

Электронный и структурный переходы в ортоферрите NdFeO_3 при высоких давлениях

А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, Р. Бёллер*¹⁾, М. И. Еремец*¹⁾, И. С. Любутин^{†2)}, Н. Р. Серебряная[□]

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

*Max-Planck Institut für Chemie, 55020 Mainz, Germany

†**Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

□Институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 5 мая 2003 г.

В камерах с алмазными наковальнями исследовано влияние высокого давления до 65 ГПа на кристаллическую структуру и оптические спектры поглощения в монокристалле ортоферрита NdFeO_3 . При $P \sim 37.5$ ГПа обнаружен электронный переход, при котором край оптического поглощения испытывает скачок от величины ~ 2.2 эВ до ~ 0.75 эВ. При исследовании уравнения состояния $V(P)$ методом рентгеновской дифракции под давлением обнаружен структурный фазовый переход первого рода при $P \sim 37$ ГПа со скачком объема элементарной ячейки на $\sim 4\%$. Показано, что фазовый переход в редкоземельных ортоферритах в области 30–40 ГПа является переходом типа диэлектрик–полупроводник.

PACS: 61.50.K, 75.30.Et, 75.50.–y

1. Введение. Ромбические ортоферриты RFeO_3 (R – редкоземельный элемент) кристаллизуются в структуре типа перовскита CaTiO_3 , где R занимает узлы ионов Ca, а Fe – ионов Ti. Пространственная группа ортоферрита $Pbnm$ [1, 2]. Все ионы Fe^{3+} кристаллографически эквивалентны и находятся в октаэдрическом кислородном окружении. С изменением R возникающая при ромбических искажениях деформация почти не затрагивает кислородный октаэдр вокруг ионов железа, однако ось октаэдров отклоняется от оси c , что приводит к изменению угла валентной связи Fe–O–Fe [3]. Величина средних межатомных расстояний Fe–O и O–O практически постоянна для всего редкоземельного ряда RFeO_3 и составляет 2.011 Å и 2.844 Å, соответственно [2]. Отклонение от кубической симметрии растет по мере уменьшения ионного радиуса R^{3+} (химическое сжатие), оно минимально в LaFeO_3 и максимально в LuFeO_3 .

Магнитная структура такова, что каждый ион железа в ортоферрите окружен шестью ионами Fe^{3+} , причем угол φ обменной связи Fe–O–Fe лежит в пределах $157^\circ > \varphi > 142^\circ$ (при изменении R от La к Lu) [3]. В результате сильного отрицательного обменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Fe}^{3+}$ образуются две магнитные подрешетки, моменты которых почти антипараллельны. Небольшой угол между моментами подрешеток железа приводит к слабому ферромаг-

нитному моменту [4, 5]. Магнитные моменты ионов R упорядочиваются только при очень низких температурах и при $T > 10$ K не влияют на основные магнитные свойства ортоферритов.

Наши недавние исследования воздействия высоких давлений на температуру Нееля T_N и магнитные сверхтонкие поля на ядрах в ортоферритах NdFeO_3 и LuFeO_3 [6] позволили выделить радиальный и угловой вклады в обменное Fe–O–Fe и сверхтонкое взаимодействие и оценить их величину и знак. Рентгеновские исследования на монокристалле LuFeO_3 [7] обнаружили, что с ростом давления P все три параметра элементарной ячейки a , b и c уменьшаются, при этом при $P > 30$ ГПа параметры b и a сравниваются по величине, указывая, по-видимому, на переход в тетрагональную фазу [8]. Кроме того, в LuFeO_3 в этой же области давлений мы наблюдали электронный переход, сопровождающийся изменением величины края оптического поглощения от ~ 2.2 эВ до ~ 1.2 эВ [9].

Недавно в ортоферрите лантана LaFeO_3 примерно в этой же области давлений Хеарнэ с соавторами [10] обнаружили переход из магнитного состояния в немагнитное (при комнатной температуре), который интерпретировался переходом ионов Fe^{3+} из высокоспинового состояния $S = 5/2$ в низкоспиновое $S = 1/2$ (спиновый кроссовер).

