

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Современные достижения в исследовании фазовых превращений в оксидах 3d-металлов при высоких и сверхвысоких давлениях

И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк

В магнитных системах с сильными электронными корреляциями теория предсказывает индуцированный давлением фазовый переход диэлектрик–металл, который сопровождается коллапсом локализованного магнитного момента и структурным фазовым переходом. Однако значения давлений, при которых должны наблюдаться эти эффекты, очень велики и труднодоступны для эксперимента. В обзоре суммированы последние результаты экспериментальных исследований влияния высоких и сверхвысоких давлений на магнитную и кристаллическую структуру, на электронные и спиновые состояния, а также на транспортные свойства некоторых оксидов 3d-металлов с различной кристаллической структурой.

PACS numbers: 07.35. + k, 51.70. + f, 61.50.Ks, 64.30. – t, 64.60. – i, 71.30. + h, 81.40.Rs DOI: 10.3367/UFNr.0179.200910b.1047

Содержание

1. Введение (1048).**2. Методика и техника экспериментов при высоких и сверхвысоких давлениях в камерах с алмазными наковальнями (1048).**

2.1. Камеры высокого давления с алмазными наковальнями. 2.2. Экспериментальные методы. 2.3. Исследованные кристаллы.

3. Магнитные фазовые переходы. Эффекты магнитного коллапса. Спиновые переходы (1049).3.1. Магнитные и спиновые переходы в кристалле бората железа FeBO_3 по данным трансмиссионной и синхротронной мёсбауэровской спектроскопии. 3.2. Необратимый магнитный переход в кристалле железо-иттриевого граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. 3.3. Магнитные переходы в гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, редкоземельных ортоферритах $R\text{FeO}_3$ и магнетите Fe_3O_4 . 3.4. Спиновые переходы в мультиферроике BiFeO_3 по данным NFS и XES. Физическая основа методики XES. 3.5. Спиновый HS–LS-кроссовер в парамагнитной фазе. Кристалл $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Источники электрического квадрупольного взаимодействия. 3.6. Спиновый HS–LS-кроссовер в магнезиовюстите $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$. Решёточный и электронный вклады в параметр квадрупольного взаимодействия и их зависимость от

давления. 3.7. Причины размытости электронных HS–LS-переходов по давлению.

4. Структурные фазовые переходы при высоких давлениях (1060).4.1. Уравнение состояния и изоструктурный фазовый переход в кристалле FeBO_3 . 4.2. Структурные переходы первого рода в ортоферритах $R\text{FeO}_3$. 4.3. Структурные переходы в ферроборате гадолиния $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и отсутствие выраженных корреляций между структурным и спиновым переходами. 4.4. Размытость структурного перехода по давлению в мультиферроике BiFeO_3 и его связь с термическими флуктуациями между спиновыми HS- и LS-состояниями. 4.5. Структурный переход и эффект аморфизации в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. 4.6. Уравнение состояния монооксида NiO .**5. Оптические свойства и электронные переходы при высоких давлениях (1065).**5.1. Оптические спектры поглощения и электронный переход типа диэлектрик–полупроводник в ортоферритах. 5.2. Скачок оптической щели в кристалле FeBO_3 и его корреляция с магнитным и структурным переходами. 5.3. Два оптических перехода в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и их связь со структурным и спиновым переходами. 5.4. Уменьшение до нуля оптической щели в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при высоком давлении и эффект металлизации. 5.5. Уменьшение до нуля оптической щели в мультиферроике BiFeO_3 . Эффект металлизации и размытость оптического перехода по давлению. 5.6. Оптические спектры монооксида никеля NiO при высоких давлениях.**6. Транспортные свойства при высоких и сверхвысоких давлениях. Переходы диэлектрик–металл и диэлектрик–полупроводник (1070).**6.1. Моттовский переход диэлектрик–металл в мультиферроике BiFeO_3 по результатам измерения электросопротивления при высоких давлениях. 6.2. Переходы диэлектрик–полупроводник и диэлектрик–металл в кристалле FeBO_3 при сверхвысоких давлениях. 6.3. Транспортные свойства кристаллов ортоферрита LaFeO_3 и монооксида NiO при сверхвысоких давлениях.

И.С. Любутин. Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация
Тел. (499) 135-62-50
E-mail: lyubutinig@mail.ru
А.Г. Гаврилюк. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Российская Федерация
E-mail: gavriluk@mail.ru

Статья поступила 14 мая 2009 г.,
после доработки 28 мая 2009 г.

7. Теоретические подходы. Эффекты подавления сильных электронных корреляций внешним давлением. Новый механизм перехода диэлектрик – металл, связанный с уменьшением эффективного параметра Хаббарда при спиновых HS – LS-кроссоверах (1072).

8. Заключение (1075).

Список литературы (1076).

1. Введение

Оксиды переходных металлов представляют собой очень широкий класс соединений с разнообразными физическими свойствами, важными как для фундаментальной науки, так и для практических применений. К этому классу относятся и высокотемпературные сверхпроводники, и материалы с гигантским магнетосопротивлением, мультиферроики, материалы для спинтроники и оптоэлектроники, различные магнитные и магнитооптические кристаллы, а также смешанные оксиды железа и перовскиты, чрезвычайно важные для геофизики. Широкий спектр различных электронных, магнитных, транспортных и оптических свойств этих материалов обеспечивает основу для нового типа электроники.

Свойства и поведение оксидов переходных металлов в основном определяются сильными электронными корреляциями, которые ответственны и за диэлектрические свойства этих материалов [1]. Простые расчёты зонной структуры предсказывают, что монооксиды FeO, CoO, NiO, MnO должны быть металлами. Реалистичное описание их диэлектрических свойств требует развития теоретических концепций, способных предсказывать эффекты сильных электронных корреляций в таких системах [2, 3].

Одним из интересных, но трудных для объяснения свойств таких материалов является наличие в них переходов металл – диэлектрик, вызванных, например, изменением концентрации носителей (допирование) или приложением внутреннего (замещение ионов) или внешнего давления. Эти явления управляются сложным взаимодействием различных параметров, включая ширину 3d-зоны W , энергию переноса заряда D (p – d-щель переноса заряда) и кулоновское отталкивание U (d – d-щель). В зависимости от относительной величины этих параметров система может быть или металлом, или диэлектриком. Согласно схеме Заанена – Завадского – Аллена [4] коррелированные диэлектрики из числа оксидов переходных металлов могут быть отнесены либо к диэлектрикам Мотта – Хаббарда при $U < D$ [5, 6], либо к диэлектрикам с переносом заряда при $U > D$ [4, 6–8]. Большинство этих систем имеет частично заполненную 3d-зону и в основном состоянии проявляет антиферромагнитное упорядочение.

С помощью приложенного внешнего давления становится возможным управлять корреляционными эффектами, изменяя определённым образом параметры W , U или D . Это даёт возможность управлять магнитными, структурными, электронными, оптическими и транспортными свойствами твёрдых тел.

В магнитных системах с сильными электронными корреляциями теория предсказывает индуцированный высоким давлением переход диэлектрик – металл (ИМТ), который сопровождается коллапсом локализованного магнитного момента и структурным фазовым переходом. Однако величина критического давления, при котором ожидаются такие превращения, очень высока.

Например, для монооксидов 3d-металлов критическое давление составляет порядка 2–3 Мбар [9], что сильно затрудняет исследование этих эффектов, и поэтому экспериментальная информация до сих пор была крайне ограниченной. Однако с развитием техники высоких давлений на основе камер с алмазными наковальнями, а также благодаря применению методик, использующих синхротронное излучение, экспериментальные исследования таких переходов сейчас становятся возможными.

В настоящем обзоре суммированы результаты недавних экспериментов (в основном авторов данного обзора) по изучению влияния высокого давления на магнитную и кристаллическую структуру, на электронные и спиновые состояния, а также на транспортные и оптические свойства и переходы типа диэлектрик – металл и диэлектрик – полупроводник в целом ряде простых и сложных оксидов 3d-металлов с различной кристаллической структурой. Обсуждаются теоретические подходы для объяснения эффектов подавления сильных d – d-электронных корреляций при воздействии высоких и сверхвысоких давлений.

