

Транспортные и оптические свойства бората железа FeVO_3 при высоких давлениях

И. А. Троян, М. И. Еремец*, А. Г. Гаврилюк, И. С. Любутин⁺¹⁾, В. А. Саркисян⁺

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

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

⁺Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 мая 2003 г.

В камерах с алмазными наковальнями изучены оптические спектры поглощения в кристалле бората железа FeVO_3 при воздействии высоких давлений до $P = 82$ ГПа. При $P \approx 46$ ГПа обнаружен электронный переход с резким скачком края оптического поглощения от ~ 3 эВ до ~ 0.8 эВ. Проведены прямые измерения электросопротивления и его температурной зависимости в FeVO_3 при высоких давлениях до 140 ГПа. Установлено, что электронный переход при $P \approx 46$ ГПа сопровождается переходом диэлектрик–полупроводник. В фазе высокого давления $46 < P < 140$ ГПа величина термоактивационной щели плавно уменьшается по линейному закону примерно от 0.55 до 0.2 эВ. Экстраполированное значение давления, при котором должна наступить полная металлизация, составляет около 210 ГПа.

PACS: 71.27.+a, 71.30.+h, 81.40.–z

Борат железа FeVO_3 – редкий материал, обладающий прозрачностью в видимой области и спонтанной намагниченностью при комнатной температуре. Кристалл FeVO_3 имеет ромбоэдрическую структуру кальцита [1] и при нормальных условиях является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом [2] и температурой Нееля около 348 К [3]. При нормальном давлении борат железа – изолятор с величиной оптической щели 2.9 эВ [4]. По электронным свойствам FeVO_3 – характерный представитель систем с сильной корреляцией электронов [5, 6]. 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 моттовскими изоляторами [5] либо изоляторами с переносом заряда [7–9]. При воздействии высокого давления в системах такого рода ожидается переход диэлектрик–металл, с резким изменением магнитных и оптических свойств [7, 10].

Недавно при воздействии высоких давлений мы обнаружили в борате железа коллапс магнитного момента при $P \sim 46$ ГПа (при комнатной температуре) [11, 12] и структурный фазовый переход при ~ 53 ГПа со скачком объема элементарной ячейки на $\sim 9\%$ [13]. При этом мессбауэровские спектры ^{57}Fe указали на резкое изменение электронных свойств при $P \sim 46$ ГПа, в частности, на переход ионов Fe^{3+} из высокоспинового ($S = 5/2$) в низкоспиновое ($S =$

$= 1/2$) состояние [12]. Однако вопрос о металлизации остался открытым.

В настоящей работе проведены прямые измерения электросопротивления кристалла FeVO_3 при высоких давлениях до 140 ГПа в камере с алмазными наковальнями. При каждом значении давления измерена также температурная зависимость сопротивления в диапазоне 77–300 К. Кроме того, по оптическим спектрам до 82 ГПа исследовано поведение края оптического поглощения. При 46 ГПа обнаружен скачок оптической щели. Поведение оптической щели и энергии термической активации проводимости показывают, что в области давлений $P \sim 46$ ГПа происходит фазовый переход типа диэлектрик–полупроводник.

1. Спектры оптического поглощения. Оптически прозрачные монокристаллы FeVO_3 высокого качества были выращены методом из раствора в расплаве и имели светло-зеленый цвет.

Оптические спектры поглощения снимались в диапазоне давлений до 82 ГПа при комнатной температуре в камере с алмазными наковальнями. Использовались алмазные наковальни диаметром около 400 мк. Отверстие в центре рениевой гаскеты имело диаметр ~ 120 мк. Для измерений из массивного монокристалла FeVO_3 выкальывалась пластина размером $\sim 50 \times 50 \times 5$ мк, плоскость которой совпадала с базисной плоскостью (111). При оптических измерениях в камере высокого давления пучок света был направлен перпендикулярно базисной плоскости крис-

¹⁾e-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

талла. Средой для передачи давления служила полиэтилсиласановая 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 диапазонах (от 0.3 до 5 мк). В видимой области в качестве детектора использовался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-100), а в ближней ИК области свет детектировался германиевым диодом, охлаждаемым до температуры жидкого азота. Диаметр светового пятна на образце был порядка 20 мк. 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 $I = I_0 \exp(-\alpha \cdot d)$, где d – толщина образца, α – коэффициент оптического поглощения.

