Письма в ЖЭТФ, том 117, вып. 2, с. 132 – 144

Электронные и магнитные свойства фазы железа ε-Fe при высоких давлениях до 241 ГПа в области температур 4–300 К

А. Г. Гаврилюк[+×○1)], *В. В. Стружкин*[*], *С. Н. Аксенов*[+], *А. А. Миронович*[+], *И. А. Троян*[+×○], *А. Г. Иванова*[+×], *И. С. Любутин*[×]

[+] *Институт ядерных исследований РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

[*] *Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), 1690 Cailun Rd, Bldg 6, Pudong, 201203 Shanghai, China*

[×] *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

[○] *Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, 236041 Калининград, Россия*

Поступила в редакцию 2 ноября 2022 г.
После переработки 20 ноября 2022 г.
Принята к публикации 24 ноября 2022 г.

Магнитное и электронные состояния железа в гексагональной плотноупакованной ε-Fe фазе исследованы методом синхротронной мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe-57 (методика NFS – *nuclear forward scattering* или ядерное рассеяние вперед). Измерения выполнены при высоких давлениях $P \approx 55-241$ ГПа в диапазоне температур T от 4 до 300 К, а также во внешних магнитных полях до 5 Тл. Установлено, что во всей $P-T$ области атомы Fe находятся в немагнитном состоянии. Предполагаемая теорией магнитная неустойчивость и квантовые спиновые флуктуации, которые могут быть стабилизированы магнитным возмущением (например, внешним магнитным полем) не подтверждается нашими измерениями NFS спектров во внешнем магнитном поле. Установлено, что зависимость изомерного сдвига от давления $IS(P)$ носит нелинейный характер, и при максимальном давлении 241 ГПа значение IS достигает колоссальной величины ≈ -0.8 мм/с, указывая на очень высокую электронную плотность на ядре железа. Резкое изменение электронной плотности на ядре железа при температурах 100–200 К указывает на фазовый переход с изменением электронной структуры, что может быть связано с резким увеличением проводимости или даже с возникновением сверхпроводимости.

DOI: 10.31857/S1234567823020088, EDN: oesdwp

1. Введение. Железо – один из самых распространенных элементов на нашей планете. Фундаментальные электронные, магнитные и структурные свойства железа чрезвычайно важны как для понимания строения сильно коррелированных электронных систем, так и для исследований свойств внутренних слоев Земли. В коре и мантийных слоях Земли железо распространено в форме простых и сложных оксидов, у которых магнитный момент испытывает коллапс при давлениях выше ~ 50 ГПа [1, 2], при этом у оксидов наблюдается тенденция к металлизации под давлением [2–4]. Ядро Земли, по современным представлениям, в большой степени состоит из железа [5]. Железо также является одним из важнейших технологических материалов и, в то же время, одним из самых сложных элементов для современной теории. Кроме того, железо при высоких давлениях является прекурсором для синтеза полигидридов FeH_x [6–8], которые в свою очередь являются возможными составляющими внутренних слоев Земли, а также могут быть высокотемпературными сверхпроводниками [7, 9]. В связи с этим изучение железа и соединений на его основе были в центре внимания экспериментальных и теоретических исследований последних десятилетий. В гексагональной плотноупакованной фазе железа (ГПУ-ε-Fe) обнаружена сверхпроводимость в диапазоне давлений 15–30 ГПа и при температурах ниже 2 К [10]. В то время как структурные свойства железа при давлениях ниже 100 ГПа хорошо известны [5], их электронные и магнитные свойства все еще обсуждаются.

При атмосферном давлении исходная фаза α-Fe имеет объемно-центрированную кубическую кристаллическую структуру (ОЦК) с пространственной группой $Im\bar{3}m$; параметр элементарной ячейки при нормальных условиях составляет $a_0 = 2.8665$ Å [11].

1) e-mail: gavriliuk@mail.ru

Эта структура сохраняется до высокой температуры около 1185 K [12–14]. Атомы железа занимают позиции в центре и в узлах кубической решетки и образуют две магнитные подрешетки, которые упорядочиваются ферромагнитно. Величина магнитного момента на атом железа составляет $2.22\,\mu_B$ [13, 15], а температура Кюри около 1043 K [16].

При комнатной температуре и давлении около 13 ГПа происходит структурный переход железа из фазы α-Fe в гексагональную плотноупакованную фазу ε-Fe (ГПУ = *hcp*-структура Г12) с пространственной группой $P6_3/mmc$ [17–19].

Ранее при высоких давлениях в ε-Fe были исследованы кристаллическая структура [17, 19, 20], электронные [17] и магнитные [21, 22] свойства. По результатам исследования мессбауэровских спектров в фазе ε-Fe наблюдался коллапс магнитного момента [21, 22], который является результатом перехода железа из ферромагнитного в немагнитное состояние. Установлено, что $\alpha \to \varepsilon$ переход в железе является резким переходом первого рода, но с большим гистерезисом. Даже в такой гидростатической среде как гелий (He) прямой переход идет при давлении 15 ГПа, а обратный при 10.6 ГПа [17]. В негидростатических средах ширины прямого и обратного переходов существенно увеличиваются [17, 22].

Природа магнетизма в ε-Fe до сих пор неясна. Из мессбауэровского эксперимента установлено, что при давлении 21.5 ГПа в фазе ε-Fe не наблюдается сверхтонкое магнитное поле при любой низкой температуре вплоть до 0.03 K [21]. Однако природа этого эффекта остается неизвестной. Теоретические работы [23–25] предсказывают, что коллинеарное антиферромагнитное состояние (AFM-II) или более сложное AFM-состояние [26] имеют энергии меньше, чем немагнитное состояние. Тем не менее, фаза AFM-II не была обнаружена в мессбауэровских экспериментах. Более того, теоретические оценки температуры Нееля T_N дают максимальное значение 69 K для ε-Fe при давлении перехода (12 ГПа) с последующим снижением T_N с ростом давления [27]. Однако в мессбауэровском NFS эксперименте со сплавом ε-$Fe_{0.9}Ni_{0.1}$ [25] было показано, что при давлении 21 ГПа на ядрах Fe-57 нет сверхтонкого магнитного поля, по крайней мере, до температуры 11 K, хотя атомы никеля должны увеличивать магнитные моменты на соседних атомах железа. Тут наблюдается явное противоречие между *ab initio* расчетами для AFM фаз ε-Fe и экспериментом. Следует отметить, что фаза ε-Fe становится сверхпроводящей в том же диапазоне давлений, что и предсказанная AFM ε-Fe фаза [10]. В этом случае теория предсказывает "неконвенциональный" механизм сверхпроводимости [28], в котором спаривание осуществляется не за счет фононов, а за счет магнитных корреляций. Все эти неясности и противоречия показали, что физическое поведение ГПУ фазы ε-Fe при давлениях выше 13 ГПа имеет сложную картину, и роль корреляционных эффектов за пределами стандартной модели теории функционала плотности (DFT) в физике этого материала изучена недостаточно.

В дальнейших исследованиях синхротронными методами неупругого ядерного рассеяния NIS и NFS, проведенных до давлений ~ 70 ГПа, было обнаружено, что фазы ε-Fe и ε-$Fe_{0.9}Ni_{0.1}$ претерпевают электронный топологический переход при давлении около 40 ГПа [29]. Это топологическое изменение поверхности Ферми проявляется через аномальное поведение дебаевской скорости звука V_D, отношения параметров решетки c/a и особенности на барической зависимости изомерного сдвига (IS) в NFS эксперименте [29]. Моделирование из первых принципов в рамках модели динамического среднего поля (DMFT – *dynamic mean field theory*) показало, что этот топологический переход вызван многоэлектронными эффектами, отсутствует в одноэлектронных расчетах и представляет собой четкое свидетельство корреляционных эффектов в ГПУ фазе ε-Fe [29].

