7]. Кристаллы имели желтовато-коричневую окраску и слоистый вид. Они легко скалывались вдоль кристаллографических плоскостей (010), но не для других направлений. Для измерений использовались свежие сколы, имеющие чистые зеркальные поверхности с типичными размерами: 3, 0.8 и 0.05 см вдоль кристаллографических направлений  $c$ ,  $a$  и  $b$  соответственно. Измерения спектров отражения в интервале от 2 до 14 эВ проводились на отечественном УФ спектрофотометре. Измерения проводились по точкам с интервалом в 0.1 эВ для спектральной ширины щелей монохроматора 0.5 нм при нормальном падении света на образец с преимущественной ориентацией вектора поляризации света (30%)  $E$  параллельно оси  $a$  ( $E \parallel a$ ). Отсчет  $R$  производился по отношению к коэффициенту отражения

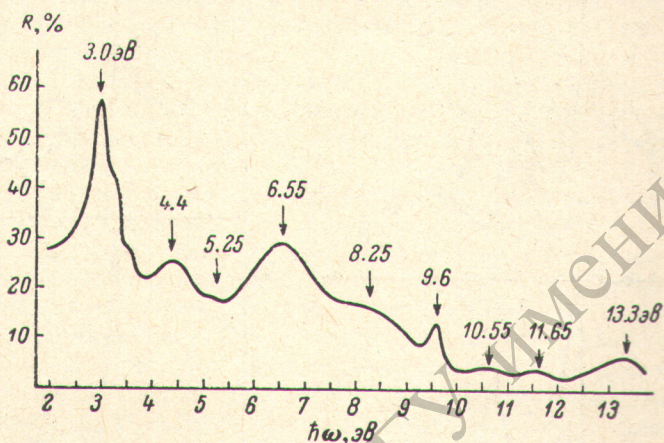


Рис. 1. Спектр отражения монокристаллов  $V_2O_5$  в интервале энергий фотонов от 2 до 14 эВ.

калиброванной кварцевой пластины. Относительная погрешность измерений составляла: в области  $2 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 6 \text{ эВ}$   $\pm 2\%$ ,  $6 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 7 \text{ эВ}$   $\pm 5\%$  и для  $7 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 14 \text{ эВ}$   $\Delta R/R = \pm 2\%$ . Для  $\hbar\omega$  от 2 до 6 эВ указанная погрешность определялась точностью измерительных приборов. Отклонения плоскостности рабочей грани образца от идеальной учитывались путем применения фотометрической сферы для регистрации интенсивности отраженного света. Было показано, что реальная волнистость поверхности образца приводит к концентрированию отраженного света в конусе лучей с углом не более  $10 \div 12^\circ$ . Для  $\hbar\omega$  от 6 до 7 эВ приведенная величина соответствует фотометрической точности. В случае УФ измерения проводились в сферическом фотоэлементе, здесь также не наблюдалось заметного вклада рассеяния в отраженный сигнал (конус лучей не более  $12^\circ$ ). При этом не обнаружено и заметного влияния на величину  $R$  возможного присутствия адсорбированных слоев на поверхности образца, поскольку разность значений  $R$ , полученных на свежесколотых образцах, сразу помещенных в вакуум и выдержанных на воздухе в течение длительного времени, не превышала приведенной погрешности измерений.

На основе измерений, а также результатов работы [5], где представлены спектры  $R$  для двух направлений поляризации света:  $E \parallel a$  и  $E \parallel c$ , были выполнены расчеты  $n$  и  $k$ , где  $N = n + ik$  — комплексный показатель преломления, а также  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , где  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  — комплексная диэлектрическая проницаемость, для  $E \parallel a$  и  $E \parallel c$  при  $\hbar\omega \leq 7 \text{ эВ}$  по методике расчета, изложенной в [8]. Согласно этой методике, по данным  $R$  в широком интервале  $\hbar\omega$  вычислялся спектральный ход фазового угла  $\Theta$ , учитывая что  $R$  и  $\Theta$



связаны интегральным преобразованием Крамерса—Кронига, а затем по известным  $R$  и  $\theta$  находились  $n$ ,  $\kappa$  и  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ . Также были выполнены измерения спектров пропускания слабых водных растворов пятиокси ванадия в интервале  $2 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 6.5 \text{ эВ}$ .