2. Методика и техника экспериментов при высоких и сверхвысоких давлениях в камерах с алмазными наковальнями

2.1. Камеры высокого давления с алмазными наковальнями

Историю открытия и развития конструкций камер высокого давления на основе алмазных наковален можно найти в работах [10, 11] (см. также приведённые там ссылки на оригинальную литературу). Нами развита техника высоких давлений на основе камер с алмазными наковальнями для исследования физических свойств кристаллов различными методами в диапазоне давлений до 200 ГПа (2 Мбар) и температур от 4,2 К до 3000 К. Разработано несколько модификаций камер высокого давления в соответствии со спецификой измерений в каждом из методов. В типичной камере характерные размеры плоской рабочей площадки алмазных наковален находятся в пределах 300–500 мкм (рис. 1). Размер отверстия в гаскете для размещения образца около 100 мкм. Характерные размеры исследуемых моно- и поликристаллических образцов около $70 \times 50 \times 10$ мкм³. Для создания гидростатического или квазигидростатического давления рабочий объём камеры заполняется веществом, передающим давление. В зависимости от задачи и специфики эксперимента таким веществом является гелий, аргон, полиэтилсилоксановая жидкость (ПЭС-5) или NaCl. Установлено, что для обеспечения гидростатических условий сжатия и во избежание больших градиентов давления по образцу рабочей объём камеры следует на 1/3 заполнять образцом и на 2/3 — веществом, передающим давление. Измерение давления по рубиновой шкале (сдвиг линии флюоресценции рубина) проводится на специальной оптической установке, оснащённой He – Cd-лазером. Для этого в камеру помещается несколько кусочков рубина размером около 2–5 мкм, которые располагаются на различных расстояниях от центра, для того чтобы иметь возможность оценить градиент давления (рис. 1а).

На этапе отработки методики для каждого эксперимента необходим тщательный подбор конструкции и

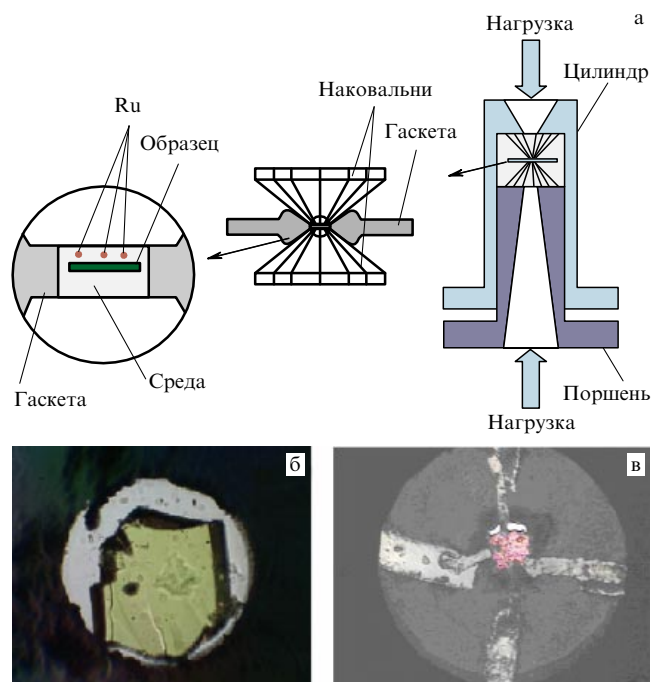


Рис. 1. (а) Схематический вид камеры высокого давления с алмазными наковальнями. (б) Пример расположения кристалла в рабочем объёме камеры. (в) Сборка эксперимента для измерения электросопротивления четырёхконтактным методом.

материала при изготовлении камер высокого давления. Например, нами установлено, что при измерении мёссбауэровских спектров может возникать нерезонансный фон от флюоресценции некоторых химических элементов, содержащихся в деталях камер, что существенно уменьшает величину эффекта Мёссбауэра и значительно увеличивает длительность эксперимента. Поэтому материал камеры не должен содержать соединений железа. Для рентгеноструктурных исследований конструкция камеры должна иметь довольно широкую апертуру для достаточного набора угловых рефлексов. Недавно нами разработана специальная камера для измерений при низких температурах (рис. 1а) [11]. В такой камере давление, созданное при комнатной температуре, должно сохраняться при размещении этой камеры в гелиевом криостате. Кроме того, разработана миниатюрная камера (размером около $15 \times 15 \times 15$ мм³) из немагнитных материалов для размещения в криостате для экспериментов при низких температурах и/или в магните для экспериментов во внешних магнитных полях [11]. Разработана также методика лазерного нагрева образца в рабочем объёме камеры до температур порядка 3000 К. Все эти разработанные методики являются уникальными.

2.2. Экспериментальные методы

Отличительной особенностью проведённых нами исследований при сверхвысоких давлениях является комплексное применение нескольких экспериментальных методов, включая следующие:

- мёссбауэровская трансмиссионная спектроскопия;
- мёссбауэровская синхротронная спектроскопия или ядерное резонансное рассеяние вперёд синхротронного излучения (Nuclear resonance Forward Scattering —

NFS), включая низкотемпературные измерения спектров NFS в области гелиевого диапазона температур (до 3,2 К);

- рентгеновская дифракция на лабораторных и синхротронных источниках;
- оптическая абсорбционная спектроскопия;
- комбинационное рассеяние света;
- метод синхротронной рентгеновской эмиссионной Fe-K β -спектроскопии высокого разрешения (High resolution X-ray Emission Spectroscopy — XES). По поведению K β -линии железа этот метод позволяет определить значение спина и его изменение при воздействии высокого давления;
- прямые измерения электросопротивления;
- электронная микроскопия.

2.3. Исследованные кристаллы

Для исследований при высоких давлениях нами были выбраны кристаллы оксидов переходных металлов с различной кристаллической структурой, физические свойства которых в основном определяются сильными электронными корреляциями. Изучены кубические кристаллы монооксида никеля NiO, магнезиовустит (Mg,Fe)O и феррит-гранат иттрия Y₃Fe₅O₁₂, перовскитоподобные редкоземельные ортоферриты RFeO₃ (R = Nd, Lu, Y), кристаллы мультиферроика BiFeO₃, гематит α -Fe₂O₃ со структурой корунда, ромбоэдрический борат железа FeBO₃ и тригональный редкоземельный борат GdFe₃(BO₃)₄. Для ядерных резонансных измерений были приготовлены монокристаллы, обогащённые изотопом ⁵⁷Fe.

3. Магнитные фазовые переходы.

Эффекты магнитного коллапса.

Спиновые переходы

Одним из наиболее интересных эффектов, обнаруженных при воздействии высокого давления, является исчезновение локального магнитного момента ионов железа (магнитный коллапс). Экспериментально этот эффект был зафиксирован в ряде кристаллов методом мёссбауэровской спектроскопии по исчезновению магнитного сверхтонкого поля на ядрах железа. В разделах 3.1–3.4 мы приведём несколько примеров наблюдения этого эффекта.

3.1. Магнитные и спиновые переходы в кристалле бората железа FeBO₃ по данным трансмиссионной и синхротронной мёссбауэровской спектроскопии

Борат железа FeBO₃ — редкий материал, обладающий прозрачностью в видимой области и спонтанной намагниченностью при комнатной температуре. Борат железа имеет ромбоэдрическую структуру кальцита [12] и при нормальных условиях является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом [13] и температурой Нееля около 348 К [14]. Ионы железа Fe³⁺ занимают октаэдрические кислородные узлы. При нормальном давлении борат железа — диэлектрик с величиной оптической щели 2,9 эВ [15]. По электронным свойствам FeBO₃ — характерный представитель систем с сильной корреляцией электронов [1, 8]. При воздействии высокого давления в нём следует ожидать перехода диэлектрик — металл с резким изменением магнитных и оптических свойств.