В данной работе представлены результаты исследований фазы ε-Fe с помощью синхротронной мессбауэровской спектроскопии (*nuclear forward scattering* – NFS) на ядрах Fe-57 в области температур от 4 до 300 K при высоких давлениях до 241 ГПа, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями, а также во внешних магнитных полях до 5 Тл.

2. Методика эксперимента. В экспериментах использовался порошок железа, обогащенного изотопом Fe-57 до $\sim 96\,\%$. Для NFS исследований из исходного порошка прессовались пластинки с характерными размерами от $8 \times 5 \times 0.5$ мкм^3 до $17 \times 12 \times 1$ мкм^3. Исследования при высоких давлениях проводились в камерах с алмазными наковальнями, в основу конструкции которых положены идеи из работы [30]. Были проведены две серии измерений в двух камерах, экспериментальные сборки которых показаны на рис. 1.

Были использованы алмазные наковальни с исходным диаметром рабочей плоскости 300 мкм. После шлифовки бевелов (скосов) под углом 8.5 градусов на алмазах были сформированы плоские рабочие площадки диаметрами ~ 30 и 50 мкм для первой и второй камеры соответственно. В прокладке (гаскете) из вольфрама (W) с помощью

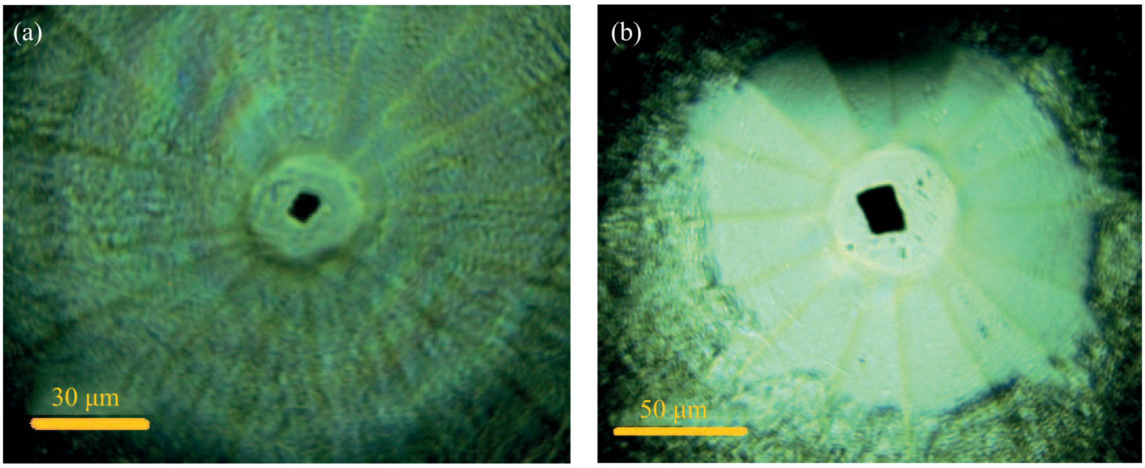

Рис. 1. (Цветной онлайн) Фотографии экспериментальных сборок в двух камерах высокого давления. (a) – Камера "LX-6", образец Fe-57 размером $8 \times 5 \times 0.5\,$мкм^3, гаскета Al_2O_3, среда Al_2O_3, диапазон давлений $P = 54{-}241\,$ГПа, диапазон температур $T = 10{-}300\,$К, без внешнего магнитного поля ($H_{\text{ext}} = 0\,$Тл). (b) – Камера "Cell-3", образец Fe-57 размером $17 \times 12 \times 1\,$мкм^3, гаскета Al_2O_3, среда NH_3BH_3, давление $P = 110\,$ГПа, диапазон температур $T = 4{-}300\,$К, диапазон внешних магнитных полей $H_{\text{ext}} = 0{-}5\,$Тл

лазера высверливалось отверстие диаметром около 400 мкм, в которое запрессовывалась вставка из ультрадисперсного порошка Al_2O_3 с небольшой примесью эпоксидной смолы. В первой камере (LX-6) прямо в Al_2O_3 гаскету впрессовывался образец Fe-57 фольги (см. рис. 1a). Во второй камере (Cell-3) в Al_2O_3 гаскете прожигалось отверстие размером около 40 мкм, которое служило рабочим объемом. В рабочий объем второй камеры помещался образец Fe-57 фольги. Затем рабочий объем заполнялся средой, передающей давление. Для этого использовался боран аммиака NH_3BH_3.

Величина давления измерялась по алмазной шкале [31] с помощью рамановского спектрометра на базе монохроматора Shamrock SR-500i-A и CCD-детектора DU940N-BV. Для этого использовался зеленый лазер длиной волны 532 нм в эксперименте с первой камерой (LX-6) и красный лазер с длиной волны 660 нм в эксперименте со второй камерой (Cell-3). Установлено, что градиент давления на образце в первой камере даже при максимальном давлении (241 ГПа) был не более 10 ГПа, а во второй камере со средой NH_3BH_3 не более 5 ГПа. Это свидетельствует об удовлетворительной степени гидростатичности среды.

Синхротронные мессбауэровские NFS спектры от ядер Fe-57 образцов ε-Fe снимались на станции P01 синхротрона PETRA-III (DESY, Германия), работающем в 40-банчевом режиме. В эксперименте с первой камерой (LX-6) использовался гелиевый криостат с рабочим диапазоном температур от 7–10 К до 300 К. В эксперименте со второй камерой (Cell-3) использовалась гелиевая криомагнитная система, в которой камеры высокого давления охлаждались до температур 3.8–4.3 К. В этой же камере были выполнены NFS эксперименты с приложением внешнего магнитного поля в диапазоне $H_{\text{ext}} = 1{-}5\,$Тл. Система KB-зеркал обеспечивает фокусировку синхротронного пучка на образце в пятно с размерами $4 \times 7\,$мкм при энергии мессбауэровского излучения 14.41 кэВ.

Давление в камерах менялось снаружи криостата при комнатной температуре. Затем первая камера (LX-6) помещалась в криостат, и в процессе охлаждения при нескольких фиксированных температурах проводилось накопление NFS спектров от Fe образца. Также выполнялись измерения от пары образцов, представленных в виде "сэндвича" Fe + SS, где SS (*stainless steel*) – это фольга нержавеющей стали толщиной 25 мкм. Фольга SS находилась снаружи камеры и вводилась в синхротронный пучок вблизи входного окна в криостат во время измерения. Такая методика позволяет измерять изомерные сдвиги (IS) в образце Fe. Исследуемый образец охлаждался до температуры $\sim 10\,$К. При отогреве процедура повторялась в обратном порядке.

С камерой (LX-6) были проведены измерения в диапазоне давлений 54–241 ГПа, и в диапазоне температур 10–300 К. По окончании температурного цикла давление в камере (LX-6) дополнительно контролировалось при комнатной температуре. Стабильность давления при температурном цикле неоднократно проверялась и составляет величину не хуже 5 ГПа.

Во второй серии экспериментов камера Cell-3 помещалась в криостат и охлаждалась до температуры ~ 4 K. Затем проводилось несколько измерений в разных магнитных полях в диапазоне от 0 до 5 Тл. После этого камера (Cell-3) отогревалась до комнатной температуры и в ней контролировалось давление. Перед охлаждением давление в камере (Cell-3) было порядка 99 ГПа, после цикла охлаждение-отогрев ~ 114 ГПа. Таким образом, давление в камере (Cell-3) при $T \sim 4$ K мы оцениваем $P \sim 110$ ГПа. Полученные NFS спектры обрабатывались с помощью программы MOTIF, разработанной Ю. Швыдько [32].

3. Результаты экспериментов. Поскольку NFS спектры при давлениях до 40 ГПа уже были изучены ранее [33], мы начали измерения с более высокого давления 54 ГПа, при котором железо уже заведомо находится в фазе ε-Fe. На рисунке 2 приведены для сравнения NFS спектры образца α-Fe при давлении 3 ГПа из работы [33] и спектр образца ε-Fe при давлении 54.6 ГПа, полученный в нашей работе. Высокочастотные биения в NFS спектре α-Fe обусловлены наличием сверхтонкого магнитного поля на ядрах Fe-57, величина которого при комнатной температуре составляет 33.3 Тл. Прямолинейный вид NFS спектра в образце ε-Fe указывает на отсутствие магнитного поля.