На рис. 1 представлены результаты измерений  $R$  монокристаллов  $V_2O_5$  для  $2 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 14 \text{ эВ}$ , а на рис. 2 и 3 приведены данные расчетов  $n$ ,  $\kappa$  и  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  при  $\hbar\omega < 7 \text{ эВ}$  в виде двух наборов кривых: для  $E \parallel a$  и  $E \parallel c$ . Основные особенности  $R$  при  $\hbar\omega < 6 \text{ эВ}$  (рис. 1) совпадают с более ранними измерениями [5], хотя и имеется некоторое расхождение по абсолютным значениям  $R$  в максимумах, сведения же по  $R$  для  $\hbar\omega > 6 \text{ эВ}$  в литературе отсутствуют.

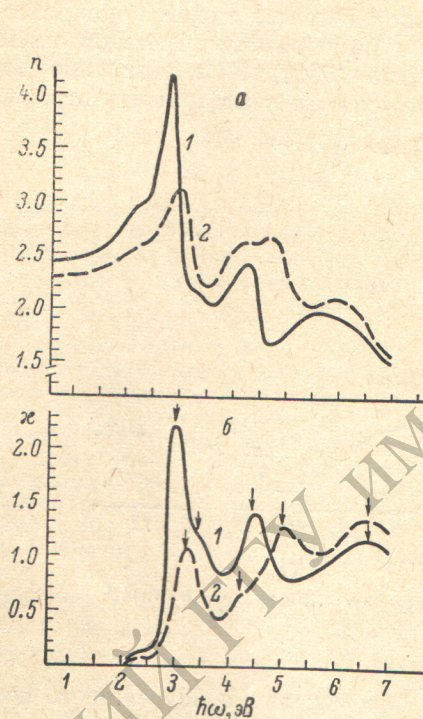


Рис. 2. Спектральная зависимость реальной  $n$  (а) и мнимой  $\kappa$  (б) частей комплексного показателя преломления  $N$ .

1 — для  $E \parallel a$ , 2 — для  $E \parallel c$ .

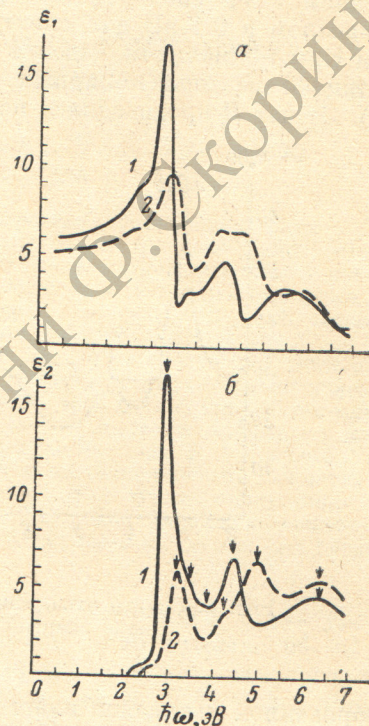


Рис. 3. Спектральная зависимость реальной  $\epsilon_1$  (а) и мнимой  $\epsilon_2$  (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  монокристаллов  $V_2O_5$ .

1 — для  $E \parallel a$ , 2 — для  $E \parallel c$ .

