

Переход антиферромагнетика FeVO_3 в немагнитное состояние под воздействием высокого давления

И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, В. А. Саркисян⁺, И. С. Любути⁺¹⁾, Р. Рюффер^{*2)}, О. Леупольд^{*□2)}, А. Барла^{*2)}, Б. Дойл^{*2)}, А. И. Чумаков^{*}

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

⁺ Институт кристаллографии РАН, 117333 Москва, Россия

^{*} European Synchrotron Radiation Facility, BP-220 F-38043 Grenoble Cedex, France

□ II. Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg, D-22761 Hamburg, Germany

Поступила в редакцию 25 мая 2001 г.

Монокристалл бората железа $^{57}\text{FeVO}_3$ исследован методом резонансного ядерного рассеяния вперед (Nuclear Forward Scattering – NFS). Временные спектры NFS от ядер ^{57}Fe снимались при комнатной температуре под воздействием высоких давлений до 50 ГПа в камере с алмазными наковальнями. Обнаружено, что в диапазоне давлений $0 < P < 44$ ГПа магнитное поле H^{Fe} на ядрах ^{57}Fe увеличивается по нелинейному закону и достигает максимального значения 481 кЭ при $P = 44$ ГПа. При дальнейшем повышении давления в точке $P = 46$ ГПа поле H^{Fe} внезапно падает до нуля, указывая на переход кристалла из антиферромагнитного состояния в немагнитное. В диапазоне давлений $0 < P < 46$ ГПа магнитные моменты ионов железа лежат в базисной плоскости (111) кристалла. Обсуждаются несколько возможных механизмов магнитного коллапса.

PACS: 75.25.+z, 76.80.+y, 81.40.Vw

Борат железа FeVO_3 имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру кальцита, пространственная группа $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$ [1, 2], и является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом и точкой Нееля $T_N = 348$ К [2]. Магнитные ионы железа Fe^{3+} находятся в октаэдрическом окружении ионов кислорода, при этом межионные расстояния составляют $(\text{Fe}-\text{O}) = 2.028$ Å и $(\text{Fe}-\text{Fe}) = 3.601$ Å, а углы связи $(\text{O}-\text{Fe}-\text{O})$ равны 91.82° и 88.18° [3]. Таким образом, окружение железа шестью ионами кислорода почти кубическое. При нормальном давлении и комнатной температуре магнитные моменты двух подрешеток ионов железа лежат в базисной плоскости (111) и почти антипараллельны. Угол φ между ними составляет $\sim 0.9^\circ$ [4], и образующийся слабый ферромагнитный момент также лежит в базисной плоскости. Методом ЯМР установлено [4], что в интервале $4.2 \text{ К} < T < T_N$ температурные зависимости магнитных моментов подрешеток и слабого ферромагнитного момента совпадают. Это указывает, что величина угла φ неизменна в этом интервале температур.

В настоящей работе монокристалл бората железа FeVO_3 исследован под воздействием высоких давлений методом резонансного ядерного рассеяния вперед

(Nuclear Forward Scattering – NFS), который является вариантом мессбауэровской спектроскопии в шкале времени. Измерения проводились на специализированной установке ядерного резонансного рассеяния ID18 [5] в Европейском центре синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция).

Прозрачные высококачественные кристаллы FeVO_3 светло-зеленого цвета были выращены методом раствора в расплаве В. Н. Селезневим в Симферопольском государственном университете и содержали железо, обогащенное изотопом ^{57}Fe до 96%. Кристаллы имели форму пластин, плоскость которых совпадает с базисной плоскостью (111). Толщина пластин 10–40 мкм, максимальные размеры 8×8 мм².

Для NFS исследований при высоких давлениях кристалл $^{57}\text{FeVO}_3$ размером примерно $80 \times 40 \times 10$ мкм³ был помещен в камеру высокого давления с алмазными наковальнями. Мессбауэровские временные спектры NFS резонансного рассеяния от ядер ^{57}Fe снимались при комнатной температуре в диапазоне давлений до 50 ГПа без приложения к образцу внешнего магнитного поля. Базисная плоскость (111) кристалла была ориентирована перпендикулярно направлению пучка СИ, при этом вектор поляризации гамма-лучей был параллелен плоскости образца. При каждом давлении снимались два спектра:

¹⁾ e-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

²⁾ R. Rüffer, O. Leupold, A. Barla, B. Doyle.

