Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 10, с. 811 – 815 © 2011 г. 25 ноября

Транспортные свойства ферробората $FeBO_3$ при сверхвысоких давлениях

И. А. Троян[+*], *А. Г. Гаврилюк*[+×], *С. Г. Овчинников* [°∇], *И. С. Любутин*[+], *Н. В. Казак*[°]

[+]*Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия*

[*]*Max-Planck Institut fur Chemie, 55020 Mainz, Germany*

[×]*Институт ядерных исследований РАН, 142190 Троицк, Россия*

[°]*Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[∇]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 17 октября 2011 г.

В камерах с алмазными наковальнями проведены измерения электросопротивления кристалла $FeBO_3$ при высоких и сверхвысоких давлениях (до 198 ГПа) и низких температурах. Установлено, что в фазе высокого давления $46 < P < 100$ ГПа энергия активации $E_{\text{ак}}$ плавно уменьшается по линейному закону от 0.55 до 0.3 эВ, а ее экстраполяция к нулю дает оценочное значение давления ≈ 210 ГПа, при котором ожидается полная металлизация. Однако выше 100 ГПа линейная зависимость $E_{\text{ак}}(P)$ плавно переходит в нелинейную. При этом температурные зависимости сопротивления при фиксированном давлении начинают существенно отклонятся от активационного закона Аррениуса и не подчиняются закону Мотта для прыжковой проводимости. Экспериментальные данные указывают на зависимость энергии активации $E_{\text{ак}}$ не только от давления, но и от температуры. При $T = 0$ щель стремится к нулю. Теоретически показано, что падение $E_{\text{ак}}$ при охлаждении можно объяснить переходом низкоспиновой фазы $FeBO_3$ в магнитоупорядоченное (антиферромагнитное) состояние.

1. Введение. Борат железа $FeBO_3$ – редкий материал, обладающий прозрачностью в видимой области и спонтанной намагниченностью при комнатной температуре. Кристалл $FeBO_3$ имеет ромбоэдрическую структуру кальцита [1] и при нормальных условиях является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом [2] и температурой Нееля около 348 K [3]. При нормальном давлении борат железа – изолятор с величиной оптической щели 2.9 эВ [4]. По электронным свойствам $FeBO_3$ – характерный представитель систем с сильной корреляцией электронов [5–8]. В зависимости от соотношения энергии кулоновского взаимодействия U (d–d-щель) и энергии переноса заряда Δ (p–d-щель переноса заряда) такие материалы могут быть либо мотовскими изоляторами [5–7] либо изоляторами с переносом заряда [8–10]. При воздействии высокого давления в системах такого рода ожидается переход диэлектрик–металл, с резким изменением магнитных и оптических свойств [9, 11].

Ранее при воздействии высоких давлений мы обнаружили в борате железа коллапс магнитного момента при $P \approx 46$ ГПа (при комнатной температуре) [12, 13] и структурный фазовый переход при ~ 53 ГПа со скачком объема элементарной ячейки на $\sim 9\%$ [14]. При этом мессбауэровские спектры ^{57}Fe указали на резкое изменение электронных свойств при $P \approx 46$ ГПа, в частности на переход ионов Fe^{3+} из высокоспинового (HS, $S = 5/2$) в низкоспиновое (LS, $S = 1/2$) состояние [13]. Спиновый HS–LS-кроссовер также сопровождается электронным переходом типа диэлектрик–полупроводник с падением оптической щели от 3 до 0.75 эВ [15–17]. При дальнейшем росте давления оптическая щель практически не меняется до 80 ГПа [16], а энергия активации падает от 0.55 эВ при 70 ГПа до 0.2 эВ при 140 ГПа. Однако вопрос об окончательной металлизации остался открытым [15].

В настоящей работе проведены прямые измерения электросопротивления кристалла $FeBO_3$ при высоких и сверхвысоких давлениях до ~ 200 ГПа (2 Мбар) в камере с алмазными наковальнями. При разных значениях давления измерена температурная зависимость сопротивления в диапазоне 4.2–300 K (или 77–300 K).