В настоящей работе изучены структура и оптические спектры поглощения в монокристалле NdFeO_3

¹⁾R. Boehler, M. Eremets

²⁾e-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

при воздействии высоких давлений до 65 ГПа, создаваемых в алмазных наковальнях. При $P \sim 37.5$ ГПа обнаружен электронный переход со скачком величины края оптического поглощения от ~ 2.2 эВ до ~ 0.7 эВ, указывающий на переход диэлектрика в полупроводниковое состояние. В той же области давлений обнаружен также структурный фазовый переход первого рода со скачком объема элементарной ячейки порядка 4%.

2. Техника эксперимента. Монокристаллы NdFeO_3 высокого качества были выращены гидротермальным методом в Институте кристаллографии РАН. При комнатной температуре в камере с алмазными наковальнями исследовано влияние высокого давления до 40 ГПа на оптические спектры поглощения ортоферрита неодима NdFeO_3 . Использовались алмазные наковальни диаметром около 400 мкм. Отверстие в центре рениевой гasketы имело диаметр ~ 120 мкм. Для измерений из массивного монокристалла NdFeO_3 выкалывалась пластина размером $\sim 50 \times 50 \times 10$ мкм. Ориентация пластины не контролировалась. Средой для передачи давления служила полиэтилсилаксановая 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). При проведении эксперимента использовалась зеркальная оптика как для фокусировки светового пучка на образце, так и для фокусировки прошедшего излучения на входную щель оптического монохроматора. Таким образом максимально устранялась хроматическая аберрация. В видимой области в качестве детектора использовался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-100), а в ближней ИК области свет детектировался германиевым диодом, расположенным на холодном "пальце", охлаждаемом жидким азотом. Диаметр светового пятна на образце был порядка 20 мкм. Чтобы устранить возможные паразитные сигналы, вначале проводилось измерение опорного сигнала I_0 вне образца, а затем измерялся сигнал I , прошедший через образец. Спектр поглощения вычислялся по стандартной методике из формулы $I = I_0 \exp(-\alpha d)$, где d – толщина образца, α – коэффициент оптического поглощения.

Рентгеноструктурные эксперименты при высоких давлениях до 65 ГПа проводились при комнатной температуре в камере с алмазными наковальнями на порошке NdFeO_3 , полученном раздроблением монокристалла в агатовой ступке. Диаметр алмазных наковален составлял 400 мкм, а диаметр отверстия в

вольфрамовой гasketе – около 120 мкм. Средой для передачи давления также служила жидкость ПЭС-5. Рабочий объем камеры на 1/3 заполнялся образцом и на 2/3 – жидкостью ПЭС-5. Камера высокого давления позволяла регистрировать дифракционные отражения до 25° углов 2θ . В качестве источника рентгеновского излучения использовался генератор с вращающимся молибденовым анодом, оснащенный специальной системой фокусировки [11]. Спектры записывались в геометрии пропускания на двумерном детекторе типа Image-Plate.

Контроль давления, включая оценку градиента величины давления по диаметру образца, осуществлялся по сдвигу флуоресценции рубина. Было установлено, что градиент не превышает 4–5 ГПа при максимальном давлении.

3. Результаты и обсуждение. **3.1. Спектры оптического поглощения.** В оптических спектрах монокристалла NdFeO_3 обнаружены довольно широкие полосы поглощения, соответствующие оптическим $d-d$ -переходам иона Fe^{3+} в кристаллическом поле лигандов (рис.1). При нормальном давлении форма спектра совпадает с исследованными ранее [12, 13]. На фоне широких полос наблюдаются узкие пики, соответствующие $f-f$ -переходам ионов Nd^{3+} [12]. Оказалось, что барические коэффициенты энергии этих переходов примерно на два порядка меньше барических коэффициентов для линий поглощения $d-d$ -переходов в ионе Fe^{3+} . В редкоземельных ионах $4f$ -оболочки лежат глубоко и размер их волновых функций существенно меньше межионных расстояний, и поэтому их энергии слабо зависят от давления. Так, например, барический наклон для $f-f$ -переходов $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ составляет -0.26 мэВ/ГПа.