первый – при первоначальной фиксации плоскости (111) кристалла в произвольном положении относительно направления поляризации пучка СИ (назовем ее “нулевой” ориентацией), и второй – при повороте кристалла в базисной плоскости на 90° относительно первоначального положения (“90-градусная” ориентация).

На рис.1 показаны зависимости интенсивности рассеянного излучения от времени, прошедшего после

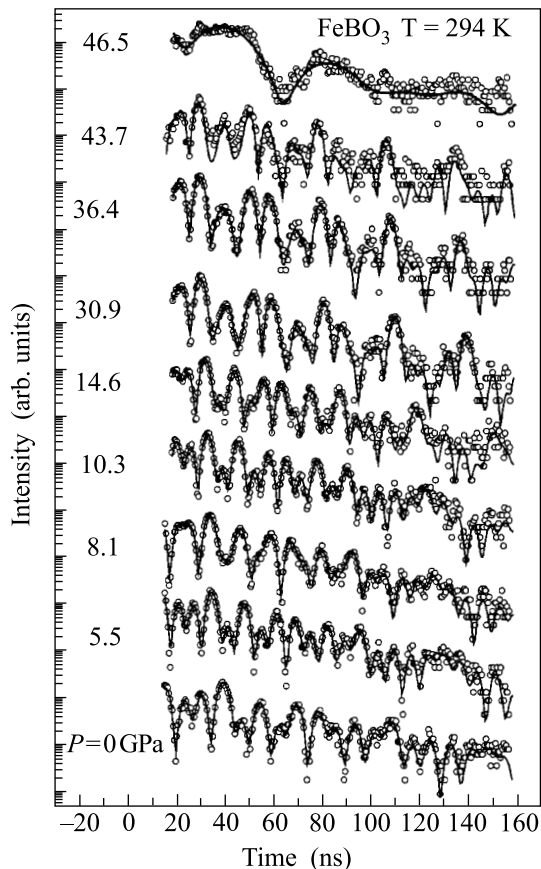


Рис.1. Временные спектры ядерного резонансного рассеяния вперед от ядер ^{57}Fe в монокристалле $^{57}FeBO_3$ при комнатной температуре. Зависимость интенсивности рассеянного излучения от времени, прошедшего после импульса СИ, дана в логарифмическом масштабе. Спектры сняты для разных давлений без наложения на кристалл внешнего магнитного поля

ле импульса СИ, для разных давлений. Измерения проводились в 16-банчевом режиме. Затухающий распад ядерного возбуждения модулирован во времени квантовыми и динамическими биениями. Квантовые биения возникают при расщеплении ядерных уровней сверхтонким взаимодействием на подуровни вследствие интерференции между рассеянными

компонентами излучения различных частот. Период квантовых биений обратно пропорционален величине сверхтонкого расщепления и, в данном случае, величине магнитного поля на ядрах железа. Динамические биения обусловлены многократными процессами рассеяния и определяются толщиной образца. Подробное описание метода можно найти в обзоре [6].

При давлениях, меньше 46 ГПа, основной особенностью спектров являются ярко выраженные квантовые биения. Их период составляет примерно 8 нс в случае нулевой азимутальной ориентации кристалла и примерно 15 нс в случае 90-градусной ориентации. Биения с периодом 15 нс имеют 100%-ю модуляцию, то есть в минимумах биений интенсивность рассеяния падает практически до нуля. Эти данные указывают на то, что во всем диапазоне давлений, от нормального до 46 ГПа, ориентация магнитных полей на ядрах ионов железа остается в базисной плоскости (111) кристалла, перпендикулярной пучку излучения. При увеличении давления выше 46 ГПа квантовые биения пропадают, указывая на исчезновение сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe . При нормальном давлении спектр NFS качественно совпадает со спектром, полученным на борате железа в работе [7]. Некоторые отличия обусловлены разной толщиной кристаллов и отсутствием внешнего магнитного поля в наших измерениях.