2. Методика эксперимента. Измерения сопротивления при высоком давлении в камере с алмазными наковальнями [18] проводились на специализированной установке в Группе высоких давлений Института Макса Планка (г. Майнц, Германия). Использовались составная гаскета из нитрида бора и контакты из платиновой фольги. Микрофотография сборки эксперимента приведена на рис. 1. Измерение сигналов осуществлялось двухканальным цифровым

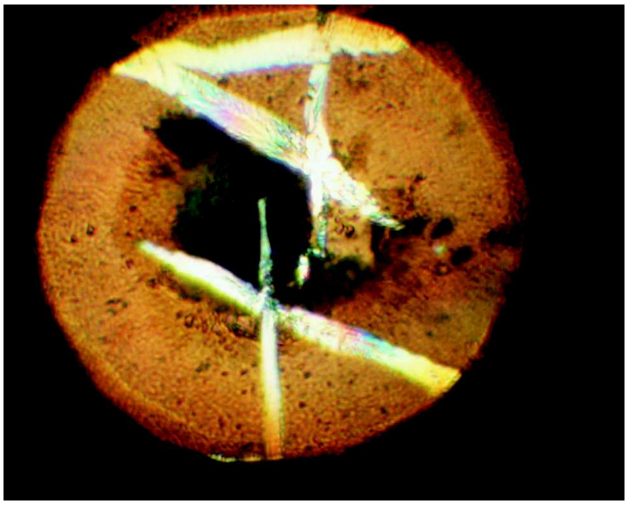

Рис. 1. Микрофотография сборки эксперимента по измерению электросопротивления в кристалле $FeBO_3$ квази-четырехконтактным методом. Диаметр рабочей площадки около 100 мкм

синхронным детектором DSP Lock-in 7265 фирмы Perkin-Elmer по квазичетырехконтактной методике. Точность измерения температуры составляла 0.1 K во всем диапазоне 4.2–300 K.

Установлено, что когда камера высокого давления находилась в криостате и была подключена к измерительной системе, ток утечки в диэлектрическом состоянии образца (при $P = 10$ ГПа) составлял 0.5 пА. Поэтому реально точность измерения сопротивления R в эксперименте определялась задающим генератором напряжения. Измерение проводилось при величине задающего напряжения 0.01 В с погрешностью 10 мкВ, что соответствует точности 0.1%.

В нашем эксперименте использовались плоские наковальни диаметром 100 мкм (см. рис. 1). Монокристаллическая пластинка $FeBO_3$ толщиной около 4 мкм с характерным размером в плоскости около 35 мкм размещалась в центре рабочего объема гаскеты из нитрида бора. Базисная плоскость пластины (111) была параллельна плоскости алмазных наковален. Никакой среды, передающей давление, в данном эксперименте не было. Для измерения давления (по рубиновой шкале) в рабочем объеме камеры были рассыпаны крошки рубина микронных размеров. Вызванный негидростатичностью разброс давления по образцу между двумя ближайшими электродами составлял 3 ГПа при давлении 100 ГПа. Эту величину мы принимаем за погрешность в измерении давления.

В процессе эксперимента давление в камере измерялось и фиксировалось при комнатной температуре. Далее камеру, подключенную к измерительной аппаратуре, помещали в гелиевый продувной криостат. На корпусе камеры крепился температурный датчик. Камеру охлаждали в течение 3 часов до температуры 77 K. При каждом фиксированном давлении измерение температурного хода сопротивления проводилось в режиме отогрева в течение 8 ч. Давление измерялось до и после температурного цикла. В многочисленных экспериментах установлено, что в данной камере давление вырастает при охлаждении и не сбрасывается при отогреве. Поэтому и в рассматриваемом эксперименте за давление на образце принималось давление, измеренное после отогрева камеры.