С теорией и методикой NFS эксперимента можно детально ознакомиться в работах [32–34]. В том случае, когда мессбауэровские ядра Fe-57 не подвержены воздействию электрических квадрупольных и/или магнитных дипольных сверхтонких взаимодействий, NFS спектры представляют собой распад ядерного возбуждения (вызванного синхротронным импульсом), который происходит во времени по экспоненциальному закону. В этом случае NFS спектры в логарифмическом масштабе имеют вид прямых линий. При наличии магнитных и/или неоднородных электрических полей на ядрах железа в спектрах NFS возникают осцилляции (квантовые биения).

На рисунке 3 показаны наши экспериментальные NFS спектры чистого железа ε-Fe (т.е. без репера SS), полученные в камере LX-6 при давлениях в области 54.6–241.3 ГПа и температурах от ~ 10 до 298 K. Именно из прямолинейного характера NFS спектров следует, что фаза железа ε-Fe в указанной $P-T$ области находится в немагнитном состоянии.

Для исследования электронных свойств фазы ε-Fe дополнительно были измерены NFS спектры железа с репером из нержавеющей стали (Fe + SS), по которым можно проследить динамику изменения

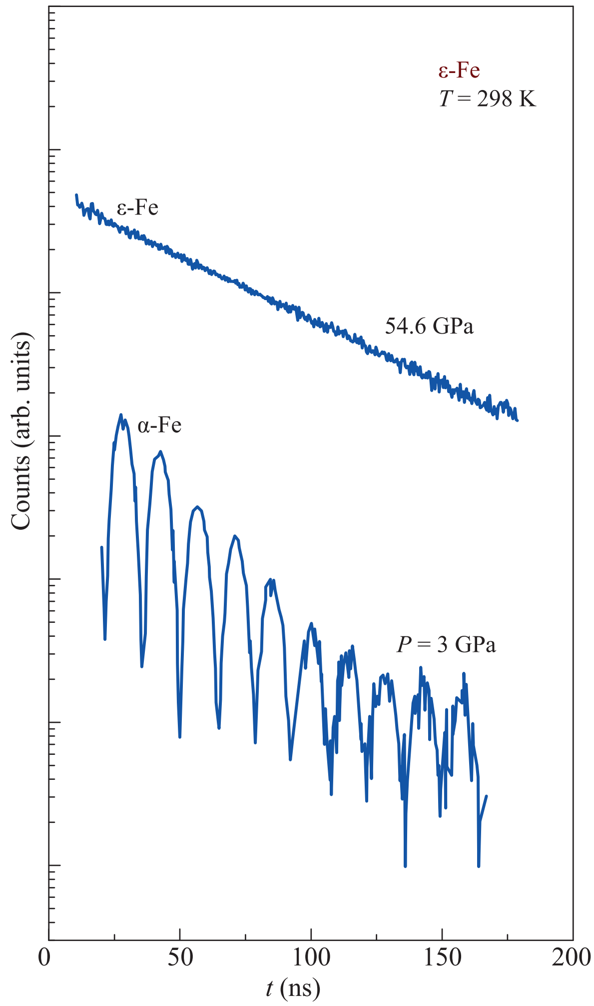

Рис. 2. (Цветной онлайн) Сравнение NFS спектров чистого железа (Fe-57) в магнитной α-Fe фазе и немагнитной ε-Fe фазе. В магнитной α-Fe фазе наблюдаются высокочастотные квантовые биения, обусловленные сверхтонким магнитным полем на ядрах Fe-57. В немагнитной ε-Fe фазе экспоненциальное падение интенсивности

изомерных сдвигов в ε-Fe при вариациях давления и температуры (рис. 4). При комнатной температуре и атмосферном давлении мессбауэровский спектр нержавеющей стали SS в энергетическом представлении состоит из одиночной линии. При этих условиях изомерный сдвиг α-Fe относительно SS составляет $(IS) = +0.1019(3)$ мм/с.

Поскольку при высоком давлении в ε-Fe фазе мессбауэровский спектр представлен одиночной линией, то спектр “сэндвича” Fe + SS должен иметь форму дублета. В NFS спектре это проявляется в появлении низкочастотных квантовых биений (рис. 4).

Как видно из рис. 4, при давлениях в области 98–241.3 ГПа и температурах от ~ 10 до 298 K на NFS спектрах “сэндвича” Fe + SS, наблюдаются низкоча-

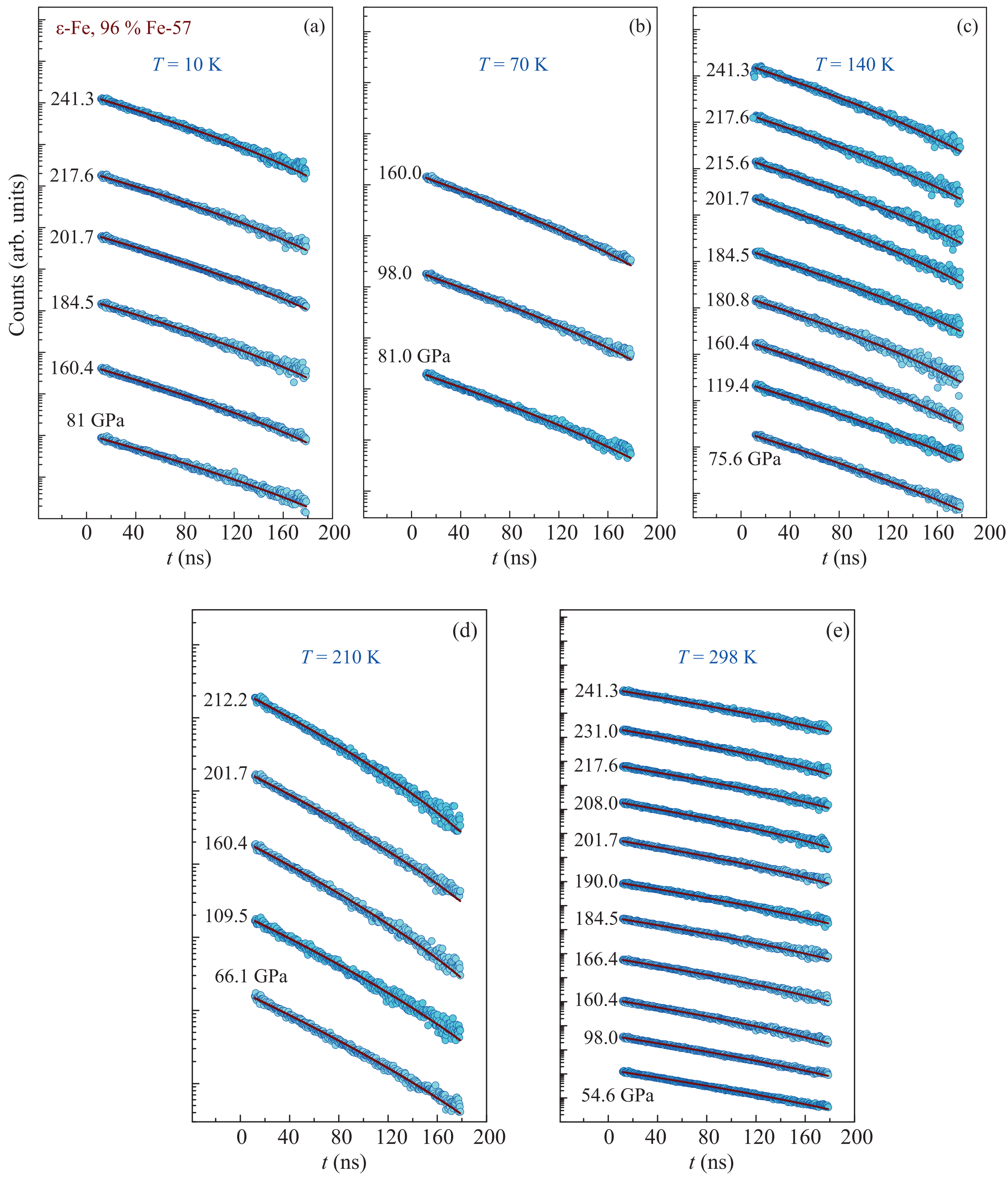

Рис. 3. (Цветной онлайн) Эволюция мессбауэровских NFS спектров железа Fe-57 в фазе ε-Fe с ростом давления для различных значений температур (размер образца $\sim 8 \times 5 \times 0.5$ мкм): (a) – при $T = 10$ K; (b) – при $T = 70$ K; (c) – при $T = 140$ K; (d) – при $T = 210$ K; (e) – при $T = 298$ K. Символы – экспериментальные точки, сплошные линии – подгонка по программе MOTIF [32]