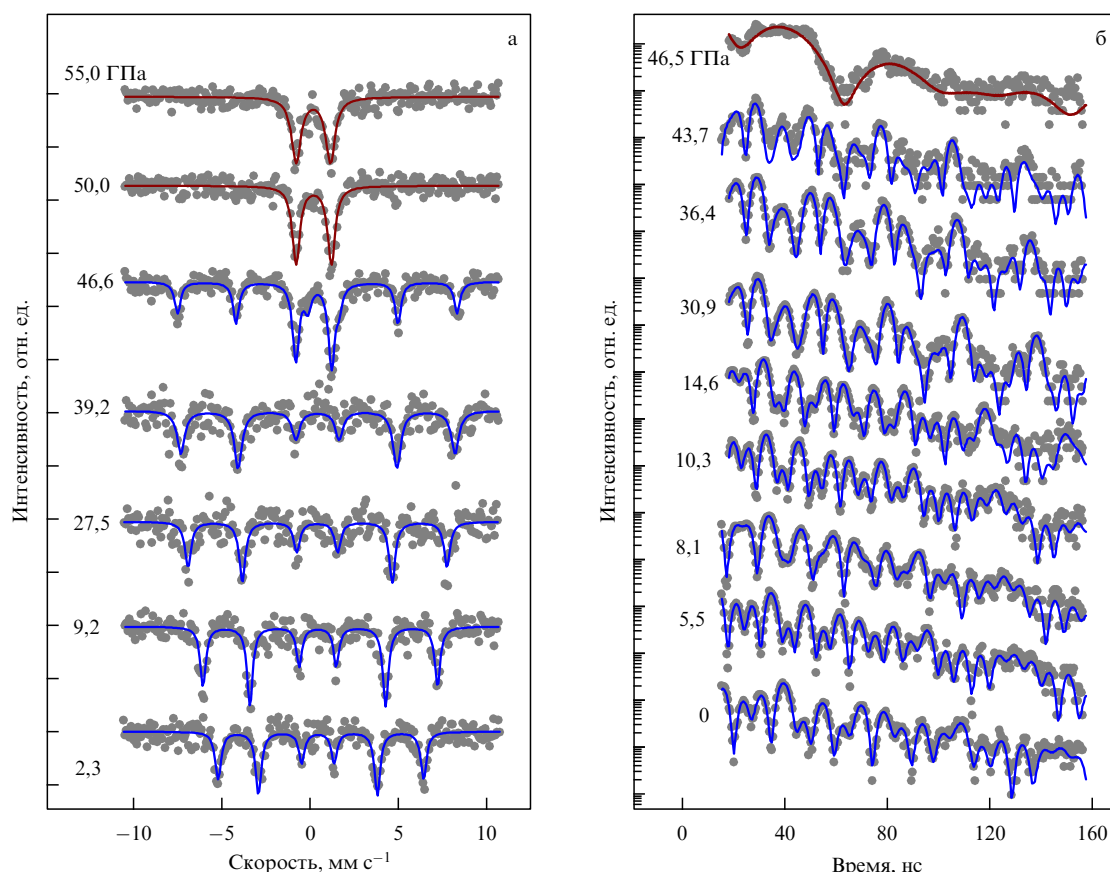


Рис. 2. Трансмиссионные (а) и синхротронные (б) мёссбауэровские спектры в монокристалле $^{57}\text{FeBO}_3$ при комнатной температуре для различных давлений, больших и меньших давления магнитного перехода. Исчезновение магнитного зеемановского расщепления (а) и высокочастотных квантовых биений (б) при давлениях, превышающих 48 ГПа, указывает на переход кристалла в немагнитное состояние. Сплошные кривые соответствуют расчётным данным.

Для наших исследований при высоких давлениях был выращен монокристалл FeBO_3 , в котором железо обогащено изотопом ^{57}Fe до 96 %. На рисунке 2а показаны трансмиссионные мёссбауэровские спектры от ядер ^{57}Fe , снятые при комнатной температуре, в монокристалле FeBO_3 при разных давлениях. С повышением давления P зеемановское расщепление резонансных линий увеличивается вследствие возрастания эффективного магнитного поля H_{hf} на ядрах железа. В диапазоне $0 < P < 44$ ГПа поле H_{hf} возрастает по нелинейному закону от 34,1 Тл до 48,1 Тл (рис. 3а). Это, очевидно, связано с усилением обменного взаимодействия вследствие уменьшения межионных расстояний $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ и соответственно с увеличением температуры Нееля. При $P_c = (46 \pm 2)$ ГПа шестилинейный мёссбауэровский спектр с магнитным расщеплением трансформируется в немагнитный квадрупольный дублет и поле H_{hf} внезапно понижается до нуля, указывая тем самым на переход антиферромагнетика FeBO_3 в немагнитное состояние (рис. 2а) [16]. В режиме снижения давления при переходе через критическую точку P_c магнитное сверхтонкое расщепление спектров восстанавливается, при этом заметного гистерезиса не наблюдается. Из анализа поведения H_{hf} было установлено, что при сжатии кристалла FeBO_3 до давления 48 ГПа температура Нееля T_N повышается от 350 К до 600 К [16].

Значения параметров сверхтонкого взаимодействия, полученные из мёссбауэровских спектров, показывают, что магнитный коллапс при критическом давлении P_c

сопровождается скачком величин изомерного сдвига IS и квадрупольного расщепления QS (рис. 3б, в). Это свидетельствует об изменении электронной и спиновой структуры ионов железа. В фазе низкого давления (LP-фаза), т.е. при давлениях, меньших давления магнитного перехода ($P < P_c$), значения параметров H_{hf} , QS и IS являются характерными для ионов Fe^{3+} в высокоспиновом (HS) состоянии $3d^5$ ($S = 5/2$, $^6A_{1g}$). В фазе высокого давления (HP-фаза), при $P > P_c$, значения IS и QS соответствуют низкоспиновому (LS) состоянию ионов Fe^{3+} ($S = 1/2$, $^2T_{2g}$) [16–18]. Таким образом, поведение трёх параметров, H_{hf} , QS и IS , указывает на спиновый переход $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$. Это означает, что природа магнитного коллапса связана со спиновым переходом в ионах железа, сопровождающимся перестройкой электронной структуры ионов. Температурные эффекты для кристалла FeBO_3 рассмотрены ниже в этом разделе, а изменения кристаллической структуры — в разделе 4.1.

Синхротронная мёссбауэровская спектроскопия. Для исследования эффекта магнитного коллапса в кристалле FeBO_3 при низких температурах был применён метод синхротронной мёссбауэровской спектроскопии [19–22]. Мёссбауэровские временные спектры ядерного резонансного рассеяния вперёд синхротронного излучения (СИ) или спектры NFS измерялись в диапазоне температур 3,5–300 К.

На рисунке 2б для разных давлений показаны зависимости интенсивности рассеянного излучения в монокри-

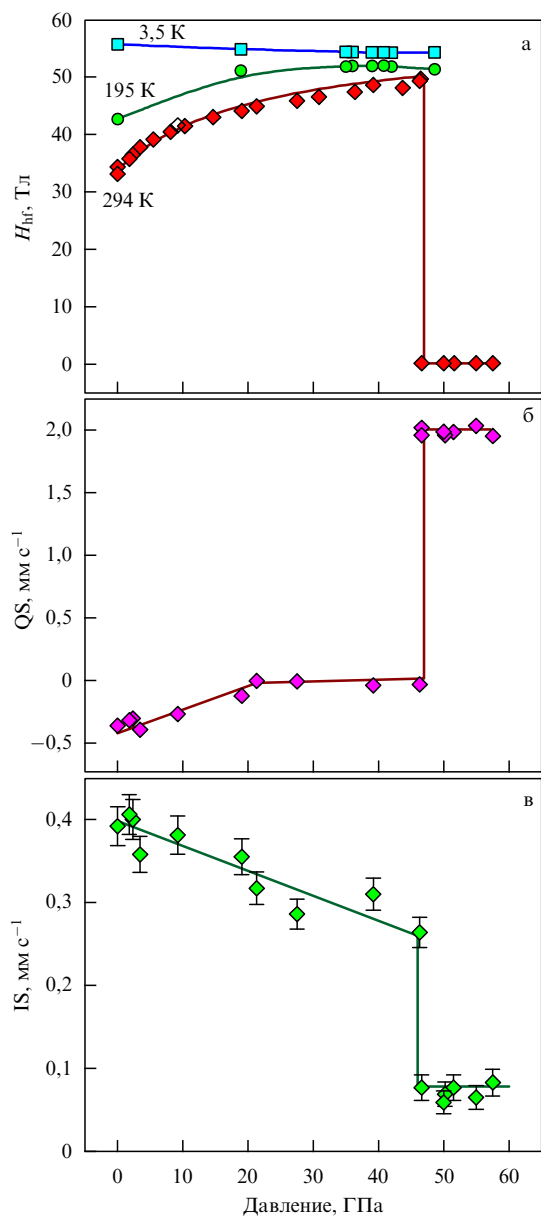


Рис. 3. Зависимости от давления магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на ядре ^{57}Fe при температурах 3,5, 190 и 295 К (а), квадрупольного расщепления QS при $T = 295$ К (б) и изомерного сдвига IS (относительно металлического железа) при $T = 295$ К (в) в кристалле FeBO_3 .

сталле FeBO_3 от времени, прошедшего после импульса СИ. 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 NFS можно найти в обзоре [23].

При давлениях меньших 46 ГПа (рис. 2б и 4а, б) основной особенностью NFS-спектров являются ярко выраженные квантовые биения магнитной природы.

Исследования взаимной ориентации магнитных полей на ядрах ^{57}Fe и вектора поляризации пучка СИ показали, что во всём диапазоне давлений, от нормального до 46 ГПа, магнитные моменты ионов железа остаются в базисной плоскости (111) кристалла, перпендикулярной направлению пучка излучения. Большое число квантовых биений в каждом спектре (более 15) позволяет получить величину магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe с высокой точностью.