Как следует из рис. 2, начало сильного поглощения в  $V_2O_5$  имеет место вблизи  $2.2 \text{ эВ}$ , что согласуется как с результатами детального исследования края собственного поглощения [4], так и данными фотоэлектрических измерений [6]. В работе [5] было предложено связывать поглощение света в  $V_2O_5$  при  $\hbar\omega > 2.2 \text{ эВ}$  с электронными переходами между заполненными  $2p$ -состояниями иона  $O^{2-}$  и пустыми состояниями иона  $V^{5+}$ . Авторы [4] установили, что спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  вблизи собственного края вплоть до значений  $(2 \div 3) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  не описывается ни одним из возможных механизмов, характерных для типичных междзонных оптических переходов: разрешенных и запрещенных «вертикальных» или «невертикальных», для которых имеет место степенная зависимость  $\alpha$  от  $\hbar\omega$ . Согласно рис. 2, край поглощения в  $V_2O_5$  представляет собой низкоэнергетический «хвост» полосы, максимум которой расположен вблизи  $2.5 \text{ эВ}$ , а ширина ее составляет менее  $0.4 \text{ эВ}$ . При  $\hbar\omega > 2.6 \text{ эВ}$  расположен 2-й более сильный порог поглощения, который также является низкоэнергетическим «хвостом» полосы, центрированной при  $2.92 \text{ эВ}$



для  $E \parallel a$  и при 3.15 эВ для  $E \parallel c$ . Величина  $\chi$  в максимумах этих полос более чем на порядок превышает значения  $\chi$  для  $\hbar\omega \leq 2.5$  эВ. Аналогичным образом следующие более высокоэнергетические максимумы свидетельствуют о наличии полос поглощения при соответствующих значениях  $\hbar\omega$ . Из рис. 2, 3 можно получить сведения о дисперсионном механизме  $\epsilon$  при  $\hbar\omega < E_g$ , где выполняется простое соотношение  $\epsilon = \epsilon_1 = n^2$ , а  $\chi$  и  $\epsilon_2 = 0$ . Отсюда следует, что за дисперсию  $\epsilon$  для  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$  главным образом ответственны сильные оптические переходы вблизи 3 эВ: 2.92 эВ ( $E \parallel a$ ) и 3.15 эВ ( $E \parallel c$ ) с небольшим вкладом от слабых переходов при 2.5 эВ. При  $\hbar\omega < 1$  эВ  $\epsilon$  выходит на постоянное значение:  $\epsilon_\infty = n^2 = 6$  ( $E \parallel a$ ) и  $\epsilon_\infty = n^2 = 5.1$  ( $E \parallel c$ ). Эти значения  $\epsilon_\infty$  представляют высокочастотную диэлектрическую проницаемость  $V_2O_5$ , обусловленную электронной компонентой поляризуемости. Заметим, что низкочастотная (статическая)  $\epsilon_0$  в этом окисле составляет 13.8. Значительный вклад в  $\epsilon_0$  вносит также поляризуемость решетки, а дисперсия  $\epsilon_0$  обусловлена взаимодействием света с колебаниями кристаллической решетки ( $\hbar\omega < 0.1$  эВ).