стотные квантовые биения, характерные для дублетной формы мессбауэровских спектров в энергетическом представлении. Таким образом, из двух способов измерения NFS спектров установлено, что фаза железа ε-Fe в указанной P–T области находится в немагнитном состоянии.

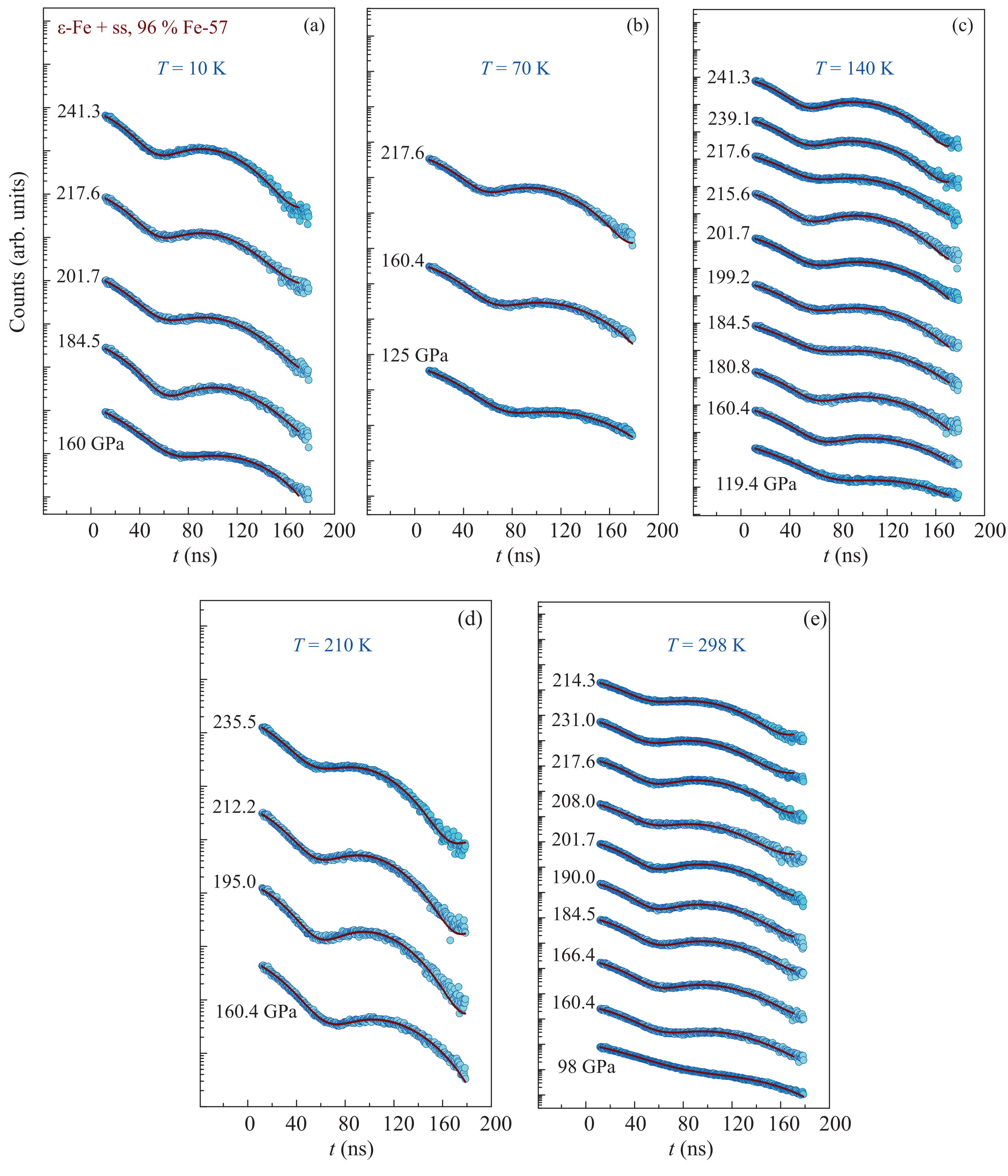

Рис. 4. (Цветной онлайн) Эволюция мессбауэровских NFS спектров железа с внешним репером (Fe + SS) с ростом давления для различных температур. В качестве репера использовалась фольга из нержавеющей стали (SS) толщиной 25 мкн

Во второй серии измерений в камере Cell-3 было изучено поведение фазы железа ε-Fe во внешнем магнитном поле H_{ext} до 5 Тл при давлении ~ 110 ГПа и температуре ~ 4 K. Магнитное поле H_{ext} было направлено вдоль синхротронного пучка, перпендикулярно плоскости образца. По спектрам NFS определялась величина сверхтонкого магнитного поля (B_{hf}) на ядрах Fe-57. Эволюция спектров NFS в чистом железе ε-Fe с ростом внешнего поля приведена на рис. 5. На вставке в рис. 5 приведена зависимость

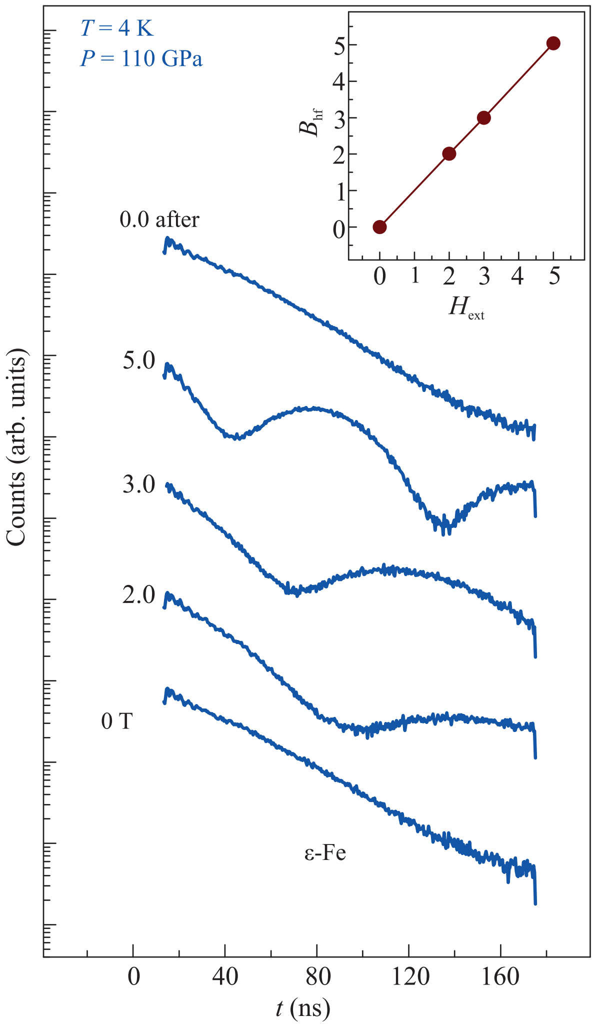

Рис. 5. (Цветной онлайн) Эволюция мессбауэровских NFS спектров в железе ε-Fe при давлении $P = 110$ ГПа и температуре $T = 4$ К с ростом внешнего магнитного поля H_{ext}. На вставке показана рассчитанная по программе MOTIF [32] зависимость сверхтонкого магнитного поля B_{hf} на ядрах Fe-57 от величины внешнего магнитного поля H_{ext}. Значения полей H_{ext} и B_{hf} практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии сверхтонкого магнитного поля на ядрах железа в фазе ε-Fe