3. Результаты измерений и их обсуждение. Исследование электросопротивления в $FeBO_3$ было проведено до давления 198 ГПа. При каждом фиксированном давлении измерялась зависимость сопротивления от температуры в диапазоне 77–300 K (или 4.2–300 K) для того, чтобы определить тип проводимости (металл или полупроводник) и вычислить энергию активации в случае неметаллического характера проводимости.

Установлено, что при давлениях $P < 46$ ГПа образец оставался высокоомным и только в фазе высокого давления, $P > 46$ ГПа, после электронного перехода ионов Fe^{3+} в низкоспиновое состояние электросопротивление в $FeBO_3$ становилось измеримым. На рис. 2 приведена барическая зависимость сопротив-

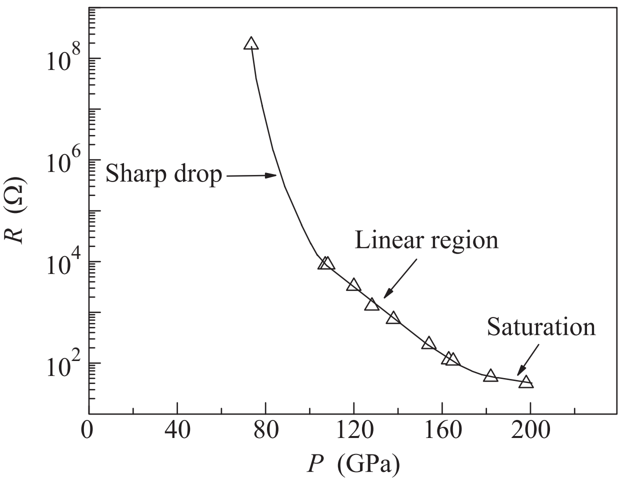

Рис. 2. Зависимость электросопротивления кристалла $FeBO_3$ от давления при комнатной температуре (300 K)

ления R при комнатной температуре. На этой зависимости можно выделить три характерные области: 1) область резкого падения сопротивления (существенно сильнее, чем экспонента), которое наблюдается сразу после перехода диэлектрик–полупроводник (давления 46–100 ГПа); 2) область равномерного экспоненциального падения сопротивления с ростом давления (100–160 ГПа); 3) область "насыщения", когда скорость падения сопротивления резко замедляется (давления 160–198 ГПа). До самого максимального давления, 198 ГПа, при комнатной температуре кристалл остается в полупроводниковой фазе и перехода в металлическое состояние не наблюдается.

На рис. 3 приведены зависимости логарифма R от обратной температуры для различных значений дав-

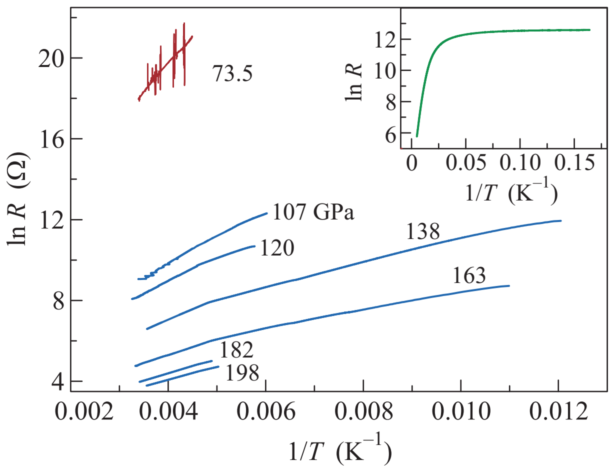

Рис. 3. Эволюция температурной зависимости электросопротивления кристалла $FeBO_3$ с ростом давления. На вставке показана зависимость $\ln R$ от обратной температуры для давления 163 ГПа во всем диапазоне температур вплоть до гелиевых

ления. Видно, что характер такой зависимости типичен для полупроводникового состояния. До давлений порядка 100 ГПа эта зависимость хорошо описывается формулой Аррениуса:

$$R = R_0 \exp(E_{\text{ак}}/kT). \tag{1}$$

поэтому можно определить энергию активации проводимости $E_{\text{ак}}$.