Зависимость поля H_{hf} от давления при низких температурах по данным NFS также показана на рис. 3а. Поле H_{hf} при $T = 3,5$ К, в отличие от H_{hf} при комнатной температуре, в фазе низкого давления (LP) почти постоянно и близко к величине насыщения 55,5 Тл в оксидах. С возрастанием давления H_{hf} даже немного уменьшается. Этот эффект легко объясняется увеличением ковалентного вклада в поле H_{hf} вследствие уменьшения межионных расстояний Fe–O. Установлено, что критическое давление P_c , при котором происходит магнитный переход, немного изменяется с изменением температуры, становясь несколько выше при температуре жидкого гелия [20, 24].

Из рисунка 4а, б ясно видно, что при $P > 48$ ГПа магнитные квантовые биения исчезают в низкотемпературных NFS-спектрах при температуре 77 и 3,5 К. При этом величина магнитного поля уменьшается до нуля, указывая на переход кристалла в немагнитное состояние. Это подтверждает сделанное выше заключение о том, что магнитный коллапс, индуцированный давлением, обусловлен не температурными эффектами, а изменениями электронной структуры ионов железа.

Таким образом, природа магнитного коллапса при $P = P_c$ связана со спиновым HS–LS-переходом в ионах Fe^{3+} . Иллюстрация такого перехода приведена на рис. 5. При давлениях $P < P_c$ для иона Fe^{3+} в основном состоянии энергия $E_{5/2}$ высокоспинового термина 6A_1 ($S = 5/2$) больше энергии $E_{1/2}$ низкоспинового термина 2T_2 ($S = 1/2$). Однако согласно диаграммам Танабе–Сугано (рис. 5а), с возрастанием давления из-за увеличения параметра кристаллического поля Δ энергия $E_{1/2}$ (терм 2T_2) убывает быстрее, чем $E_{5/2}$ (терм 6A_1), что приводит к кроссоверу этих уровней при $\Delta = \Delta_c$. Основное состояние HS-конфигурации для $3d^5$ -электронов ($e_g^2 \uparrow \uparrow$)($t_{2g}^3 \uparrow \uparrow$) заменяется при переходе в LS-фазу конфигурацией (e_g^0)($t_{2g}^3 \uparrow$)($t_{2g}^2 \downarrow$) (рис. 5б). При этом магнитный момент должен уменьшиться примерно в пять раз вследствие изменения спина от $S = 5/2$ до $S = 1/2$. Теоретические оценки показывают [25], что при этом переходе момент железа в кристалле FeBO_3 в НР-фазе примерно в четыре раза меньше, чем в LP-фазе.

Однако при $P > P_c$ низкоспиновое состояние иона Fe^{3+} не является диамагнитным и при низких температурах ($T < 50$ К) NFS-спектры кристалла FeBO_3 чувствуют магнитные корреляции, связанные с магнитным упорядочением ионов Fe^{3+} в LS-состоянии [20]. На низкотемпературных NFS-спектрах (рис. 4в) видно, что в переходной области давлений квантовые биения, обусловленные электрическим квадрупольным взаимодействием, модулированы слабыми магнитными биениями и при $T < 50$ К форма спектров квадрупольной природы искажена слабым магнитным взаимодействием. По температурной зависимости квадрупольного расщепления в низкотемпературных спектрах NFS была оценена температура магнитного упорядочения $T_m \approx 50$ К [20] для

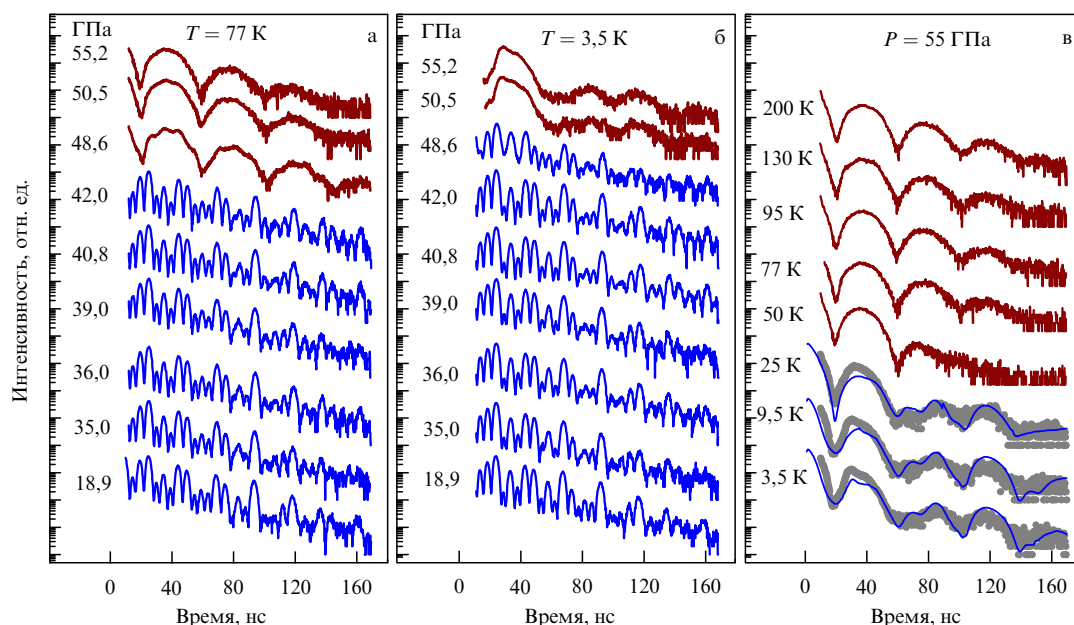


Рис. 4. Синхротронные мёсбауэровские спектры NFS от ядер ^{57}Fe в монокристалле $^{57}\text{FeBO}_3$ для разных давлений при температуре 77 К (а) и 3,5 К (б), а также спектры для разных температур при фиксированном давлении 55 ГПа, превышающем критическое давление HS–LS-перехода (в). Изменение формы спектров (в) при $T < 50$ К происходит из-за магнитных корреляций в LS-состоянии ионов железа.

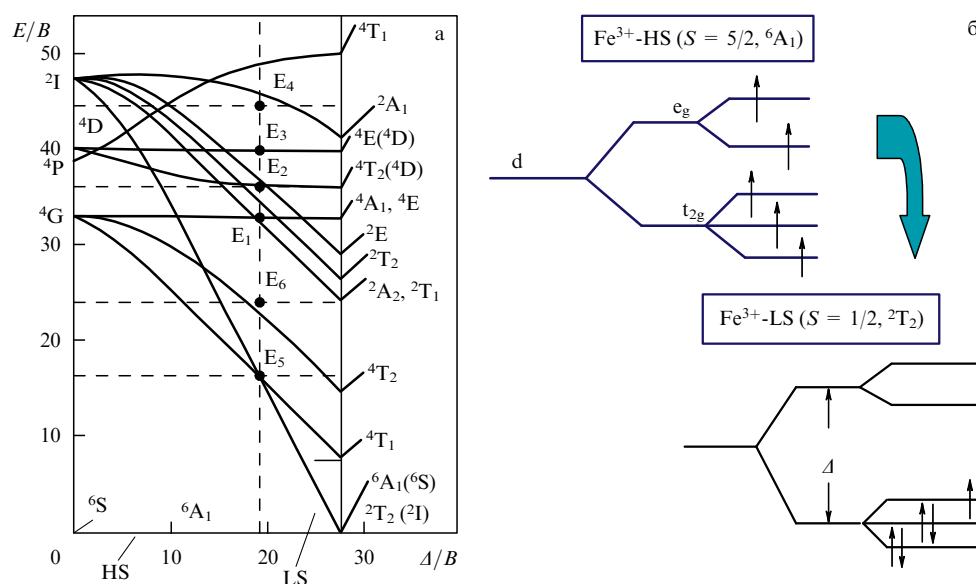


Рис. 5. (а) Диаграмма Танабе–Сугано для иона Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Сплошные линии — зависимость энергии различных термов от величины кристаллического поля Δ , B — параметр Рака. (б) Изменение заселённости e_g - и t_{2g} -уровней иона Fe^{3+} при переходе из высокоспинового (HS) состояния в низкоспиновое (LS) с возрастанием энергии кристаллического поля Δ . Стрелками показано направление спина.

ионов Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии. Теоретические оценки в гейзенберговском приближении с учётом зависимости интеграла обменного взаимодействия от давления также дают близкое значение T_m в НР-фазе [20].