сверхтонкого магнитного поля B_{hf} на ядрах Fe-57 от величины внешнего магнитного поля H_{ext}. Очевидно, что вся величина поля B_{hf} в пределах экспериментальной ошибки обусловлена приложенным внешним магнитным полем H_{ext}. Это, во-первых, указывает на то, что ε-железо при этих P–T условиях является немагнитным, и, во-вторых, внешнее магнитное поле до 5 Тл не создает подмагничивание электронной системы железа, достаточное для спиновой поляризации s-электронов. Это важно, так как главным источником магнитного поля B_{hf} является спиновая поляризация s-электронов, обусловленная некомпенсированными спинами $3d$ электронов, ответственными за магнетизм (так называемое “контактное взаимодействие Ферми” [35]).

По результатам измерения NFS спектров “сэндвича” ε-Fe + SS (см. рис. 4) нами было тщательно исследовано значение параметра изомерного сдвига (IS) в области давлений 54.6–241.3 ГПа и температур от $\sim$10 до 298 К. Установлено, что в фазе ε-Fe значение IS постепенно уменьшается с увеличением давления и с ростом температуры (рис. 6), а его изменение при максимальном давлении в эксперименте (241.3 ГПа) примерно равно – 0.8 мм/с по отношению к IS железа в α-Fe фазе при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Экспериментальные спектры были обработаны для всех измеренных значений P–T, и в результате были получены зависимости IS от давления и температуры. На рисунке 6a приведены наши данные для температур 10 и 298 К в сравнении с данными из работы [29]. Также по результатам этих измерений можно реконструировать P–T фазовую диаграмму, которая приведена на рис. 6b.

Очевидно, что непрерывное падение изомерного сдвига при росте давления (рис. 6) обусловлено увеличением плотности s-электронов на ядре Fe-57, что является следствием сжатия образца. Зависимости $IS(P)$ носят нелинейный характер, и для их аппроксимации необходимо использовать квадратичные и более высокие степени в разложении по малому параметру (P) давления. Наиболее точно измерена зависимость $IS(P)$ для комнатной температуры. Мы установили, что экспериментальные точки можно хорошо описать (аппроксимировать) кубическим полиномом вида:

$$IS(P) = IS_0 + k \cdot P + b \cdot P^2 + c \cdot P^3. \tag{1}$$

Результат подгонки экспериментальных точек IS при комнатной температуре к функции вида (1) дает следующие значения параметров: $IS_0 = -0.22645$ мм/с, $\mathbf{k} = -0.00386$ мм/с $\cdot$ ГПа, $\mathbf{b} = 7.66279 \cdot 10^{-6}$ мм/с $\cdot$ ГПа^2, $\mathbf{c} = -6.34349 \cdot 10^{-9}$ мм/с $\cdot$ ГПа^3.

В общем случае изомерный сдвиг включает два вклада:

1. “Температурный сдвиг” (δ_T) или допплеровский сдвиг второго порядка. Для дебаевской модели тепловых колебаний относительное изменение кинетической энергии ядра при температуре $T > 0$ вызы-

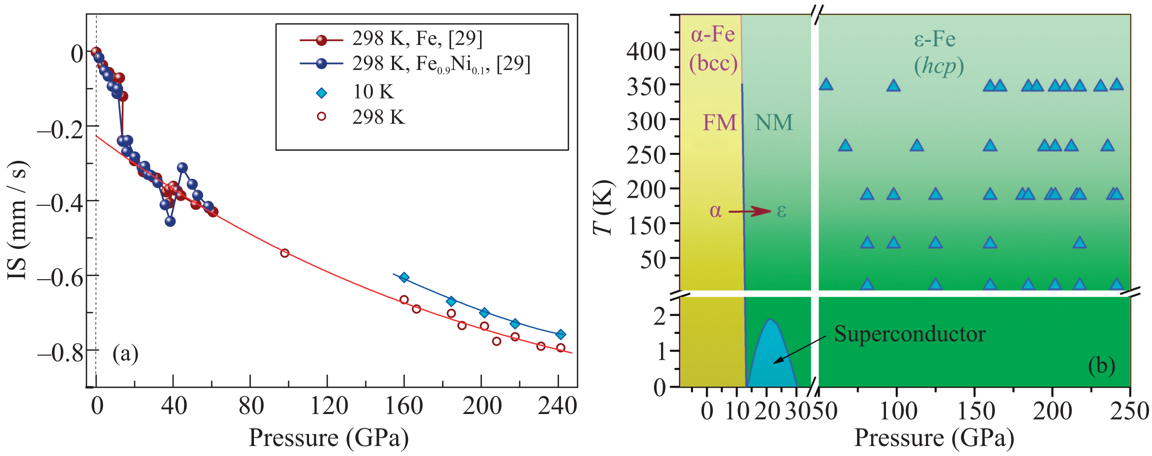

Рис. 6. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость от давления изомерного сдвига в железе для различных температур. Изомерные сдвиг приведены относительно α-Fe, находящегося при комнатной температуре и атмосферном давлении. Объемные символы – данные из работы [29]. Сплошные линии – подгонка по формуле (1). (b) – Фазовая $P-T$ диаграмма железа: треугольными символами отмечены экспериментальные $P-T$ точки, в которых измерялись NFS спектры в нашем эксперименте. Во всех измеренных точках железо находится в немагнитном состоянии (NM)

вает смещение мессбауэровского спектра на величину (Δv) [36]:

$$\Delta v = -3kT/2Mc(1 - 3\Theta_D/8T), \qquad (2)$$

где M – масса ядра, Θ_D – температура Дебая и c – скорость света. В случае мессбауэровского изотопа ^{57}Fe, увеличение температуры на 1 K вызывает смещение линии на -7.0×10^{-4} мм/с.

2. Изомерный сдвиг (или "химический сдвиг" δ) обусловлен электростатическим взаимодействием ядра с окружающими электронами в результате кулоновского взаимодействия ядерного заряда с плотностью электронного заряда $-e|\Psi(0)|^2$. Энергия этого взаимодействия различна для двух ядерных изомеров (основного и возбужденного состояний, так как у них различные радиусы R), поэтому сдвиг называется *изомерным*. Для ядер ^{57}Fe зависимость изомерного сдвига от плотности заряда $3d$- и $4s$-электронов для различных конфигураций электронной оболочки была впервые проанализирована в работе [37] с помощью расчетов по методу Хартри–Фока. Поскольку только атомные ns-орбитали $\varphi_{ns}(r)$ имеют отличную от нуля плотность в области ядра, то плотность электронного заряда $|\Psi(0)|^2$ в основном создается электронами, находящимися на различных s-орбиталях $|\Psi_{ns}(0)|^2$ мессбауэровского атома, т.е. $|\Psi(0)|^2 = \sum_n |\Psi_{ns}(0)|^2$.

Однако p- и d-электроны, не создающие прямого вклада в значение $|\Psi(0)|^2$, могут, тем не менее, экранировать s-электроны и таким образом влиять на величину сдвига δ. Например, добавление $3d$-электрона уменьшает кулоновский потенциал, притягивающий $3s$-электроны к ядру, и вызывает размазывание волновой функции $3s$-электронов, уменьшая плотность их заряда $|\Psi_s(0)|^2$ на ядре. Это приводит к существенному увеличению химического сдвига (напомним, что для ^{57}Fe $\Delta R/R < 0$, где $\Delta R = R_{ex} - R_g$).