Выше 100 ГПа эта зависимость при низких температурах все более отклоняется от формулы (1). Особенно хорошо это видно на вставке к рис. 3, где показана зависимость $\ln R(1/T)$, измеренная до гелиевых температур при давлении 163 ГПа. Сильная нелинейность при низких температурах очевидна.

Значения энергии термической активации проводимости, вычисленные вблизи комнатной температуры для разных давлений, приведены на рис. 4. Сразу после электронного перехода при $P = 46$ ГПа значение энергии активации $E_{\text{ак}}$ составляет 0.55 эВ. В фазе высокого давления в диапазоне $46 < P < 100$ ГПа величина $E_{\text{ак}}$ резко падает до значения ~ 0.2 эВ. В диа-

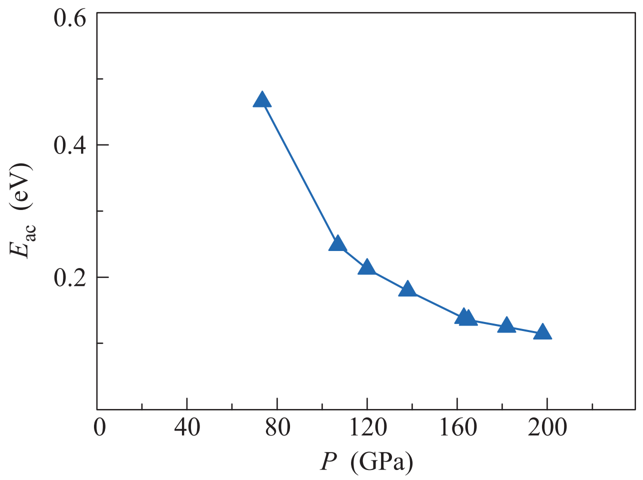

Рис. 4. Барическая зависимость энергии активации в кристалле $FeBO_3$, рассчитанной вблизи комнатной температуры (300 К)

пазоне 100–160 ГПа зависимость $E_{\text{ак}}(P)$ носит примерно линейный характер. Выше 160 ГПа барический наклон сильно уменьшается и зависимость $E_{\text{ак}}(P)$ становится более пологой.

Из приведенных данных видно, что давление, при котором должна наступить полная металлизация в кристалле $FeBO_3$, существенно выше величины 210 ГПа [13], найденной ранее путем линейной экстраполяции экспериментальных зависимостей $E_{\text{ак}}(P)$, полученных при меньших давлениях. Вместо ожидаемой металлизации при давлениях ~ 2 Мбар кристалл $FeBO_3$ перешел в аномальное узкощелевое полупроводниковое состояние со слабой зависимостью активационной щели от давления и с существенным отклонением зависимости $R(T)$ от закона Аррениуса в области низких температур.

С другой стороны, если предположить, что закон Аррениуса выполняется, то из эксперимента следует, что величина энергии активации $E_{\text{ак}}$ должна зависеть от температуры. В этом предположении из экспериментальных данных для $P = 138$ и 163 ГПа мы рассчитали температурную зависимость энергии активации $E_{\text{ак}}(T)$ (рис. 5). Из рисунка видно, что при 163 ГПа величина $E_{\text{ак}}$ не меняется с понижением температуры примерно до 100 К, при дальнейшем охлаждении она резко уменьшается и стремится к нулю при $T \to 0$. Анализ возможных механизмов переходов диэлектрик–металл [19] не выявил подобного поведения в известных ранее случаях.