Исходя из представленных в работе измерений спектральной зависимости  $R$   $V_2O_5$  в интервале  $2 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 14 \text{ эВ}$  и имеющихся в литературе сведений об ЭС  $V_2O_5$  [9] и других окислов переходных металлов [10-11], можно высказать некоторые предположения о классификации оптических переходов  $V_2O_5$ . Предварительно заметим, что вследствие взаимодействия внешних электронных орбиталей соседних атомов V и O в  $V_2O_5$  образуются смешанные (гибридные) состояния. Однако для простоты ниже приводится обычно используемая в литературе традиционная классификация на основе атомных орбиталей, дающих наибольший вклад в соответствующие гибридные электронные состояния. В этих окислах ближайшими к  $3d$ - и  $2p$ -электронным состояниям являются  $4s$ -состояния иона переходного металла и  $2s$ -состояния иона  $O^{2-}$ , причем  $4s$ -состояния располагаются на  $8 \div 9$  эВ выше, а  $2s$  — на 16 эВ ниже  $2p$ -состояний  $O^{2-}$ . Поскольку в  $V_2O_5$   $4s$ - и  $3d$ -состояния пусты, а  $2p$ - и  $2s$ -заполнены, то в исследованном интервале  $\hbar\omega$  наряду с  $2p \rightarrow 3d$ -оптическими переходами могут давать вклад только  $2p \rightarrow 4s$ -переходы ( $\hbar\omega \geq 8 \div 9$  эВ), а вклад в оптические свойства  $V_2O_5$  от  $2s \rightarrow 3d$ -переходов может проявиться лишь при  $\hbar\omega > 18$  эВ. Действительно, в спектральной зависимости  $R$  (рис. 1) можно выделить две области  $\hbar\omega$ : I —  $2.2 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 8 \div 9 \text{ эВ}$  и II —  $\hbar\omega \geq 8 \div 9 \text{ эВ}$ . Величина  $R$  в области I значительно выше, чем в II. Такое соотношение  $R$  в I и II, а также спектральное расположение этих областей можно объяснить, если оптические свойства в области I связаны с  $2p-3d$ -переходами, а в II с  $2p-4s$ -переходами, поскольку большие значения  $R$  и соответственно  $\chi$  (рис. 1, 2) для  $2p \rightarrow 3d$ -переходов объясняются более высокой плотностью состояний в узких  $3d$ -термах по сравнению с широкими  $4s$ -зонами. Вследствие большой ширины  $4s$ -зоны не исключена возможность проявления  $2p \rightarrow 4s$ -переходов и при  $\hbar\omega < 8 \div 9$  эВ, где они будут перекрываться с  $2p-3d$ -переходами.

Наконец, представляет интерес подробнее рассмотреть один из наиболее важных факторов спектральной зависимости оптических свойств  $V_2O_5$ : наличие узких, почти резонансных пиков  $R$ ,  $\epsilon$ ,  $N$  (особенно для  $E \parallel a$ ), редко встречающихся в типичных полупроводниках, учитывая, что форма экстремумов  $R$  ( $\hbar\omega$ ) позволяет судить о характере электронных состояний, участвующих в оптических переходах. В зависимости от конкретной ЭС кристаллов существуют два различных подхода для описания их оптических свойств, определяемых плотностью начальных и конечных состояний, а также матричными элементами  $M_{if} = \int \Psi_f E \nabla \Psi_i dr$ , где  $\Psi_i$  и  $\Psi_f$  — соответственно волновые функции начальных и конечных состояний для оптических переходов,  $E$  — вектор поляризации света. Если  $\Psi_i$  и  $\Psi_f$  являются размазанными по кристаллу волновыми функциями Блоха, энергия электрона  $\mathcal{E}$  будет сильной функцией волнового вектора  $k$ . При этом оказывается, что  $M_{if}$ , как правило, мало меняется по зоне Бриллюэна для данной пары энергетических зон и обычно полагается кон-



стантой ( $M_{if}$  не зависит от  $\mathcal{E}$  и  $k$ ) [12], и спектральная форма  $\epsilon$  почти полностью определяется  $g(\mathcal{E}_i, \mathcal{E}_f)$ -междузонной (объединенной) функцией плотности состояний, имеющей особенности в «критических» точках зоны Бриллюэна

$$\epsilon_2 \sim |M_{if}|^2 g(\mathcal{E}_i, \mathcal{E}_f). \quad (1)$$

Следует заметить, что вследствие характерного для зонного приближения правила отбора —  $k_i = k_f$ , — в случае разрешенных по  $k$  переходов  $g(\mathcal{E}_i, \mathcal{E}_f)$  не может быть представлена в виде произведения двух множителей  $g(\mathcal{E}_i)$  и  $g(\mathcal{E}_f)$ .