Нестандартное поведение изомерного сдвига в зависимости от давления и температуры обсуждается в следующем разделе.

Кроме того, нами были проведены расчеты IS в зависимости от давления для следующих фиксированных температур: 10, 70, 140, 210 и 298 K (см. рис. 7a). Для каждой барической зависимости были сделаны подгонки к аналитической функции (1) (аналогично подгонке барической функции для комнатной температуры на рис. 6a) и затем построены зависимости $IS(T)$ для различных давлений (см. рис. 7b).

Было установлено, что в температурном диапазоне от 10 до 140 K изомерный сдвиг практически не зависит от температуры, однако в диапазоне 210–300 K происходит его падение примерно на 0.05 мм/с. В результате на температурной зависимости $IS(T)$ наблюдается аномальный перегиб ("кинк"), положение которого смещается с давлением от ~ 250 K при $P = 100$ ГПа до ~ 200 K при $P = 240$ ГПа. Это свидетельствует об аномалии в электронных свойствах ε-железа при этих температурах. Для демонстрации этого эффекта на рис. 8 показана эволюция вероятностных распределений изомерного сдвига с изменением температуры для двух давлений 160 и 217 ГПа.

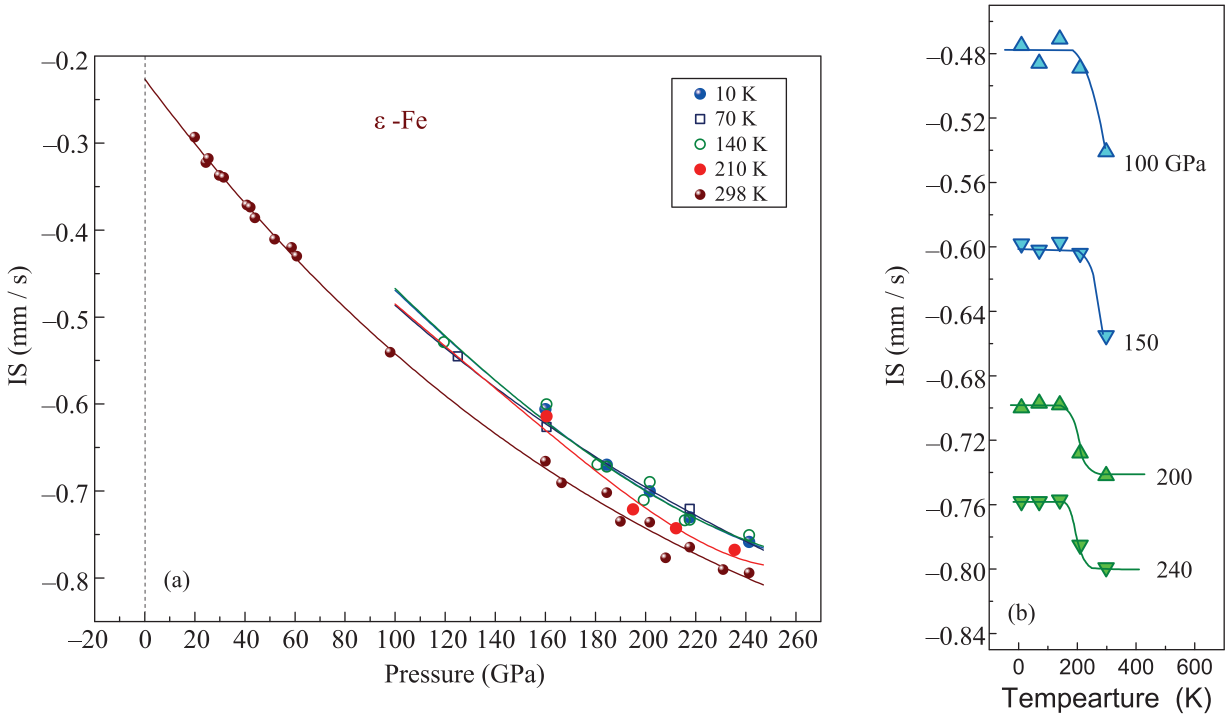

Рис. 7. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость изомерного сдвига в железе от давления для различных температур. Сплошные линии – аппроксимация полиномом по формуле (1). (b) – Температурные зависимости изомерного сдвига для разных давлений (из аппроксимаций на рис. (a)). Значения изомерных сдвигов даны относительно α-Fe, находящегося при комнатной температуре и атмосферном давлении

Для прояснения этого эффекта необходимы дополнительные эксперименты, расчеты и теоретические подходы.

4. Обсуждение результатов. По предположению Гуденафа [15], в переходных $3d$ металлах внешние s- и p-электроны занимают частично заполненные, перекрывающиеся s- и p-зоны. При этом $3d$-электроны могут быть как локализованными, так и коллективизированными. Параметр $R_{\rm crit}$ является критическим межатомным расстоянием, при котором происходит переход от локализованного состояния к коллективизированному. Поскольку p- и d-электроны имеют анизотропное распределение спиновой (электронной) плотности, то характер обменного взаимодействия зависит от кристаллической симметрии и от расстояния между магнитными атомами в определенных узлах кристаллической решетки, а также от степени заполнения $3d$-орбиталей с определенными квантовыми числами.

Правило обменного взаимодействия между катионами (ферро- или антиферромагнитное взаимодействие), которое применяется для локализованных d-электронов, остается главным взаимодействием, определяющим электронную корреляцию среди коллективизированных d-электронов при условии, когда расстояние между ними близко к критическому $R \to R_{\rm crit}$.

Согласно Гуденафу [15], в ОЦК-структуре переходного металла две магнитные подрешетки должны упорядочиваться антипараллельно (антиферромагнетик), если t_{2g}-орбитали заполнены наполовину или менее ($n_{2g} \leq 3$), и параллельно (ферромагнетик), если t_{2g}-орбитали заполнены более, чем наполовину ($n_{2g} > 3$). α-Железо имеет более 6 внешних электронов, а именно, восемь ($\mathrm{Fe}^0 - 3d^6 4s^2$ или $\mathrm{Fe}^{1+} - 3d^7 4s^1$) и является ферромагнетиком [15]. Если выполняется условие $n_{2g} \leq 3$, и при этом e_g-уровни не заполнены ($n_g = 0$), то переходный металл является парамагнетиком типа Паули [38]. Это так называется спиновый парамагнетизм коллективизированных электронов (электронов проводимости) в металлах. Такими свойствами, например, обладают ОЦК-Ti ($d^2 s^2$) и ОЦК-V ($d^3 s^2, d^4 s^1$).

В плотноупакованных структурах, к которым относится гексагональная *hcp* фаза ε-Fe (структура Г12), критерием ферромагнетизма или парамагнетизма Паули является существование частично заполненных состояний локализованных электронов. В фазе ε-Fe d_{z2}-электроны должны быть локализованы, а связывающая зона ($p_z\, d^5$) не образуется.