3.2. Необратимый магнитный переход в кристалле железо-иттриевого граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Другой интересный пример эффекта магнитного коллапса при высоком давлении наблюдался в кристалле $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [26]. Иттриевый феррит $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с кристаллической структурой граната — хорошо известный материал, обладающий интересными магнитными и

резонансными свойствами, которые определили его широкое применение в радио- и микроэлектронике [27, 28]. В этом кристалле ионы железа Fe^{3+} занимают октаэдрические (а) и тетраэдрические (d) кислородные позиции и между ними существует сильное косвенное обменное взаимодействие через кислород, которое приводит к антипараллельному выстраиванию магнитных моментов ионов Fe^{3+} в а- и d-узлах с температурой Нееля T_N около 555 К.

При $T < T_N$ трансмиссионный мёсбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ является расщеплённым магнитным сверхтонким взаимодействием и

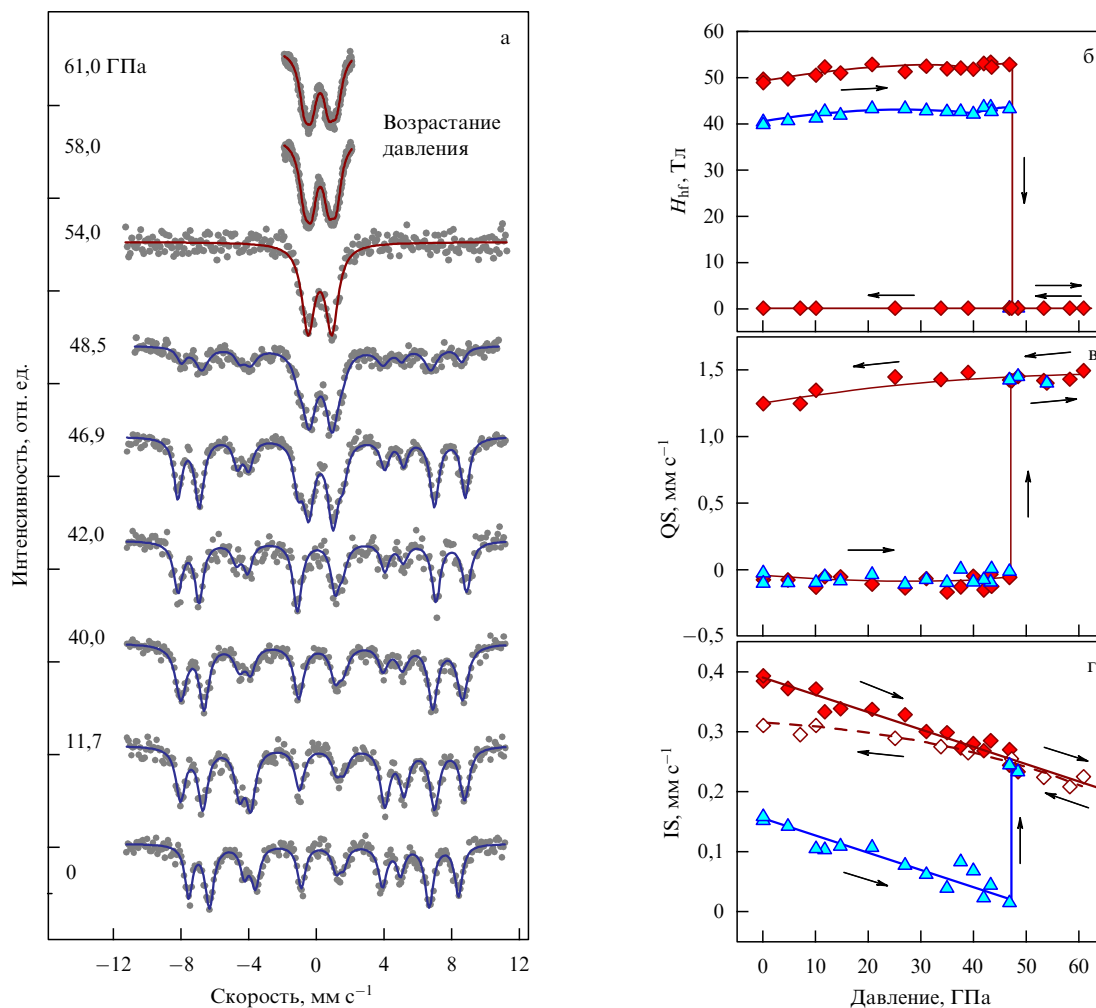


Рис. 6. Эволюция мёссбауэровских спектров поглощения в гранате $Y_3Fe_5O_{12}$ с возрастанием давления (а) и зависимости магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe (б), квадрупольного расщепления QS (в) и изомерного сдвига IS (относительно α -Fe) (г) от давления в гранате $Y_3Fe_5O_{12}$ при комнатной температуре. При $P > 48$ ГПа магнитное расщепление коллапсирует в квадрупольный дублет (а), указывая на переход в немагнитное состояние. Стрелки указывают режимы повышения и снижения давления в эксперименте. Треугольники соответствуют ионам железа в тетраэдрических узлах, ромбы — в октаэдрических узлах, полые ромбы на рис. г соответствуют режиму снижения давления.

состоит из двух серий линий от ионов железа в а- и d-подрешётках (рис. 6а). Отношение интенсивностей линий каждой серии приблизительно равно отношению 2 : 3 заселённости а- и d-узлов ионами железа, в соответствии с распределением ионов железа по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам $[Fe_2]_{oct} (Fe_3)_{tet} O_{12}$ [29, 30].

В работе [26] изучены мёссбауэровские спектры моно- и поликристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ при воздействии высоких давлений (до 70 ГПа) в камерах с алмазными наковальнями при комнатной температуре. С повышением давления шестилинейные спектры от а- и d-подрешёток, расщеплённые магнитным взаимодействием, коллапсируют в квадрупольный дублет при давлении около $P_c \approx 50$ ГПа (рис. 6а). Это указывает на исчезновение магнитного момента ионов железа одновременно в обеих подрешётках и демонстрирует переход кристалла из ферромагнитного состояния в немагнитное состояние (магнитный коллапс). При этом переход магнитные поля H_{hf} на ядрах железа уменьшаются до нуля как в октаэдрической, так и в тетраэдрической подрешётках граната (рис. 6б). Обнаружено, что в режиме снижения давления при переходе через критическую точку P_c

магнитное сверхтонкое расщепление спектров не восстанавливается и гранат остаётся немагнитным при уменьшении давления вплоть до нуля. Таким образом, магнитный переход является необратимым (рис. 6б).

В критической области давлений одновременно с магнитным переходом резко изменяются значения квадрупольного расщепления QS и изомерного сдвига IS , указывая на изменение электронной структуры ионов железа (рис. 6в, г). При $P > P_c$ величина QS резко возрастает в обеих подрешётках и её среднее значение достигает $\approx 1,5$ мм с⁻¹ (рис. 6в), что является признаком электронного перехода со спиновым кроссовером $HS \rightarrow LS$ в ионах Fe^{3+} [26], аналогично тому, как это наблюдалось в борате железа $FeBO_3$ [16, 21]. Однако магнитный и электронный переходы в гранате $Y_3Fe_5O_{12}$ в отличие от аналогичных переходов в борате являются необратимыми.

При $P > 50$ ГПа в немагнитной фазе высокого давления спектр граната целиком состоит из одного дублета с сильно уширенными линиями и а- и d-подрешётки более не различаются. Уширенные линии мёссбауэровского дублета похожи на те, которые наблюдаются в аморф-

ной фазе граната (см. подробнее в [26]). Как будет показано в разделе 4.5, рентгено-дифракционные исследования при высоком давлении обнаружили, что при $P \sim 50$ ГПа кристаллическая структура $Y_3Fe_5O_{12}$ трансформируется в аморфноподобное состояние, которое сохраняется и при последующем уменьшении давления до нормального. Структурные превращения и оптические свойства граната $Y_3Fe_5O_{12}$ при высоком давлении рассмотрены в разделах 4.5 и 5.4.

3.3. Магнитные переходы в гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, редкоземельных ортоферритах $R\text{FeO}_3$ и магнетите Fe_3O_4

Эффект магнитного коллапса при высоком давлении также наблюдался в кристаллах гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [31–33] (ромбоэдрическая структура корунда), в редкоземельных ортоферритах $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}$) [34, 35] и косвенно в $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Nd}, \text{Lu}, \text{Y}$) [32] (ромбически искажённая структура перовскита). Гематит и ортоферриты обладают высокими точками Нееля, и при комнатной температуре в мёссбауэровских трансмиссионных и синхротронных спектрах хорошо видна магнитная сверхтонкая структура. На рисунке 7а показана эволюция при различных давлениях спектров гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных в синхротронном мёссбауэровском эксперименте [31, 32]. При давлениях, превышающих 50 ГПа, магнитная сверхтонкая структура спектров коллапсирует в немагнитное состояние и магнитное поле на ядрах железа падает до нуля (рис. 7б). При снятии давления первоначальное магнитное состояние этого кристалла восстанавливается.