На рис.1 показана эволюция оптических спектров поглощения в борате железа с увеличением давления

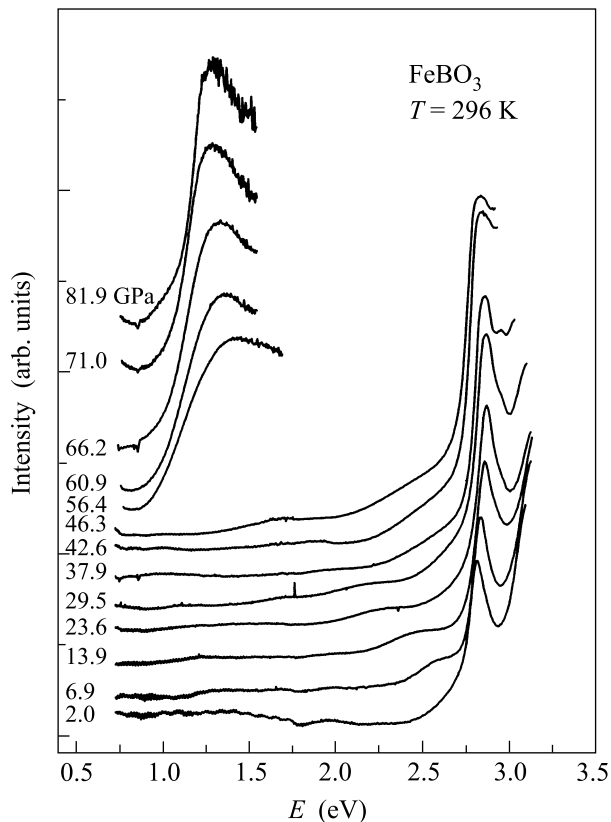


Рис.1. Спектры оптического поглощения в монокристалле FeBO_3 , измеренные при различных давлениях при комнатной температуре

при комнатной температуре. С ростом P до 46 ГПа энергия края оптического поглощения немного растет, однако при $P \sim 46$ ГПа ее значение резко падает от ~ 3 эВ до ~ 0.8 эВ и затем остается практически неизменным при дальнейшем повышении давления до 82 ГПа (рис.2). Скачок оптической щели при 46 ГПа коррелирует с ранее обнаруженным коллап-

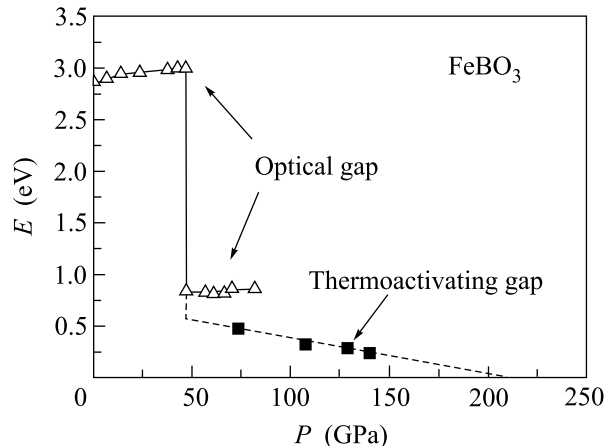


Рис.2. Барические зависимости края оптического поглощения (при комнатной температуре) и энергии термической активации проводимости (термоактивационной щели) из экспериментов по электросопротивлению в борате железа FeBO_3

сом магнитного момента [11] и спиновым кроссовером [12] в борате железа.

2. Установка для измерения электросопротивления в камере с алмазными наковальнями и методика измерений. Измерение сопротивления при высоком давлении в камере с алмазными наковальнями проводилось на специализированной установке (рис.3) в группе Высоких давлений Института Макса Планка в Майнце (Германия). Методика изго-

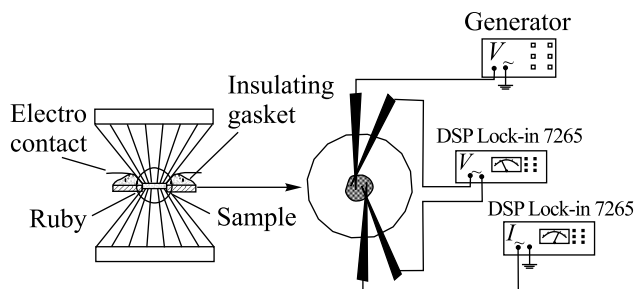


Рис.3. Схема эксперимента по измерению электросопротивления при высоких давлениях в камере с алмазными наковальнями

товления электроконтактов (электровыводов) разработана проф. М. И. Еремцом и успешно применялась до

давлений 250 ГПа [14]. Ее суть состоит в следующем: металлическая гаскета предварительно обдавливается в камере для получения четкого отпечатка граней наковальни. В центре отпечатка высверливается отверстие, необходимое для визуального контроля расположения образца и контактов (при подсветке снизу). Затем на гasketу наносится толстый слой смеси эпоксидной смолы с микронным порошком BN. После полимеризации смолы гаскета обдавливается с усилием до половины величины максимального давления в эксперименте. В центр подготовленной гаскеты помещается образец толщиной в несколько микрон.