Параметры спектров оптического поглощения в монокристалле NdFeO_3 при нормальном давлении и комнатной температуре

Переход	Энергия при нормальном давлении (эВ)	Барические коэффициенты dE/dP (мэВ/ГПа)
Край поглощения	2.42 ± 0.03	-6.94 ± 1.62
$^6A_1 \rightarrow ^4E_1, ^4A_1$	2.29 ± 0.02	-16.5 ± 0.7
$^6A_1 \rightarrow ^4T_2$	1.73 ± 0.02	-9.5 ± 0.7
$^6A_1 \rightarrow ^4T_1$	1.23 ± 0.01	-10.69 ± 0.4

В области длин волн до ~ 8 мкм образцы остаются прозрачными. До края поглощения, положение которого находится около ~ 2.4 эВ, при нормальном давлении в спектрах наблюдаются три широких пика поглощения с максимумами в областях (2.29 ± 0.02) эВ, (1.73 ± 0.02) эВ и (1.23 ± 0.01) эВ [12]. Две широкие

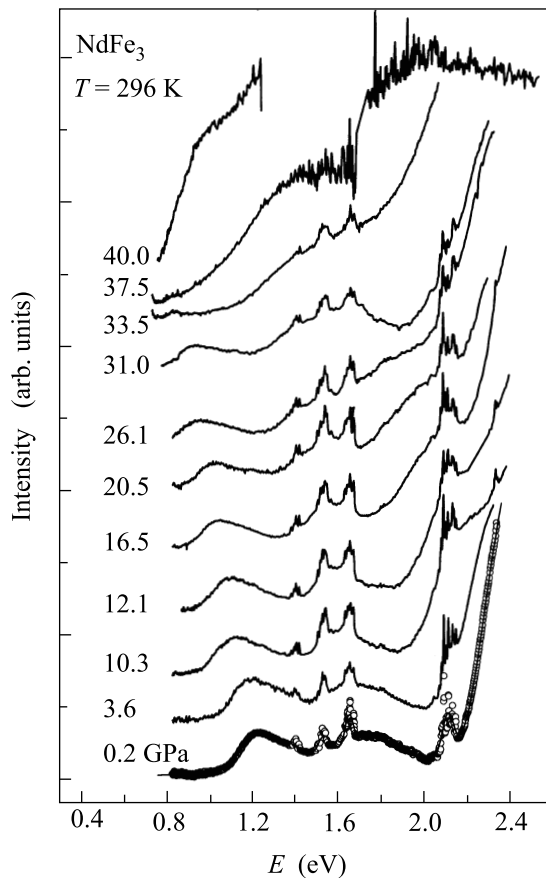


Рис.1. Спектры оптического поглощения в монокристалле NdFeO_3 , измеренные при различных давлениях при комнатной температуре. Символы – экспериментальные точки, сплошные линии – нелинейная аппроксимация (см. текст)

полосы ~ 1.23 и ~ 1.73 эВ обусловлены переходами ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ иона Fe^{3+} в кристаллическом поле лигандов (октаэдрическое кислородное окружение) [12, 13]. Третья полоса в районе 2.29 эВ должна относиться к переходам ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1, {}^4A_1$ и при атмосферном давлении индивидуально не наблюдается, находясь под краем оптического поглощения [12]. Лишь с ростом давления эта полоса сдвигается в зону прозрачности и становится наблюдаемой.

Мы установили, что с ростом давления энергии всех $d-d$ -переходов ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1, {}^4A_1, {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ линейно падают (рис.2), и их барические коэффициенты соответственно равны $-(16.5 \pm 0.7)$, $-(9.5 \pm 0.7)$ и $-(10.69 \pm 0.4)$ мэВ/ГПа (табл.). Положение края оптического поглощения смещается немного слабее с барическим коэффициентом $-(6.94 \pm 1.62)$ мэВ/ГПа. Однако при $P = 37.5$ ГПа край поглощения испытывает резкий скачок от величины ~ 2.2 до ~ 0.75 эВ, указывая на электронный переход ти-