Похожая картина наблюдалась в ортоферритах лантана LaFeO_3 [34] и празеодима PrFeO_3 [35]. Однако магнитный коллапс здесь происходит при меньших давлениях, около 40 ГПа. Обнаруженные магнитные переходы в этих кристаллах также ассоциируются со спиновым HS–LS-переходом в ионах железа Fe^{3+} . Низкотемпературные мёссбауэровские спектры кристалла LaFeO_3 в LS-фазе высокого давления обнаруживают магнитное расщепление [34]. Это свидетельствует о возможности магнитного упорядочения ионов Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии, аналогично тому, как это наблюдалось в борате железа FeBO_3 (см. раздел 3.1), или может быть обусловлено эффектом медленной спиновой релаксации вследствие магнитных корреляций в системе низкоспиновых ионов Fe^{3+} [34].

Магнетит Fe_3O_4 . При нормальном давлении и комнатной температуре магнетит имеет кубическую структуру типа обращённой шпинели, в которой ионы железа расположены в окта- и тетраэдрических кислородных узлах ($\text{Fe}^{3+}_{\text{тет}}$ [$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}$] $_{\text{окт}}$ O_4). Важным свойством магнетита является появление электронного обмена между ионами двух- и трёхвалентного железа в октаэдрических узлах при температурах, превышающих точку Вервея $T_V = 123$ К, что приводит к металлической проводимости.

Структурные и магнитные свойства магнетита при высоких давлениях исследовались в работах [36, 37]. В результате анализа мёссбауэровских спектров обнаружено, что при давлениях $P > 25$ ГПа возникает новая фаза, которая является немагнитной при комнатной температуре. В отличие от исходной фазы, обладающей кубической структурой, новая фаза имеет моноклинную структуру, в которой кислородные октаэдры и тетраэдры

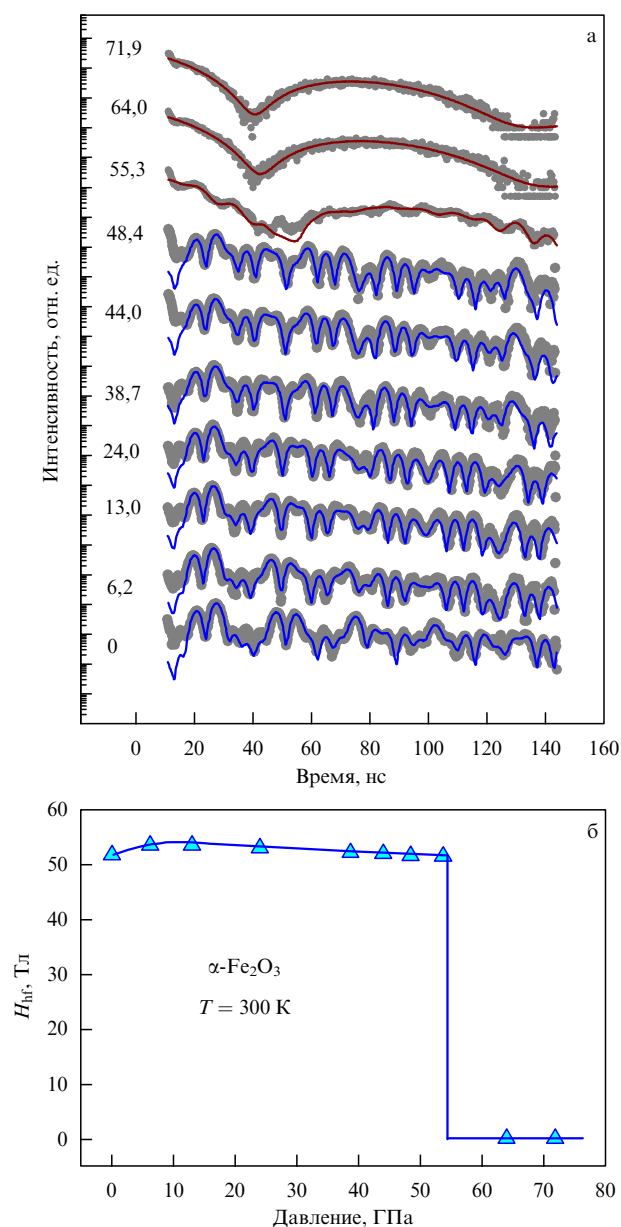


Рис. 7. Синхротронные мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для разных давлений при комнатной температуре (а) и зависимость от давления магнитного поля на ядрах железа, полученная из этих спектров (б). Исчезновение высокочастотных квантовых биений магнитной природы при $P > 50$ ГПа указывает на переход в немагнитное состояние.

значительно искажены. Электронный обмен между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрических узлах, характерный для исходной фазы при $T > T_V$, также имеет место и в фазе высокого давления [37]. При исследовании проводимости [38] установлено, что с возрастанием давления от нормального до 12,5 ГПа точка Вервея линейно уменьшается от 122 К до 83 К. При $P < 16$ ГПа в области температур $30 \text{ К} < T < T_V$ температурная зависимость проводимости σ подчиняется моттовскому закону ($\sigma \sim T^{1/4}$).

Методом рентгеновского магнитно-циркулярного дихроизма в магнетите в области давлений 12–16 ГПа обнаружен магнитный переход, не зависящий от температуры в диапазоне 40–300 К [39]. Этот переход авторы

[39] объясняют спиновым переходом ионов Fe^{2+} в октаэдрических узлах из высокоспинового ($S = 2$) состояния в состояние с промежуточным спином ($S = 1$), что коррелирует со структурным переходом и аномалиями проводимости в этой области давлений [40–42].

3.4. Спиновые переходы в мультиферроике BiFeO_3 по данным NFS и XES.

Физическая основа методики XES

Дополнительное доказательство спинового перехода при высоких давлениях недавно получено при исследовании мультиферроика BiFeO_3 [43]. Кристалл BiFeO_3 является сегнето-антиферромагнетиком, и в нём наблюдается сравнительно большое магнитоэлектрическое взаимодействие [44, 45]. Среди известных мультиферроиков BiFeO_3 имеет рекордно высокие значения температуры Нееля ($T_N = 643$ К) и сегнетоэлектрической температуры Кюри ($T_C = 1083$ К) [46, 47], представляя тем самым большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В перовскито-подобной кристаллической структуре BiFeO_3 (пространственная группа $R3c$) ионы Fe^{3+} расположены в искажённых кислородных октаэдрах. Антиферромагнитный порядок в BiFeO_3 неоднороден и представлен сложной пространственно модулированной спиновой структурой циклоидного типа, период модуляции которой несоизмерим с периодом кристаллической решётки [48–51]. Недавно обнаружено [52], что в диэлектрических плёнках BiFeO_3 доменные стенки являются электропроводящими. Это открывает новые возможности для практических применений данного материала.

Наши исследования спектров NFS в этом кристалле при высоком давлении обнаружили коллапс магнитных моментов железа в области давлений 45–55 ГПа при

комнатной температуре [43, 53] (рис. 8а). Для непосредственного исследования спиновых состояний ионов железа была использована синхротронная рентгеновская Fe-K_β -эмиссионная спектроскопия высокого разрешения (High Resolution X-ray Emission Spectroscopy — XES) [43, 54].

Методика XES является уникальным инструментом для исследования магнитных переходов в соединениях переходных элементов и, в частности, даёт прямую информацию о локальных магнитных свойствах атомов железа [55–58]. Спиновые состояния железа могут отслеживаться рентгеновскими спектрами высокого разрешения при измерении эмиссионной линии Fe-K_β . Эмиссионный спектр Fe в высокоспиновом состоянии характеризуется главным пиком с энергией 7058 эВ (обычно обозначаемым как $\text{K}_{\beta_{1,3}}$) и спутным пиком ($\text{K}_{\beta'}$), отстоящим от главного ниже по шкале энергий примерно на 12 эВ. Исчезновение спутного пика указывает на переход в низкоспиновое состояние с коллапсом магнитного 3d-момента железа.