4. Обсуждение результатов и их теоретический анализ. Падение $E_{\text{ак}}$ с понижением температуры, по-видимому, можно связать с появлением магнитного упорядочения в низкоспиновой системе

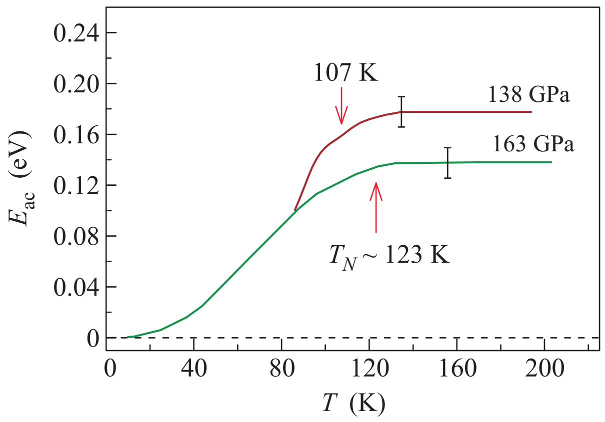

Рис. 5. Зависимости энергии активации в кристалле $FeBO_3$ от температуры при давлениях 138 и 163 ГПа, рассчитанные из экспериментальных температурных кривых сопротивления в приближении закона Аррениуса и переменной величины энергии активации. Стрелками указаны расчетные значения температур Нееля при этих давлениях для низкоспинового состояния ионов Fe^{3+} в кристалле $FeBO_3$. Барами указана статистическая погрешность при определении величины $E_{ак}$

ионов железа Fe^{3+} ($S = 1/2$). Ранее нами было экспериментально установлено [20], что выше критического давления ($P > P_c = 46$ ГПа) при низких температурах в кристалле $FeBO_3$ наблюдаются магнитные корреляции с $T_N \approx 50$ К при $P = 49$ ГПа. С увеличением давления значение T_N растет. Магнитное поведение бората $FeBO_3$ при давлениях ниже и выше спинового HS–LS-кроссовера (в HS- и LS-состояниях) детально проанализировано в работе [20]. В таблице представлены ожидаемые значения температур Нееля, рассчитанные по формуле (10) из [20]. На рис. 5 стрелками показаны ожидаемые теоретические значения T_N для давлений 138 и 165 ГПа. Видно, что аномалии на экспериментальных кривых $E_{ак}(P)$ хорошо коррелируют с предполагаемым магнитным упорядочением при этих температурах.

Теоретические значения T_N в зависимости от давления P для низкоспинового ($S = 1/2$) состояния ионов Fe^{3+} в кристалле $FeBO_3$, рассчитанные по формуле (10) из работы [20]

P	46	107	120	138	163	165	182	198
T_N	51	88	96	107	123	124	134	144

Проведенный нами ранее анализ фазовой P–T-диаграммы [20] кристалла $FeBO_3$ показал, что при приближении d-уровня к потолку валентной зоны кислородных p-состояний возникает ситуация Кондо-решетки. В этом случае адекватной моделью будет уже не многозонная модель Хаббарда, а периодическая модель Андерсена, в которой учитывается гибридизация p- и d-электронов. При давлениях, много меньших критического давления P_{c2} (см. ниже), когда d-уровень далек от потолка валентной p-зоны, эффекты гибридизации дают ничтожно малый вклад и работает многозонная модель Хаббарда. Однако вблизи ожидаемой металлизации гибридизация оказывается важна.

В общем случае диэлектрическая щель E_g определяется разностью энергий гибридизованных зон (E^+ и E^-)

$$E^{\pm} = \left[\varepsilon_d + \varepsilon_v \pm \sqrt{(\varepsilon_d - \varepsilon_v)^2 + \tilde{V}_{pd}^2}\right]/2,$$

$$E_g = E^+ - E^- = \sqrt{(\varepsilon_d - \varepsilon_v)^2 + \tilde{V}_{pd}^2}, \qquad (3)$$

где ε_d – энергия дна d-зоны, ε_v – энергия потолка валентной зоны, $\tilde{V}_{pd}$ – энергия гибридизации d-состояний переходного металла и p-состояний кислорода. Существует критическое значение давления P_{c2}, при котором узкая d-зона могла бы пересечься с потолком валентной зоны в отсутствие гибридизации. При $P < P_{c2}$ гибридизация мала и выполняется соотношение $\varepsilon_d - \varepsilon_v \gg \tilde{V}_{pd}$, т.е.

$$E_g = \varepsilon_d - \varepsilon_v. \qquad (4)$$

Вблизи перехода, когда $\varepsilon_d \to \varepsilon_v$, диэлектрическая щель $E_g = |P = P_{c2}, \varepsilon_d = \varepsilon_v| \to \tilde{V}_{pd}$. Это гибридизационная щель в парамагнитном состоянии.