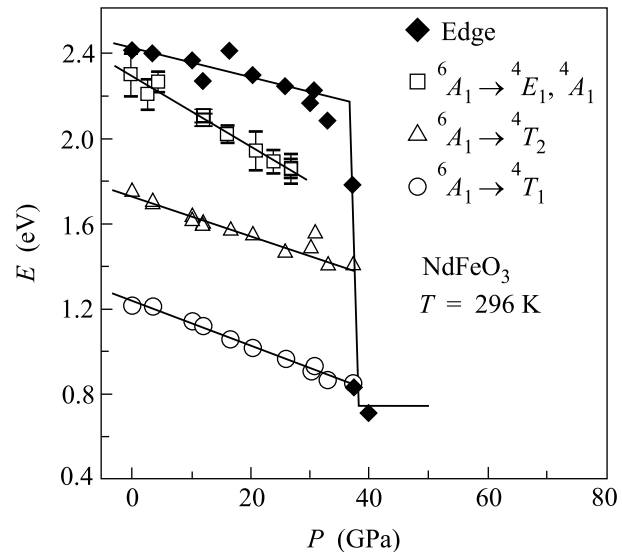


Рис.2. Барические зависимости энергий $d-d$ -переходов иона Fe^{3+} : ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1, {}^4A_1, {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2, {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и края оптического поглощения в спектре оптического поглощения NdFeO_3 при комнатной температуре. Символы – экспериментальные точки, сплошные линии – линейная аппроксимация

па диэлектрик–полупроводник. Аналогичный переход мы недавно наблюдали в ортоферрите лютеция LuFeO_3 [7].

Обычно ион Fe^{3+} в октаэдрическом окружении не обнаруживает сильного поглощения в видимой области. Поэтому предполагается, что это сильное поглощение в окислах связано с переносом заряда $d^n \rightarrow d^{n+1}\underline{L}$, где $n = 5$ и \underline{L} – дырка в зоне p кислорода [12–14]. С теоретической точки зрения редкоземельные ортоферриты являются сильнокоррелированными электронными системами, в которых, согласно модели Мотта–Хаббарда, щель Δ в спектре возбуждений, связанная с переносом заряда от лиганда на ион Fe^{3+} , меньше, чем энергия кулоновского взаимодействия U [15]. Например, для LaFeO_3 параметры модели $\Delta = (2.4 \pm 0.7)$ эВ и $U = (7.4 \pm 0.7)$ эВ определены из измерений фотоэмиссии в рентгеновской и ультрафиолетовой областях [16].

Мы установили, что измерение качественных спектров фотолюминисценции затруднено присутствием вклада от алмазных наковален. Однако можно заключить, что спектр монокристалла NdFeO_3 при комнатной температуре состоит из одной широкой линии, положение максимума которой (~ 2.1 эВ) близко к краю оптического поглощения, и при $P < 27$ ГПа слабо зависит от давления.

3.2. Уравнение состояния $V(P)$. Эволюция рентгеновских дифрактограмм для порошка NdFeO_3 в диа-

пазоне давлений до $P = 65$ ГПа показана на рис.3. С ростом давления все пики сдвигаются в сторо-