Физическая основа методики XES состоит в следующем. Рентгеновские эмиссионные K_β -линии образуются при $3p \rightarrow 1s$ -распаде. В начале этого процесса электронная K-оболочка поглощает рентгеновский фотон и испускает из атома электрон (процесс K-края поглощения), оставляя дырку во внутренней K-оболочке. Для того чтобы восстановилось основное состояние системы, происходят процессы перезаселения внутренних оболочек с излучением энергии. Одним из таких процессов является K_β -флюоресценция, возникающая вследствие перескока 3p-электрона на K-оболочку, что приводит к образованию дырки в 3p-оболочке. В переходных металлах эта внутренняя 3p-дырка испытывает сильное обменное взаимодействие с частично заполненной 3d-оболоч-

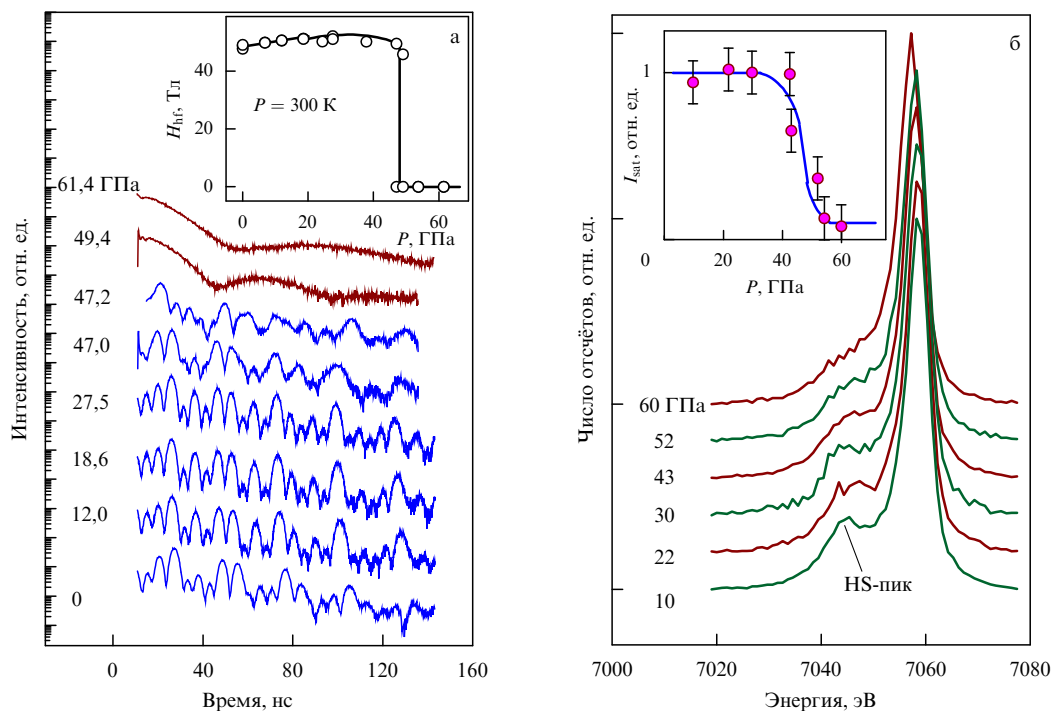


Рис. 8. Эволюция спектров NFS (а) и рентгеновских эмиссионных Fe-K_β -спектров (б) в кристалле BiFeO_3 с увеличением давления при комнатной температуре. На вставках показаны зависимости от давления магнитного сверхтонкого поля H_{Hf} на ядре ^{57}Fe (а) и параметра I_{sat} (б), представляющего собой относительное содержание высокоспиновой фазы в области спинового HS–LS-кроссовера.

кой и форма K_{β} -линии испускания определяется характером этого взаимодействия.

В отсутствие магнитного момента в 3d-оболочке (низкоспиновые состояния с чётным числом электронов в d-оболочке — $3d^{2n}$, $n = 0, 1, \dots, 5$) эмиссионный K_{β} -спектр представлен одиночной $K_{\beta_{1,3}}$ -линией (для атомов Fe энергия этой линии составляет около 7058 эВ), сложная форма которой может быть аппроксимирована функцией Фойгта (Voigt) [59]. В этом случае два финальных состояния эмиссионной K_{β} -линии ($3p^{11} 3d$) вырождены из-за отсутствия магнитного 3d-момента. При наличии нескомпенсированного спина в 3d-оболочке обменные взаимодействия приводят к спиновой поляризации 3p-оболочки и возникают состояния с параллельным ($3p^{\uparrow} 3d^{\uparrow}$) или антипараллельным ($3p^{\downarrow} 3d^{\downarrow}$) выстраиванием спинов. При этом вырождение по спину снимается и эмиссионный спектр расщепляется на два главных компонента: основной пик $K_{\beta_{1,3}}$, который немного (приблизительно на 1 эВ) сдвигается в сторону больших энергий по отношению к пику при нулевом магнитном моменте 3d-оболочки, и сателлитный малоинтенсивный пик $K_{\beta'}$, который сдвигается в сторону меньших энергий примерно на 12 эВ.

В упрощённой модели атомных мультиплетов энергетическое расстояние между двумя пиками пропорционально произведению обменного интеграла J на $2S + 1$, где S — полный спин 3d-оболочки, а отношение интенсивностей этих пиков даётся соотношением $S/(S + 1)$ [60, 61]. Сила p–d-обменного взаимодействия зависит от локального 3d-магнитного момента, и интенсивность сателлитного пика находится в прямой зависимости от полного спина S 3d-оболочки [62]. Таким образом, форма эмиссионной линии позволяет определить магнитное спиновое состояние 3d-оболочки, причём вне зависимости от того, находится ли материал в магнитоупорядоченном или парамагнитном состоянии. Достаточно высокая чувствительность методики XES к локальному спиновому магнитному моменту была установлена в целом ряде экспериментов для соединений переходных элементов [63–65], и эта методика была применена для исследования HS–LS-переходов, индуцированных давлением, в геофизических процессах [59, 66, 67].

Результаты исследования спектров XES мультиферроика BiFeO_3 при воздействии высоких давлений представлены на рис. 8б. Измерения проводились при комнатной температуре в камере высокого давления с гелиевой средой, обеспечивающей гидростатические условия сжатия [43]. В интервале давлений $0 < P < 40$ ГПа интенсивность сателлитного $K_{\beta'}$ -пика меняется слабо. Однако с увеличением давления в области 43–53 ГПа эта интенсивность быстро уменьшается до минимального значения, указывая на изменение 3d-спина ионов железа, а затем остаётся постоянной при повышении давления вплоть до 60 ГПа (рис. 8б). Резкое падение интенсивности сателлитного пика в критической области давлений P_c демонстрирует переход ионов железа из высокоспинового ($S = 5/2$) состояния в низкоспиновое ($S = 1/2$). На вставке рис. 8б показано поведение параметра $I_{\text{sat}}(P)$ (нормированное значение интенсивности сателлитного пика), представляющего собой относительное содержание высокоспиновой фазы в образце. В области $0 < P < 43$ ГПа I_{sat} имеет практически постоянное значение, а при $P \gtrsim 43$ ГПа начинает резко убывать, вплоть

до $I_{\text{sat}} = 0$ при $P \approx 53$ ГПа, указывая на полный переход в низкоспиновое состояние. Поскольку LS-состояние ионов Fe^{3+} ($S = 1/2$) не является диамагнитным, то интенсивность сателлитного пика при переходе не уменьшается до нуля (как это может быть, например, в случае LS-состояния двухвалентного железа $3d^6$, спин $S = 0$). Поведение главного пика $K_{\beta_{1,3}}$ в спектрах XES также подтверждает эффект спинового перехода. В критической области давлений положение главного пика сдвигается приблизительно на 1 эВ в сторону низких энергий, что также характерно для HS–LS-перехода [66].

Установлено [43], что при комнатной температуре спиновый переход в BiFeO_3 не является скачкообразным, а имеет ширину около 10 ГПа. Такое значительное уширение интервала перехода не может быть объяснено наличием градиента давления, поскольку гелий как среда, передающая давление в XES-эксперименте, является очень "мягким" и неоднородность давления в алмазной камере не превышала 0,2 ГПа. Причины этого эффекта обсуждаются в разделе 3.7.

3.5. Спиновый HS–LS-кроссовер в парамагнитной фазе. Кристалл $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Источники электрического квадрупольного взаимодействия

Особый интерес представляет индуцированный высоким давлением эффект спинового кроссовера в парамагнитном состоянии кристалла, где нет параметра магнитного порядка, который бы различал HS- и LS-фазы, и магнитные свойства материала при спиновом переходе не изменяются. Для экспериментального исследования этого эффекта методиками NFS и XES были выбраны кристаллы железогadolитового бората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [68] и магнезиовюстита $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ [69], точки Нееля которых значительно ниже комнатной температуры.