В магнитноупорядоченном состоянии эффекты сильных корреляций перенормируют параметр гибридизации так, что он зависит от магнитного параметра порядка. Впервые такая перенормировка была получена для магнитных полупроводников в ферромагнитной фазе [21], а затем и для антиферромагнитного состояния [22]. Было показано, что гибридизация становится спин-зависимой и обращается в нуль при нуле температуры для одной из компонент спина (в случае антиферромагнетика), а именно

$$\tilde{V}_{pd} = V_{pd}\left(1 - \langle S_A^z \rangle / S\right), \qquad (5)$$

где $\langle S_A^z \rangle$ – z-компонента среднего спина одной из подрешеток (A), S – полный спин. Намагниченность каждой из подрешеток обращается в нуль при T_N. При $T \to 0$ средний спин сравнивается с номинальным (в пренебрежении незначительным вкладом нулевых квантовых колебаний) и щель (5) обращается в нуль.

По-видимому, этот новый механизм металлизации может объяснить экспериментальные результаты данной работы. При сверхвысоких давлениях резкое падение энергии активации $E_{\text{ак}}$, которое начинается ниже T_{N}, очень хорошо согласуется с предсказаниями теории.

Работа поддержана грантами РФФИ # 09-02-01527-а, 09-02-00127-а, 09-02-00171-а, 11-02-00291-а, 11-02-00636-а, Роснаукой в рамках госконтрактов # 16.518.11.7021 и МК-5632.2010.2, а также программой ОФН РАН "Сильные электронные корреляции".

1. I. Bernal, C. W. Struck, and J. G. White, Acta Cryst. **16**, 849 (1963).
2. М. Р. Петров, Г. А. Смоленский, А. Р. Пагурт, ФТТ **14**, 109 (1972).
3. R. Wolff, A. J. Kurtzig, and R. C. LeCraw, J. Appl. Phys. **41**, 1218 (1970).
4. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, Т. И. Васильева, В. Н. Селезнев, ФТТ **14**, 2810 (1972).
5. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) A **62**, 416 (1949).
6. N. F. Mott, Can. J. Phys. **34**, 287 (1961).
7. N. F. Mott, *Metal-insulator Transitions*, Taylor and Francis, London, 1990.
8. S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer, and F. Hulliger, Sol. State Comm. **52**, 793 (1984).
9. J. Zaanen, G. A. Sawatsky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 8 (1985).
10. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
11. R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, Science **275**, 654 (1997).
12. И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, В. А. Саркисян и др., Письма в ЖЭТФ **74**(1), 26 (2001).
13. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., Письма в ЖЭТФ **76**(11), 788 (2002).
14. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, R. Boehler et al., Письма в ЖЭТФ **75**(1), 25 (2002).
15. I. A. Trojan, M. I. Eremets, A. G. Gavriliuk, and I. S. Lyubutin, JETP Lett. **78**(1), 13 (2003).
16. A. G. Gavrilyuk, I. A. Trojan, S. G. Ovchinnikov et al., JETP **99**(3), 566 (2004).
17. A. G. Gavriliuk, S. A. Kharlamova, I. S. Lyubutin et al., J. Phys.: Condens. Matter **17**, 1 (2005).
18. A. G. Gavriliuk, A. A. Mironovich, and V. V. Struzhkin, Rev. Sci. Instrum. **80**, 043906 (2009).
19. В. Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, М., Физматлит, 2005.
20. A. G. Gaviliuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin et al., ЖЭТФ **127**, 780 (2005) [JETP **100**, 688 (2005)].
21. С. Г. Овчинников, ФТТ **21**, 359 (1979).
22. В. В. Вальков, Д. М. Дзебисашвили, Письма в ЖЭТФ **67**, 270 (1998).