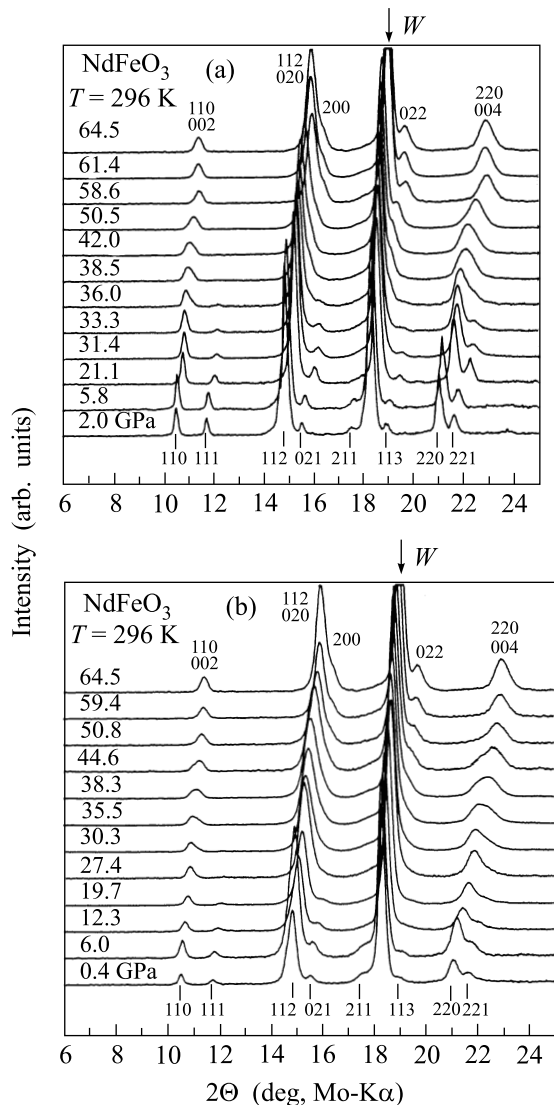


Рис.3. Эволюция рентгеновских дифрактограмм в NdFeO_3 при повышении (а) и при понижении (б) давления

ну больших углов и уширяются (по-видимому, из-за роста градиента давления). В области давлений $P \sim 35\text{--}38$ ГПа ряд пиков исчезает, указывая на структурный переход. Измерения в режиме снижения давления указали на наличие гистерезиса в области этого перехода, что характеризует его как переход первого рода.

На рис.4а приведены барические зависимости параметров элементарной ячейки a , b и c . При $P \sim 25$ ГПа параметры a и b сравниваются по величине, а при $P \sim 35$ ГПа параметры a и c скачкообразно уменьшаются. В интервале давлений 60–65 ГПа

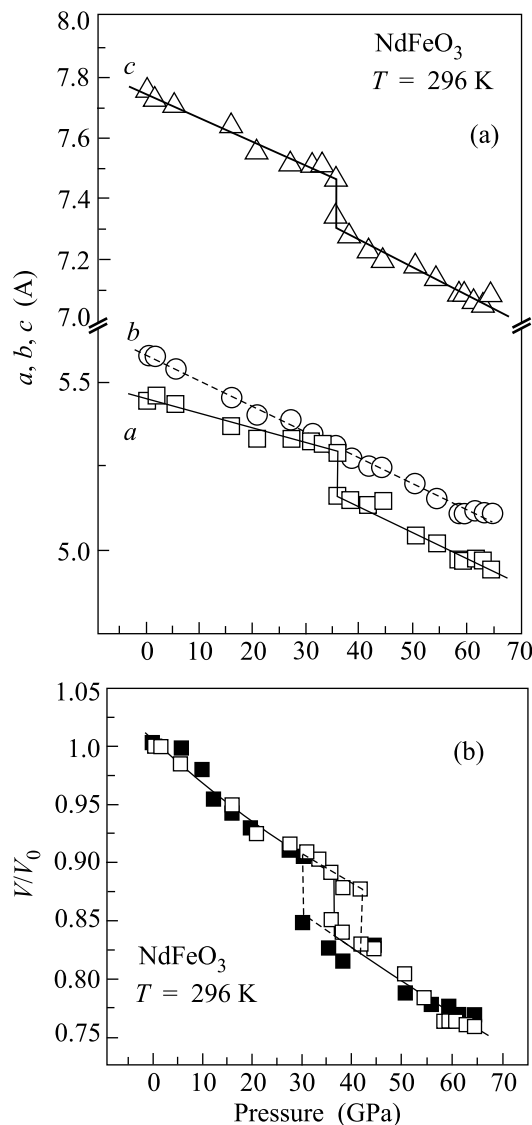


Рис.4. Зависимость параметров элементарной ячейки (а) и относительного объема элементарной ячейки (б) в NdFeO_3 от гидростатического давления. На рис.(б) светлые символы относятся к режиму повышения давления, а темные – к режиму снижения давления

наблюдается анизотропия сжимаемости: ось b слегка расширяется, в то время как ось a продолжает сжиматься. Переход характеризуется протяженной двухфазной областью (см. рис.4б): при нагружении рентгеновские отражения от фазы низкого давления (LP-фаза) еще прослеживаются до 42 ГПа, а при разгрузке фаза высокого давления (HP-фаза) сохраняется до 30 ГПа. С учетом градиента давления гистерезис составляет примерно 6 ГПа.