Спектры обрабатывались по программе MOTIF, разработанной Швьидько [8]. Большое число квантовых биений в каждом спектре (более 15) позволяет при обработке получить величину магнитного поля H^{Fe} на ядрах Fe-57 с высокой точностью. При этом основной в данном исследовании параметр H^{Fe} практически не коррелирует с другими параметрами спектра, такими как толщина кристалла, величина квадрупольного расщепления и азимутальная ориентация магнитного поля в плоскости (111) кристалла, которые влияют лишь на относительные высоты отдельных пиков квантовых биений. Например, измерения поля H^{Fe} при нулевой и 90-градусной ориентациях кристалла дают практически совпадающие результаты.

Зависимость от давления сверхтонкого магнитного поля на ядре ионов железа H^{Fe} показана на рис.2. В диапазоне давлений $0 < P < 44$ ГПа поле увеличивается от 34.1 Тл при нормальном давлении до максимальной величины 48.1 Тл при $P = 44$ ГПа. При дальнейшем повышении давления в точке $P = 46$ ГПа величина магнитного поля падает до нуля, указывая на резкий переход кристалла из антиферромагнитного в немагнитное состояние. При этом переходе кристалл, имеющий бледно-зеленый цвет при

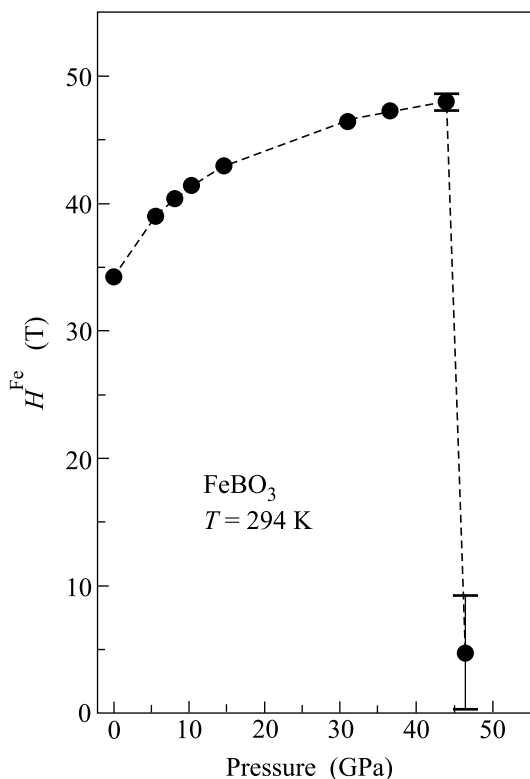


Рис.2. Зависимость от давления величины сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в монокристалле $^{57}\text{FeBO}_3$ при комнатной температуре

нормальном давлении, чернеет и становится непрозрачным. Это, по-видимому, указывает на резкое уменьшение оптической щели поглощения и предполагает переход диэлектрика в металлическое состояние.

Из рис.2 видно, что увеличение магнитного поля при повышении давления до 44 ГПа носит нелинейный характер и, очевидно, связано с усилением обменного взаимодействия вследствие уменьшения межионных расстояний Fe–O–Fe. При нормальном давлении межподрешеточное обменное взаимодействие между ближайшими ионами Fe^{3+} является доминирующим [9] и интеграл обмена J , оцененный в приближении теории спиновых волн, равен 27.3 К [9].

Если увеличение H^{Fe} формально связать с ростом температуры Нееля T_N , то из кривой рис.2 можно оценить барическую зависимость T_N . Для этого воспользуемся данными по температурной зависимости H^{Fe} из работы [9] и будем полагать, что прирост поля эквивалентен увеличению точки Нееля. Разбив кривую рис.2 на три приблизительно линейных участка, получим: $dT_N/dP = +5.7$ К/ГПа в интервале давлений $0 < P < 6$ ГПа, $dT_N/dP = +2.3$ К/ГПа в интервале $6 < P < 15$ ГПа и $dT_N/dP = +1.4$ К/ГПа

в интервале $20 < P < 44$ ГПа. Отметим, что значение dT_N/dP , оцененное для первого интервала малых давлений, близко к величине $(+5.3 \pm 0.3)$ К/ГПа, полученной из измерений намагниченности при гидростатических давлениях до 0.3 ГПа [10].

Наиболее интересен эффект резкого исчезновения магнитного поля на ядрах железа в области давлений 46 ГПа, указывающий на переход кристалла $^{57}\text{FeBO}_3$ в немагнитное состояние. Можно предположить несколько возможных механизмов магнитного коллапса:

1. Структурный фазовый переход, в результате которого образуется новая фаза FeBO_3 с точкой Нееля ниже комнатной температуры. В этом случае магнитный переход при $P = 46$ ГПа есть переход из антиферромагнитного в парамагнитное состояние типа Кюри – Вейса.