Учитывая зависимость  $M_{if}$  от  $\nabla\Psi_i$ , для слабо меняющихся с координатой блоховских волновых функций величина  $M_{if}$  будет малой (силы осцилляторов  $F_{if} \sim M_{if}^2$  также малы).

Для таких электронных состояний в оптических спектрах отсутствуют резонансы (за исключением экситонных и других многоэлектронных явлений). С другой стороны, если  $\Psi_i$  и  $\Psi_f$  локализованы на отдельных атомах или группе атомов  $\Psi_i$  и  $\Psi_f$  сильно зависят от координаты,  $F_{if}$  будут велики и вместе с плотностью состояний

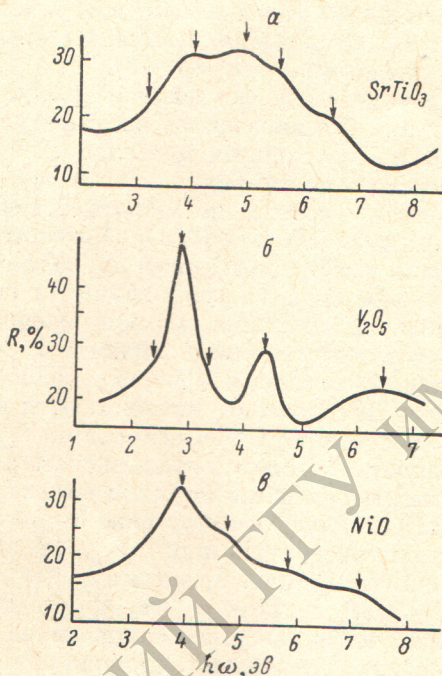


Рис. 4. Спектры отражения монокристаллов  $V_2O_5$ ,  $SrTiO_3$  и  $NiO$ .

а —  $R(\hbar\omega) V_2O_5$  для  $E \parallel a$  [5], б —  $R(\hbar\omega) SrTiO_3$  [12], в —  $R(\hbar\omega) NiO$  [14].

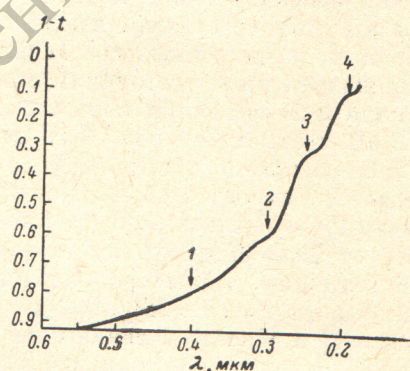


Рис. 5. Спектр пропускания  $t$  водного раствора пятиоксида ванадия.

1 — 3.1, 2 — 4.1, 3 — 4.95, 4 — 6.5 эв.

будут давать заметный вклад в спектральную зависимость  $R$ ,  $\epsilon$ ,  $N$ . Для локализованных волновых функций  $\mathcal{E}$  перестает зависеть от  $k$ , а в выражении (1) вместо  $g(\mathcal{E}_i, \mathcal{E}_f)$  следует ввести произведение  $g(\mathcal{E}_i)g(\mathcal{E}_f)$ , где  $g(\mathcal{E}_i)$  и  $g(\mathcal{E}_f)$  — плотности начальных и конечных состояний соответственно. Энергетический спектр таких состояний характеризуется узкими уровнями с высокой плотностью состояний, а спектральный ход  $R$  должен иметь вид узких резонансных пиков, разделенных глубокими провалами. Таким образом, наличие узких интенсивных пиков может свидетельствовать о локализованном характере электронных состояний, участвующих в оптических переходах. Для выяснения описания электронных состояний в  $V_2O_5$  представляет интерес сопоставить спектры  $R$   $V_2O_5$  и других окислов переходных металлов, оптические свойства которых описываются с точки зрения этих двух различных подходов. На рис. 4 представлены спектры  $R$   $V_2O_5$  [5],  $SrTiO_3$  [13] и  $NiO$  [14]. Оптические свойства этих окислов в указанных на рис. 4 интервалах связываются с переходами электронов между заполненными  $2p$  ( $O^{2-}$ )- и пустыми  $3d$ -состояниями ионов  $V^{+5}$ ,  $Ti^{+4}$  и  $Ni^{+2}$ .  $3d$ - и  $2p$ -электроны в  $SrTiO_3$  обычно относят к слабо локализованным, а их