На образец накладываются четыре попарно скрещенных электропровода (см. рис.3), нарезанных из платиновой фольги толщиной 2 мк. Таким образом реализуется квазичетырехконтактная схема измерения электросопротивления. Внешние концы платиновых электропроводов припаиваются к медным проводникам, жестко закрепленным на корпусе камеры и выведенным наружу для подключения к измерительной аппаратуре.

Измерения сигналов осуществлялись двухканальным цифровым синхронным детектором "DSP Lock-in 7265" фирмы "Perkin-Elmer". Этот прибор имеет на входе высококачественные 18-разрядные аналого-цифровые преобразователи (АЦП), работающие в полосе частот от 0.01 Гц до 150 кГц. Дальнейшая фильтрация и синхронное детектирование сигнала производится полностью в цифровом виде с помощью встроенного процессора. Прибор имеет также встроенный генератор прецизионного напряжения с амплитудой от 5 В до 1 мкВ. Во всех наших измерениях частота задающего напряжения была 3 Гц, это позволяет устранить погрешности, вызванные контактными потенциалами. В общем случае одновременно работают два канала детектора "DSP Lock-in 7265": канал "А" измеряет напряжение, а канал "В" измеряет ток. Для измерения сопротивления высокоомных образцов (сопротивление выше 1 ГОм) использовался только канал "В". При этом измерялся ток через образец, а напряжение, приложенное к образцу, считалось равным напряжению задающего генератора. Кроме того, прибор имеет интегрирующий 16-разрядный АЦП, который был использован для измерения напряжения на калиброванном датчике температуры. Точность измерения температуры составляла 0.1 К в диапазоне 77–300 К. Программное обеспечение позволяет записывать на жесткий диск компьютера все измеряемые параметры в зависимости от времени и показания выбранного канала.

С камерой высокого давления, находящейся в криостате и подключенной к измерительной систе-

ме, при давлении на образце 10 ГПа (диэлектрическое состояние образца) ток утечки составляет 0.5 пА. Поэтому реально в эксперименте точность измерения определялась задающим генератором напряжения. Измерение сопротивления проводилось при величине задающего напряжения 0.01 В с погрешностью 10 мкВ, что составляет точность 0.1%.

В нашем эксперименте использовались плоские алмазные наковальни диаметром 180 мк. Образец FeVO_3 толщиной порядка 4 мк укладывался в центр гаскеты из нитрида бора, таким образом, никакой среды, передающей давление, в данном эксперименте не было. По образцу были распределены крошки рубина микронных размеров. Разброс давления по образцу между двумя ближайшими электродами составлял 3 ГПа при давлении 100 ГПа. Эту величину, вызванную негидростатичностью, мы принимаем за погрешность в измерении давления.

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 ч до температуры 77 К. При каждом фиксированном давлении измерение температурного хода сопротивления проводилось в режиме отогрева в течение 8 ч. В процессе охлаждения камеры изменение давления не контролировалось. Давление измерялось до и после температурного цикла. Было установлено, что после отогрева камеры давление увеличивалось на 10%. В многочисленных экспериментах, проведенных ранее, было замечено, что в камере с алмазными наковальнями давление вырастает при охлаждении и при отогреве не сбрасывается, поэтому и в данном эксперименте за давление на образце принималось давление, измеренное после отогрева камеры.

3. Результаты измерения электросопротивления и их обсуждение. Исследование электросопротивления в FeVO_3 было проведено до давления 140 ГПа. При каждом фиксированном давлении измерялась зависимость сопротивления от температуры в диапазоне 77–300 К для того, чтобы определить тип проводимости (металл или полупроводник) и вычислить активационную энергию в случае неметаллического характера проводимости.

Оказалось, что во всем диапазоне давлений, достигнутом в эксперименте, образец оставался достаточно высокоомным, поэтому измерялся ток, проходящий через образец. Фактически только в фазе высокого давления, после электронного перехода, при $P > 46$ ГПа электросопротивление в FeVO_3 становится измеряемым. На рис.4а приведены зависимости