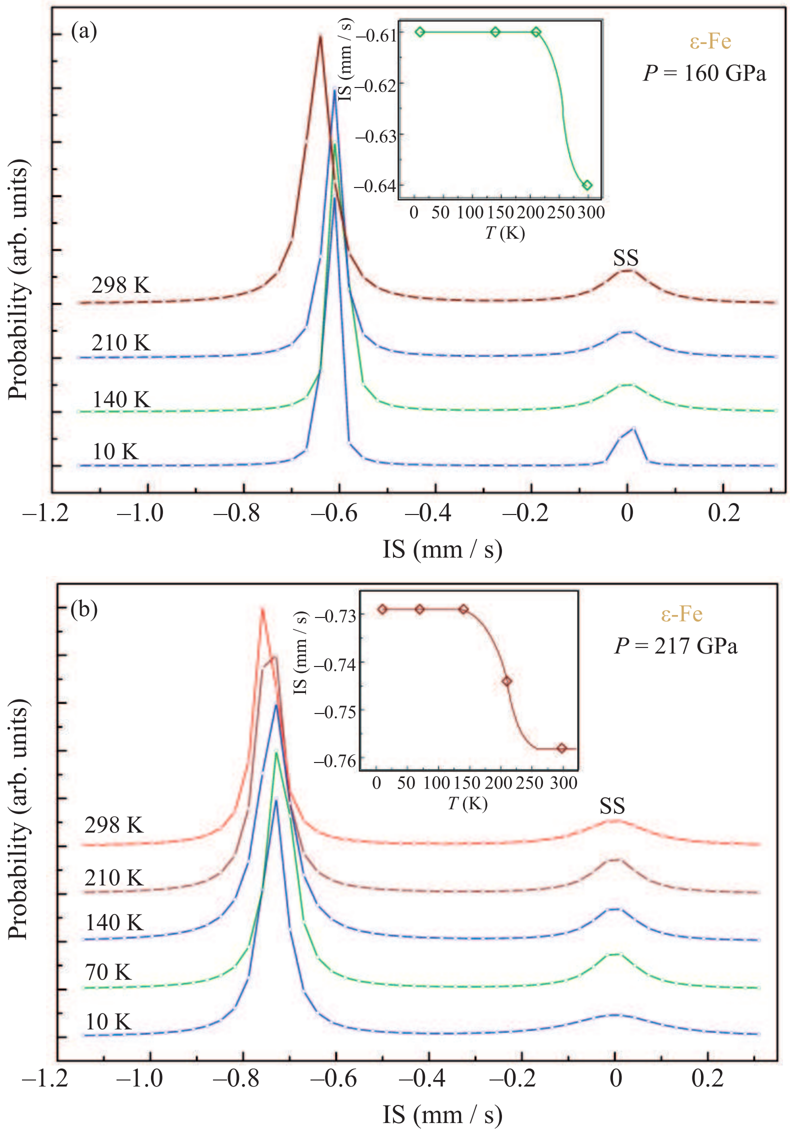

Рис. 8. (Цветной онлайн) Эволюции вероятностных распределений изомерного сдвига с температурой для двух давлений (a) – $P \approx 160$ ГПа и (b) – $P \approx 217$ ГПа, рассчитанных по программе [32] из экспериментальных NFS спектров для Fe + SS образца. На вставках показаны температурные зависимости изомерного сдвига для разных давлений. Изомерные сдвиги даны относительно нержавеющей стали при комнатной температуре и атмосферном давлении

Коллективизированные электроны находятся в металлическом состоянии, и при $n_{z2} < 2$ фаза ε-Fe должна быть ферромагнитной, а при $n_{z2} \geq 2$ и $n_{z2} = 2$ – это парамагнетик Паули [15]. В плотноупакованной структуре магнитный момент равен: $\mu = 1/2[q(n_g + 2)]\mu_B = 0$, где $(n_g + 2)$ – число дырок в d-зоне. Поскольку все локализованные электроны имеют спаренные спины, соединение является парамагнетиком [39].

В наших многочисленных исследованиях оксидов железа при высоких давлениях [1] было установлено, что с увеличением давления рост кристаллического поля приводит значительному расщеплению t_{2g} и e_g уровней. При достаточно высоком давлении энергия кристаллического поля становится больше энергии внутриатомного обмена Хунда и все $3d$-электроны переходят на нижние уровни. При этом спаривание спинов приводит к низкоспиновому состоянию, которое при четном количестве $3d$-электронов является диамагнитным.

По-видимому, аналогичный эффект можно ожидать и в фазе ε-Fe. В этом случае при высоких давлениях локализованные d-электроны образуют диамагнитное состояние, а коллективизированные s-, p- и d-электроны находятся в парамагнитном состоянии типа Паули. Такой качественный анализ позволяет объяснить немагнитное состояние фазы ε-железа, наблюдаемое экспериментально.

В литературе имеется много попыток применить различные методы теоретических исследований для изучения магнитных свойств фазы ε-Fe, особенно в связи с обнаружением сверхпроводимости в этом материале [28, 40]. Ранее расчеты зонной структуры [41] предсказали отсутствие магнитного упорядочения в ε-Fe. Современные расчеты функционала плотности с использованием приближения обобщенного градиента (GGA), которые обычно считаются надежными для $3d$-металлов, четко показывают антиферромагнитное основное состояние [40] или неколлинеарное магнитное состояние, но не парамагнитное [28, 40]. Антиферромагнитное основное состояние неоднократно предсказывалось для ГПУ-фазы железа ε-Fe [24, 27, 42–47], но данные мессбауэровской спектроскопии указывают на отсутствие статических магнитных моментов.

В работе [25] была проверена идея о том, что ε-железо является антиферромагнитным, но не проявляет сверхтонкого магнитного поля на ядре железа из-за компенсации вкладов от плотности электронов с противоположной ориентацией спинов. Для этого были выполнены расчеты полного потенциала DFT с линеаризованными присоединенными плоскими волнами (LAPW) в приближении обобщенного градиента (GGA). В результате авторы пришли к заключению, что функционал GGA переоценивает обменную связь в фазе ГПУ-Fe и неверно предсказывает магнитный порядок. Однако существует вероятность, что квантовые спиновые флуктуации [28, 40] в ε-железе могут быть слишком быстрыми для мессбауэровского временного окна в несколько наносекунд, и поэтому сверхтонкое магнитное поле не обнаруживается. Авторы [28] пришли к выводу, что вопрос о магнетизме в ГПУ-железе остается открытым. Если даже ГПУ-железо действительно немагнитно, оно должно быть очень близко к магнитной неустойчивости. В этом случае магнитное возмущение (например, внешнее поле) должно стабилизировать магнитное состояние. При этом возникновение поляризации электронов проводимости должно создавать измеримые сверхтонкие магнитные поля на ядрах железа. Однако наши измерения NFS спектров во внешнем магнитном поле отвергают это предположение. Во внешних полях до 5 Тл сверхтонкие магнитные поля не возникают.

Далее необходимо отметить обнаруженное в нашей работе нерегулярное поведение изомерного сдвига IS в зависимости от давления и температуры (рис. 6a, 7a, 7b).

В исходном состоянии атом железа α-Fe имеет электронную конфигурацию $3d^6 4s^2$. Значения изомерных сдвигов зависят от заселенности не только ns-состояний, но и $3d$-орбиталей, которые меняются под воздействием высоких давлений. Для фазы ε-Fe, исследованной в нашей работе, по-видимому, следует рассмотреть отдельно эффекты влияния температуры при фиксированном давлении и влияние давления при фиксированной температуре.

Наиболее подробные данные по изменению величины IS с увеличением давления нами получены для комнатной температуры (рис. 6a). В фазе ε-Fe значение $IS_0 = -0.22645$ мм/с относительно α-Fe при нормальных условиях (экстраполированное к нулевому давлению) указывает, что электронная плотность на ядрах железа в фазе ε-Fe значительно выше, чем в фазе α-Fe. Зависимость $IS(P)$ носит нелинейный характер. С увеличением давления электронная плотность на ядрах железа продолжает увеличиваться и при максимальном давлении 241 ГПа значение IS достигает колоссальной величины ≈ -0.8 мм/с относительно α-Fe при нормальных условиях (рис. 6a и 7a).

Весьма удивительно, что с понижением температуры до 10 K уменьшение абсолютного значения IS указывает на уменьшение электронной плотности на ядрах железа по сравнению с ее значением при 298 K (рис. 6a и 7a).