2. Переход типа диэлектрик – металл, при котором $3d$ -электроны ионов Fe^{3+} делокализуются и переходят в зону проводимости. Магнитное состояние материала будет определяться зонным механизмом и зависит от особенностей зонной структуры. В этом случае магнитный переход при $P = 46$ ГПа может быть переходом из антиферромагнитного в парамагнитное состояние типа Паули.

3. Возможен переход ионов железа из высокоспинового в низкоспиновое состояние аналогично эффекту, обнаруженному недавно в ортоферрите LaFeO_3 в диапазоне давлений 30–45 ГПа [11]. В борате FeBO_3 при нормальном давлении ионы железа трехвалентны и находятся в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$. Низкоспиновое состояние $S = 1/2$ ионов Fe^{3+} не является диамагнитным, однако точка Нееля такого материала, очевидно, должна быть значительно ниже, чем у материала с ионами Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии. Например, в приближении эффективного поля $k_B T_N \propto AJS(S+1)$. В этом случае обнаруженный магнитный переход есть переход из антиферромагнитного высокоспинового в парамагнитное низкоспиновое состояние.

В принципе, можно также рассмотреть изменение валентного состояния иона Fe^{3+} на четное – Fe^{2+} или Fe^{4+} . Низкоспиновые состояния таких ионов диамагнитны. Тогда обнаруженный магнитный переход в FeBO_3 может быть переходом из антиферромагнитного высокоспинового в низкоспиновое диамагнитное состояние.

В данных исследованиях спектров NFS мы не ставили задачу измерения значения изомерных сдвигов IS , которая требует дополнительных и довольно серьезных усложнений методики. Значения IS можно получить из обычных мессбауэровских спект-

ров поглощения, измерение которых в алмазных наковальнях является, однако, чрезвычайно сложной и трудоемкой задачей. Тем не менее, чтобы подробнее исследовать возможные механизмы магнитного перехода и получить дополнительную информацию о валентных и спиновых состояниях ионов железа, мы проводим в настоящее время такие эксперименты. Их предварительные итоги показывают на полное совпадение зависимостей $H^{Fe} = f(P)$, полученных двумя методами в диапазоне давлений $0 < P < 35$ ГПа.

В заключение отметим, что наши данные указывают на ориентацию магнитных моментов ионов железа в плоскости (111) кристалла во всем диапазоне давлений вплоть до 46 ГПа. Таким образом, спинпереориентационный переход, обнаруженный в поликристалле бората железа при 1.7 ГПа на основе данных по магнитной дифракции нейтронов [12], в нашем кристалле не наблюдается.

Авторы благодарны профессору Р. З. Левитину за полезное обсуждение результатов работы.

1. I. Bernal, C. W. Struck, and J. G. White, *Acta Cryst.* **16**, 849 (1963).
2. R. Wolff, A. J. Kurtzig, and R. C. LeCraw, *J. Appl. Phys.* **41**, 1218 (1970).
3. R. Diehl, *Solid State Comm.* **17**, 743 (1975).
4. М. П. Петров, Г. А. Смоленский, А. П. Пагурт и др., *ФТТ* **14**, 109 (1972).
5. R. Rüffer and A. I. Chumakov, *Hyperfine Interactions*, **97/98**, 589 (1996).
6. G. V. Smirnov, *Hyperfine Interactions* **123/124**, 31 (1999).
7. T. Mitsui, S. Kitao, M. Seto et al., *J. Phys. Soc. Japan* **68**, 1049 (1999).
8. Yu. V. Shvyd'ko, *Phys. Rev.* **B59**, 9132 (1999).
9. M. Eibschütz and M. E. Lines, *Phys. Rev.* **B7**, 4907 (1973).
10. D. M. Wilson and S. Broersma, *Phys. Rev.* **B14**, 1977 (1976).
11. G. R. Hearne, M. P. Pasternak, R. D. Taylor, and P. Lacorre, *Phys. Rev.* **B51**, 11495 (1995).
12. В. П. Глазков, В. В. Квардаков, В. А. Соменков, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 238 (2000).