На рис.4б показана зависимость относительного объема элементарной ячейки V/V_0 от давления. Экспериментальная зависимость аппроксими-

рвовалась уравнением состояния $V(P)$ в форме Берча–Мурнагана, по которому был вычислен объемный модуль упругости B_0 при фиксированном значении его производной $B'_0 = 4$. Для исходной LP-фазы найдено $B_0 = 244 \pm 4$ ГПа. После перехода в НР-фазу эта величина практически сохраняется ($B_0 = 239 \pm 4$ ГПа) при средней ошибке аппроксимации 3.7 ГПа. Обнаружено, что при структурном фазовом переходе в области $P \sim 37$ ГПа объем элементарной ячейки испытывает скачок на $\sim 4\%$.

Изменение структуры под давлением главным образом относится к вариациям угла φ наклона оси кислородных октаэдров к оси c и к уменьшению межионных расстояний Fe–O. Предварительные расчеты показывают, что при LP→НР-переходе угол φ увеличивается от $\sim 151^\circ$ до $\sim 167^\circ$, тогда как расстояния Fe–O уменьшаются до 1.82 \AA вдоль оси c и до 1.79 \AA и 1.89 \AA в базисной плоскости. В новой НР-фазе ромбическая симметрия сохраняется, но практически исчезают отражения с нечетными индексами l в (hkl) -рефлексах, что свидетельствует о повышении симметрии до объемноцентрированной. Это вызвано изменением наклона октаэдров в новой структуре и увеличением углов связи O–Fe–O. Такое же изменение структуры типа перовскита было обнаружено в CaTiO_3 с ростом температуры [17]. Более подробное описание структуры новой фазы будет опубликовано позже.

3.3. Зависимость обменного интеграла от объема элементарной ячейки. Андерсон [18] показал, что в антиферромагнитных оксидах со сверхобменом T_N пропорциональна обменному интегралу J . Используя найденную для NdFeO_3 зависимость $V(P)$ и полученную нами ранее зависимость $T_N(P)$ [6], можно проверить эмпирическое соотношение Блоха $J \propto V^\varepsilon$, где $\varepsilon = -10/3$, предложенное для оксидов переходных металлов [19]. Для этого мы построили зависимость логарифма T_N , приведенной к нулевому давлению, от логарифма приведенного объема V (рис.5). Линейная аппроксимация этой зависимости с учетом $J \propto T_N \propto V^\varepsilon$ позволила получить величину параметра $\varepsilon = (\partial \ln J / \partial \ln V) = (\partial \ln(T_N) / \partial \ln V) = -(3.8 \pm 0.1)$. Найденное значение ε немного больше блоховского ($\varepsilon = -10/3$), но, тем не менее, достаточно хорошо согласуется с блоховской моделью.

4. Заключение. Можно заключить, что в пределах экспериментальной ошибки значение давления структурного перехода совпадает с давлением, при котором обнаружен электронный переход по скачку края оптического поглощения. Следует особо отметить, что в фазе высокого давления оптическая щель не падает до нуля, а принимает значение, типич-

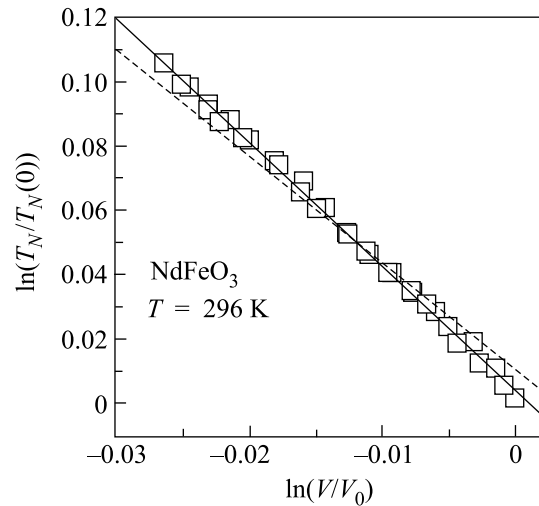


Рис.5. Зависимость температуры Нееля T_N от объема элементарной ячейки NdFeO_3 в логарифмическом масштабе. Сплошная линия – линейная подгонка к экспериментальным точкам, штриховая линия – соответствует $\varepsilon = 10/3$ в блоховской модели

ное для полупроводников. Это указывает на то, что структурный и электронный переходы не приводят к переходу диэлектрик–металл, а переводят ортоферрит лишь в полупроводниковое состояние. Таким образом, с точки зрения электронного строения переход в NdFeO_3 при 37 ГПа является переходом типа диэлектрик–полупроводник.