энергетический спектр характеризуется достаточно широкими разрешенными зонами [15], тогда как  $3d$ -состояния в NiO сильно локализованы и на энергетической шкале представлены в виде узких уровней [14]. Эта ситуация непосредственно отражается в наличии более острых экстремумов  $R(\hbar\omega)$  для NiO по сравнению с SrTiO<sub>3</sub> (рис. 4). Из рис. 4 видно, что форма экстремумов  $R(\hbar\omega)$  V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не только сильно отличается от SrTiO<sub>3</sub>, но имеет еще более резонансный характер, чем у NiO. Такой вид спектра  $R$  может служить аргументом в пользу локализации  $2p \rightarrow 3d$  оптических возбуждений в V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Поскольку для локализованных электронных состояний важную роль играет лишь ближайшее окружение, а дальний порядок (симметрия кристаллической решетки) оказывает малое влияние на энергетический спектр, аналогичные оптические свойства в этом случае должны наблюдаться у кристаллов, построенных из одинаковых атомов или комплексов при различной симметрии кристаллов, или даже при отсутствии какого-либо дальнего порядка. Для дальнейшего выяснения характера оптических свойств V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> были измерены спектры пропускания водных растворов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, учитывая ее растворимость в воде. Концентрация гидратированных молекул V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в этих растворах — порядка  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> (по сравнению с  $10^{22}$  см<sup>-3</sup> для случая монокристаллов). Результаты этих измерений представлены на рис. 5. Из рис. 5 следует, что край поглощения для растворов расположен вблизи 2.3 эВ, затем имеются: слабый экстремум при 3 и более сильные при 4.0–4.1, 4.9 и 6.4 эВ, причем положение экстремумов сохранялось при вариации концентрации молекул V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в растворе в пределах двух порядков: от  $10^{16}$  до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Из сравнения рис. 5 со спектрами  $\chi$  для монокристаллов (рис. 2) видно хорошее совпадение спектрального положения главных экстремумов обоих спектров. Принимая во внимание вышесказанное, а также полное разрушение кристаллической решетки (отсутствие дальнего порядка) и взаимодействия соседних молекул V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из-за их малой концентрации в растворе, можно сделать вывод о существенной локализации оптических возбуждений как в водных растворах, так и в монокристаллах V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Это означает, что по крайней мере наиболее сильные экстремумы в оптических спектрах монокристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> связаны не с «критическими» точками зонной структуры, как для типичных полупроводников, а определяются силами осцилляторов и произведением плотностей начальных и конечных состояний. С этой точки зрения различная величина пиков  $R$ ,  $\chi$  может быть следствием правил отбора (определяется величинами  $M_{if}$ .) Например, слабую полосу при 2.5 эВ, ответственную за край собственного поглощения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 2), можно отнести к частично запрещенным переходам, а разрешенные оптические переходы дают вклад в сильное поглощение при  $\hbar\omega \geq 2.8 \div 2.9$  эВ, учитывая различную степень гибридизации  $2p$ - и  $3d$ -состояний для различных  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$ . Кроме того, спектральный ход коэффициента поглощения может резко отличаться от степенного закона, являющегося следствием параболической зависимости  $\xi$  от  $k$  в широких разрешенных зонах для типичных полупроводников. На основании вышеизложенного можно предположить, что основные закономерности ЭС V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> могут быть хорошо поняты, исходя из учета электронного строения лишь самого иона V<sup>+5</sup> и его ближайшего окружения (ионов O<sup>-2</sup>) в кристаллической решетке: комплекса из V<sup>+5</sup> и ионов O<sup>-2</sup>.