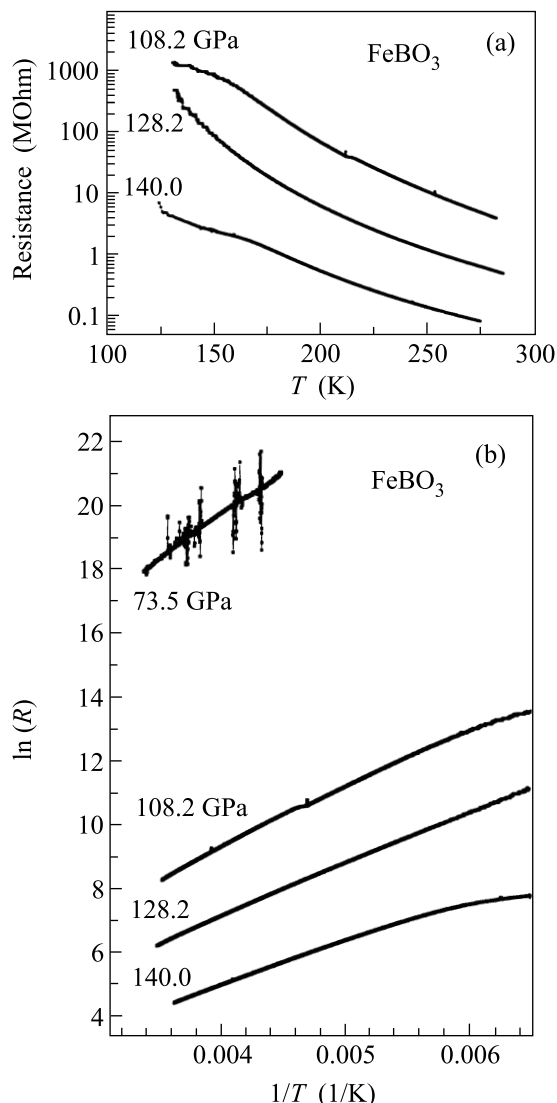


Рис.4. Эволюция температурной зависимости электро-сопротивления в FeBO₃ при разных давлениях (а) и зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры (б)

электро-сопротивления образца FeBO₃ от температуры для трех значений давления 108.2, 128.2 и 140 ГПа. Видно, что характер этой зависимости типичен для полупроводникового состояния. На рис.4б показан логарифм сопротивления в зависимости от обратной температуры при разных давлениях. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ подчиняется закону

$$\rho = \rho_0 \exp(E_t/2kT),$$

поэтому можно определить энергию активации проводимости E_t по формуле

$$E_t = 2k \frac{\partial \ln(\rho)}{\partial (1/T)}.$$

Вычисленные значения энергии термической активации проводимости в зависимости от давления для FeBO₃ приведены на рис.2. Сразу после электронного перехода при $P = 46$ ГПа значение термоактивационной щели E_t составляет 0.55 эВ. В фазе высокого давления в диапазоне $46 < P < 140$ ГПа величина щели плавно уменьшается до 0.2 эВ, и зависимость $E_t(P)$ носит линейный характер. Экстраполированные значения параметров найдены следующими: $E_t(0) = (0.70 \pm 0.04)$ эВ и $dE_t/dP = -(0.0033 \pm 0.0004)$ эВ/ГПа. Таким образом давление, при котором должна наступить полная металлизация, составляет около 210 ГПа.

При нормальном давлении высокоспиновая $3d^5$ конфигурация иона Fe³⁺ в FeBO₃ является аналогом орбитально-невыврожденной (однозонной) модели Хаббарда с наполовину заполненной зоной. При этом сильные электронные корреляции приводят к локализации носителей тока [15]. Можно предположить, что при спиновом кроссовере в точке фазового перехода $P \approx 46$ ГПа высокоспиновая конфигурация ($e_g^2 \uparrow)(t_{2g}^3 \uparrow)$ ($S = 5/2$) иона Fe³⁺ преобразуется в низкоспиновую $e_g^0(t_{2g}^3 \uparrow)(t_{2g}^2 \downarrow)$ ($S = 1/2$). Носителями тока могут быть дырки в e_g -оболочке, создающие полупроводниковую проводимость [15]. С ростом давления при уменьшении межионных расстояний увеличивается ширина зоны из-за роста катион-анионной $d-sp$ -гибридизации. Это приводит к делокализации носителей и увеличивает проводимость с ростом давления.

В заключение отметим, что как оптические данные, так и измерения электросопротивления указывают, что с точки зрения транспортных свойств фазовый переход в борате железа при 46 ГПа есть переход диэлектрик-полупроводник.

Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (проект # 02-02-17364а) и программой Отделения физических наук РАН "Сильно коррелированные электроны".

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 и др., 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, Sec. **A62**, 416 (1949.); Can. J. Phys. **34**, 287 (1961); N. F. Mott, *Metal-insulator Transitions*, London, Taylor and Francis, 1990.

6. S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer, and F. Hulliger, *Sol. State Comm.* **52**, 793 (1984).
7. J. Zaanen, G. A. Sawatsky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
8. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **B44**, 943 (1991).
9. S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer, and F. Hulliger, *Sol. State Comm.* **52**, 793 (1984).
10. R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, *Science* **275**, 654 (1997).
11. И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, В. А. Саркисян и др., *Письма в ЖЭТФ* **74**, 26 (2001).
12. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 788 (2002).
13. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, R. Boehler et al., *Письма в ЖЭТФ* **75**, 25 (2002).
14. M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *Science* **293**(13), 272 (2001).
15. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев и др., *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).