В области давлений ~ 40 ГПа недавно обнаружены структурные переходы в ортоферритах LaFeO_3 [10] и PrFeO_3 [20], в борате железа FeBO_3 [21] и в гематите Fe_2O_3 [22]. По данным мессбауэровской спектроскопии, эти переходы сопровождаются коллапсом магнитного момента из-за перехода ионов Fe^{3+} из высокоспинового $S = 5/2$ в низкоспиновое $S = 1/2$ состояние. Можно предположить, что обнаруженный в настоящей работе электронный переход в NdFeO_3 также связан со спиновым кроссовером ($S = 5/2$) → ($S = 1/2$) в ионах железа и подразумевает переход в магнито-неупорядоченное состояние при комнатной температуре (переход типа магнетик–немагнетик).

Установлено, что кристаллические структуры фаз низкого и высокого давлений обладают одинаковыми упругими свойствами. Вычисленные по сжимаемости элементарной ячейки объемные модули упругости B_0 этих фаз практически равны. Структурный переход сопровождается значительным гистерезисом, двухфазная область составляет 6–10 ГПа. Главной особенностью структуры НР-фазы является уменьшение межионных расстояний Fe–O, изменение наклона кислородных октаэдров к оси c и уве-

личение углов связи O–Fe–O, что, по-видимому, является причиной повышения симметрии.

Авторы благодарны проф. Л. Н. Демьянец за выращивание монокристаллов NdFeO₃ для данных исследований, а также профессору Питеру Ю (Калифорнийский университет в Беркли, США) за стимулирование оптических исследований при высоких давлениях. Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (проект # 02-02-17364а) и программой Отделения физических наук РАН “Сильно коррелированные электроны”.

1. S. Geller, *J. Chem. Phys.* **24**, 1236 (1956).
2. M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Acta Cryst.* **B26**, 2008 (1970).
3. И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева, А. С. Степин, *ЖЭТФ* **115**, 1070 (1999).
4. В. Е. Найш, Е. А. Туров, *ФММ* **11**, 161, 321 (1961).
5. Е. А. Туров, В. Е. Найш, *ФММ* **9**, 10 (1960).
6. А. Г. Гаврилюк, Г. Н. Степанов, И. С. Любутин и др., *ЖЭТФ* **117**, 375 (2000).
7. A. G. Gavriliuk, G. N. Stepanov, I. S. Lyubutin et al., *Hyperfine Interactions* **126**, 305 (2000).
8. И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева, А. С. Степин и др., *Известия АН, сер. физ.* **65**, 969 (2001).
9. A. G. Gavriliuk, G. N. Stepanov, I. A. Trojan et al., *High-Pressure Materials Research*, MRS Symp. Proc. **499**, 393 (1998).
10. G. R. Hearne, M. P. Pasternak, R. D. Taylor, and P. Lacorre, *Phys. Rev.* **B51**, 11495 (1995).
11. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, R. Boehler et al., *Письма в ЖЭТФ* **75**, 25 (2002).
12. D. L. Wood, J. P. Remeika, and E. D. Kolb, *J. Appl. Phys.* **41**, 5315 (1970).
13. K. A. Wickersheim and R. A. Lefever, *J. Chem. Phys.* **36**, 844 (1962).
14. F. G. Kahn, P. S. Pershan, and J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **186**, 891 (1969).
15. J. Zaanen, G. A. Sawatsky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
16. A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa et al., *Phys. Rev.* **B45**, 1561 (1992).
17. X. Liu and R. C. Liebermann, *Physics and Chemistry of Minerals* **20**, 171 (1993).
18. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959); *Solid State Phys.* **14**, 99 (1963).
19. D. Bloch, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 881 (1966).
20. W. M. Xu, O. Naaman, G. Kh. Rozenberg et al. *Phys. Rev.* **B64**, 094411-1 (2001).
21. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 788 (2002).
22. M. P. Pasternak, G. Kh. Rozenberg, G. Yu. Machavariani et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4663 (1999).