В заключение кратко рассмотрим анизотропию оптических свойств монокристаллов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, проявляющуюся в зависимости спектрального положения, а также амплитуды и ширины пиков  $\epsilon$  и  $N$  от направления вектора  $E$  (рис. 2 и 3). Особенно отчетливо анизотропный характер  $\epsilon$  и  $N$  проявляется около 3 эВ, где для  $E \parallel a$  наблюдается значительно более узкий (почти в 2 раза) и больший по величине (почти в 3 раза) пик  $\epsilon_2$ , чем для  $E \parallel c$ , что свидетельствует о меньшей локализации электронных волновых функций, ориентированных вдоль оси  $c$ , по сравнению с орбиталями с преимущественной ориентацией вдоль оси  $a$ , участвующих в данных оптических переходах. Это согласуется с большими значениями электропроводности  $\sigma$  для  $E \parallel c$  по сравнению с  $E \parallel a$  [16], а также с величинами средних



значений  $V-O$  и  $V-V$  расстояний вдоль этих осей в  $V_2O_5$  [17]. Возможно, что  $3d$ -состояния, ориентированные вдоль оси  $c$ , дают вклад в образование узких зон проводимости, а  $3d$ -орбитали, направленные преимущественно вдоль оси  $a$ , существенно локализованы. Перекрывание обоих типов  $3d$ -состояний на энергетической шкале позволяет объяснить как резонансный характер оптических спектров наряду с наличием сигнала фотопроводимости [6], так и сложный характер температурной зависимости явления переноса с участием носителей тока в этом материале.

Авторы благодарны А. А. Абдуллаеву и Г. Ф. Добржанскому за любезно предоставленные монокристаллы  $V_2O_5$ .

#### Литература

- [1] А. А. Виноградов, А. И. Шелых. ФТТ, 13, 3310, 1971.
- [2] Д. С. Волженский, М. Б. Пашковский. ФТТ, 11, 1163, 1969.
- [3] J. C. Slater, K. H. Johnson. Phys. Rev., 5B, 844, 1972.
- [4] M. Kenny, C. R. Kannewure, D. H. Whitmore. J. Phys. Chem. Sol., 27, 1237, 1966.
- [5] В. Г. Мокеров, А. В. Раков. ФТТ, 11, 197, 1969.
- [6] В. Г. Мокеров. ФТТ, 15, 2393, 1973.
- [7] А. А. Абдуллаев, Л. М. Беляев, И. В. Винаров, Г. Ф. Добржанский, Р. Г. Янкевич. Кристаллография, 14, 1095, 1969.
- [8] В. Б. Тулвинский, Н. И. Терентьев. Опт. и спектр., 28, 895, 1970.
- [9] D. W. Fischer. J. Appl. Phys., 40, 4151, 1969.
- [10] L. F. Mattheiss. Phys. Rev., 5B, 290, 1972.
- [11] K. H. Johnson, R. P. Messmer, I. W. D. Connolly. Sol. Stat. Commun., 12, 313, 1973.
- [12] М. Кардона. Модуляционная спектроскопия, 87. Изд. «Мир», М., 1972.
- [13] M. Cardona. Phys. Rev., 140, 651, 1965.
- [14] R. J. Powell, W. E. Spicer. Phys. Rev., 2B, 2182, 1970.
- [15] T. Wolfran, E. A. Kraut, F. I. Morin. Phys. Rev., B7, 1677, 1973.
- [16] Д. С. Волженский. Автореф. канд. дисс. ЛГУ, 1973.
- [17] H. G. Vachman, F. R. Ahmed, W. H. Burnes. Z. Krist., 115, 110, 1961.

Поступило в Редакцию 11 августа 1974 г.