Измерения изомерных сдвигов в фазе ε-Fe при различных температурах обнаруживают "нестандартный" характер зависимости $IS(T)$ при фиксированных высоких давлениях (рис. 7b). Например, при давлениях в области 100–240 ГПа значение IS остается постоянным с ростом температуры примерно от 4 до 200 K. Это не соответствует дебаевской модели тепловых колебаний атомов железа. Более того, на температурной зависимости $IS(T)$ наблюдается резкое падение IS, указывающее на скачкообразное увеличение электронной плотности на ядрах железа при определенной температуре. Положение "скачка" смещается с давлением от ~ 250 K при $P = 100$ ГПа до ~ 200 K при $P = 240$ ГПа. Это свидетельствует о новом (дополнительном) электронном переходе в этой $P-T$ области. Можно предположить, что резкое увеличение электронной плотности при давлениях в области 100–240 ГПа может быть связано с резким увеличением проводимости или даже с возникновением сверхпроводимости.

В заключение отметим, что полученные в данной работе экспериментальные данные о магнитном состоянии и электронных свойствах железа фазы ε-Fe очень важны как с фундаментальной точки зрения физики металлов и их магнетизма, так и с точки зрения физики Земли и земного магнетизма.

Следует также отметить, что немагнитное состояние железа в широком диапазоне сверхвысоких давлений и низких температур позволяет использовать его в качестве “мессбауэровского” сенсора магнитного поля в экспериментах по вытеснению магнитного поля из сверхпроводника. Это особенно важно при исследовании свойств сверхпроводника методами на основе эффекта Мейснера. Такая методика была предложена и реализована в наших экспериментах при использовании фольги из олова (мессбауэровский изотоп Sn-119) в экспериментах по вытеснению магнитного поля из сверхпроводящего полигидрида серы (SH_3) [48].

Авторы благодарят Олафа Леопольда, Илью Сергеева и Ганса-Кристиана Вилля за подготовку эксперимента на линии P01 и помощь с измерением NFS спектров. Авторы благодарят Питера Лиерманна и Константина Глазырина за помощь с измерением давления в процессе эксперимента на линии P02. Авторы также благодарят С. Г. Овчинникова за продуктивное обсуждение работы и комментарии.

Работа была выполнена главным образом при поддержке гранта Российского научного фонда # 21-12-00344. Юстировочная система рамановской установки, используемой при подготовке экспериментальных сборок, была создана при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту # 075-15-2021-1362. При подготовке зарядки образцов для эксперимента использовалось оборудование ЦКП “Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины” Института ядерных исследований РАН. Предварительные рентгеноструктурные исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035).

1. I. S. Lyubutin and A. G. Gavriliuk, Phys.-Uspekhi **52**, 989 (2009).
2. S. G. Ovchinnikov, JETP Lett. **94**, 192 (2011).
3. S. G. Ovchinnikov, T. M. Ovchinnikova, P. G. Dyad’kov, V. V. Plotkin, and K. D. Litasov, JETP Lett. **96**, 129 (2012).
4. S. N. Aksenov, A. A. Mironovich, I. S. Lyubutin, A. G. Ivanova, I. A. Troyan, R. A. Sadykov, Siddharth S. Saxena (Montu), and A. G. Gavriliuk, JETP Lett. **114**, 742 (2021).
5. R. Boehler, Rev. Geophys. **38**, 221 (2000).
6. D. N. Sagatova, P. N. Gavryushkin, N. E. Sagatov, I. V. Medrish, and K. D. Litasov, JETP Lett. **111**, 145 (2020).
7. A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, D. V. Semenok, and A. R. Oganov, J. Phys. Chem. C **122**, 4731 (2018).
8. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, S. N. Aksenov, A. G. Ivanova, A. A. Mironovich, I. A. Troyan, and I. S. Lyubutin, JETP Lett. **116** (2022), в печати.
9. I. A. Troyan, D. V. Semenok, A. G. Ivanova, A. G. Kvashnin, D. Zhou, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, I. S. Lyubutin, and A. R. Oganov, Phys.-Uspekhi **65**, 748 (2022).
10. K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, and K. Amaya, Nature **412**, 316 (2001).
11. E. R. Jette and F. Foote, J. Chem. Phys. **3**, 605 (1935).
12. Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery, and A. L. Sutton, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **229**, 459 (1955).
13. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2 ed., Interscience Publishers, N.Y. (1963).
14. I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **106**, 106405 (2011).
15. J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Interscience publishers, a division of John Wiley & Sons, N.Y.–London (1963).
16. V. Y. Irkhin, M. I. Katsnelson, and A. V. Trefilov, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 8763 (1993).
17. N. V. Barge and R. Boehler, High Pressure Research **6**, 133 (1990).
18. R. Boehler, N. von Bargen, and A. Chopelas, J. Geophys. Res. **95**, 21731 (1990).
19. H.-K. Mao, W. A. Bassett, and T. Takahashi, J. Appl. Phys. **38**, 272 (1967).
20. H. K. Mao, Y. Wu, L. C. Chen, J. F. Shu, and A. P. Jephcoat, J. Geophys. Res. **95**, 21737 (1990).
21. G. Cort, R. D. Taylor, and J. O. Willis, J. Appl. Phys. **53**, 2064 (1982).
22. R. D. Taylor, M. P. Pasternak, and R. Jeanloz, J. Appl. Phys. **69**, 6126 (1991).
23. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, Phys. Rev. B **60**, 791 (1999).
24. G. Steinle-Neumann, R. E. Cohen, and L. Stixrude, J. Phys. Condens. Matter **16**, S1109 (2004).
25. A. B. Papandrew, M. S. Lucas, R. Stevens, I. Halevy, B. Fultz, M. Y. Hu, P. Chow, R. E. Cohen, and M. Somayazulu, Phys. Rev. Lett. **97**, 087202 (2006).
26. R. Lizárraga, Nordström, O. Eriksson, and J. Wills, Phys. Rev. B **78**, 064410 (2008).
27. V. Thakor, J. B. Staunton, J. Poulter, S. Ostanin, B. Ginatempo, and E. Bruno, Phys. Rev. B **67**, 180405(R) (2003).
28. I. I. Mazin, D. A. Papaconstantopoulos, and M. J. Mehl, Phys. Rev. B **65**, 100511(R) (2002).

29. K. Glazyrin, L. V. Pourovskii, L. Dubrovinsky et al. (Collaboration), Phys. Rev. Lett. **110**, 117206 (2013).
30. A. G. Gavriliuk, A. A. Mironovich, and V. V. Struzhkin, Rev. Sci. Instrum. **80**, 043906 (2009).
31. Y. Akahama and H. Kawamura, J. Appl. Phys. **100**, 043516 (2006).
32. Y. V. Shvyd'ko, Phys. Rev. B **59**, 9132 (1999).
33. R. Rüffer, C. R. Physique **9**, 595 (2008).
34. Y. V. Shvyd'ko, Hyperfine Interactions **125**, 173 (2000).
35. R. E. Watson and A. J. Freeman, Phys. Rev. **123**, 2027 (1961).
36. A. A. Maradudin, P. A. Flinn, and S. L. Ruby, Phys. Rev. **126**, 9 (1962).
37. L. R. Walker, G. K. Wertheim, and V.Jaccarino, Phys. Rev. Lett. **6**, 98 (1961).
38. J. B. Goodenough, Phys. Rev. **120**, 67 (1960).
39. J. B. Goodenough, A. Wold, and R. J. Arnott, J. Appl. Phys. **31**, S342 (1960).
40. A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **67**, 153106 (2003).
41. G. C. Fletcher and R. P. Addis, J. Phys. F: Met. Phys. **4**, 1951 (1974).
42. R. E. Cohen and S. Mukherjee, Phys. Earth Planet. Inter. **143–144**, 445 (2004).
43. J. Goniakowski and M. Podgórny, Phys. Rev. B **44**, 12348 (1991).
44. H. Ohno and M. Mekata, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 102 (1971).
45. H. Ohno, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 92 (1971).
46. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, PNAS **101**, 33 (2004).
47. L. Stixrude, R. E. Cohen, and D. J. Singh, Phys. Rev. B **50**, 6442 (1994).
48. I. Troyan, A. Gavriliuk, R. Rüffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. P. Drozdov, and M. I. Eremets, Science **351**, 1303 (2016).