Кристалл $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ относится к семейству редкоземельных боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (R — редкоземельный элемент, M — Al, Ga, Fe, Sc), которые привлекли большое внимание исследователей в связи с обнаружением в них нелинейных оптических, лазерных и магнитных свойств [70–74]. При комнатной температуре $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ обладает тригональной симметрией с пространственной группой $R32 (D_{3h}^7)$ [70], а при $T \approx 156$ К в этом соединении происходит структурный переход [75]. В структуре $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ионы железа Fe^{3+} находятся внутри кислородных октаэдров FeO_6 , которые образуют винтовые одномерные, слабо связанные между собой цепочки, вытянутые вдоль оси c [70]. Установлено, что $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является скомпенсированным антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 38$ К, а при температуре около 10 К в кристалле происходит спин-переориентационный переход (спин-флип) [76–81]. При низких температурах в этом кристалле наблюдался также магнитоэлектрический эффект, что позволяет отнести $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ к разряду мультиферроиков [76, 77]. Недавно обнаружено [82], что при $T < T_N$ становятся магнитно упорядоченными, помимо ионов железа, ионы Gd^{3+} и это значительно влияет на анизотропные свойства кристалла [81, 83, 84]. В работе [81] показано, что конкуренция двух вкладов в магнитную анизотропию от Fe^{3+} - и Gd^{3+} -подрешёток приводит к образованию скошенной (tilted) антиферромагнитной структуры.

При высоких давлениях спиновые состояния в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ изучались синхротронными мето-

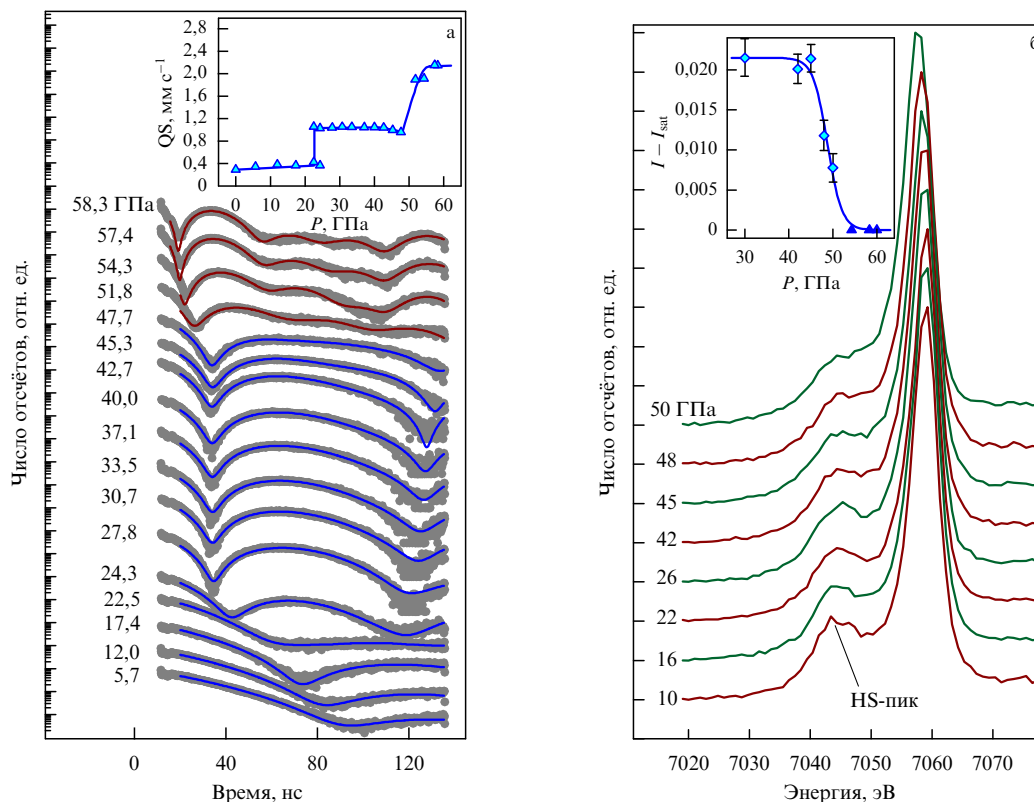


Рис. 9. Эволюция спектров NFS (а) и рентгеновских эмиссионных Fe-K β -спектров (б) в парамагнитной фазе кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ с возрастанием давления при комнатной температуре. На вставках показаны зависимости от давления параметра квадрупольного взаимодействия QS (а) и параметра $I - I_{sat}$, представляющего собой относительное содержание HS-фазы в области спинового HS – LS-кроссовера (б).

дами NFS и XES [33, 68, 85]. В качестве среды, передающей давление, в XES-экспериментах использовался гелий как наиболее гидростатичная среда, а в NFS-экспериментах — аргон. Как и ожидалось, при комнатной температуре в спектрах NFS не обнаруживается квантовых биений магнитной природы, однако хорошо видны биения, характерные для электрического квадрупольного взаимодействия (рис. 9а). Установлено, что в диапазоне давлений 0–60 ГПа существуют три области, в которых кристалл $GdFe_3(BO_3)_4$ находится в различных фазовых состояниях. Эти области разделены двумя фазовыми переходами, первый из которых происходит при давлении около 26 ГПа, а второй — в области ≈ 45 –53 ГПа.

На вставке рис. 9а показана зависимость параметра квадрупольного взаимодействия QS от давления, полученная из спектров NFS. В LP-фазе низкого давления, при $0 < P < 26$ ГПа, QS является довольно малым и слабо возрастает с увеличением давления. Это согласуется с почти кубическим кислородным окружением иона железа в $GdFe_3(BO_3)_4$. При $P \approx 26$ ГПа происходит резкий скачок QS до величины $\approx 1,0$ мм с⁻¹. Этот эффект связан со структурным фазовым переходом, который наблюдался в рентгено-дифракционных измерениях в той же области давлений [86]. При этом переходе обнаружен коллапс объема элементарной ячейки — уменьшение его примерно на 9%. Значительное увеличение параметра QS возникает за счёт решёточного вклада, связанного с искажениями кристаллической решётки, что указывает на возникающие при этом переходе искажения кислородных октаэдров в окружении ионов Fe^{3+} .

В промежуточной фазе, в области давлений $25 < P < 45$ ГПа, величина QS остаётся постоянной, а при $P > 45$ ГПа начинается второй переход и новое возрастание QS (рис. 9а). Этот переход растягивается примерно на 8 ГПа. В конце этого перехода в фазе высокого давления QS достигает очень большой величины, $\approx 2,2$ мм с⁻¹, что указывает на изменение электронной структуры ионов железа. В работе [86] показано, что значительное возрастание градиента электрического поля на ядре железа происходит из-за появления большого электронного вклада в QS вследствие нарушения сферической симметрии электронной оболочки Fe^{3+} при переходе ионов Fe^{3+} из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Таким образом, второй переход связан со спиновым HS $\rightarrow$ LS-кроссовером.

Для того чтобы пояснить этот эффект рассмотрим источники электрического квадрупольного взаимодействия. В общем случае градиент электрического поля q в месте расположения ядра ^{57}Fe состоит из суммы двух основных вкладов — решёточного q_{lat} (от кристаллического поля окружающих ионов) и электронного q_{el} (от несферического распределения заряда собственной электронной оболочки иона железа) [87, 88]. Ионы Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии $3d^5$ ($S = 5/2$) имеют сферически симметричную электронную оболочку $t_{2g}^3 e_g^2$ (их основное состояние — орбитальный синглет $^6A_{1g}$). Если локальная симметрия окружения иона Fe^{3+} ниже кубической, то измеряемый параметр QS обусловлен только решёточным вкладом q_{lat} , при этом вклад $q_{el} = 0$. В низкоспиновом, $S = 1/2$, состоянии ($^2T_{2g}$) иона Fe^{3+} 3d-оболочка имеет конфигурацию $t_{2g}^5 e_g^0$ и

образует три подуровня t_{2g} , из которых только два заселены четырьмя электронами, спаренными по спину. Пятый, неспаренный, электрон может создавать большой градиент электрического поля на ядре через вклад q_{el} .

Именно такой эффект и наблюдается в кристалле $GdFe_3(BO_3)_4$ при $P > 55$ ГПа. Из рентгено-дифракционных данных [86] следует, что параметры кристаллической решётки и объём элементарной ячейки кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ в области давлений спинового кроссовера 45–53 ГПа не проявляют выраженных аномалий. Это является дополнительным доказательством того, что резкое увеличение параметра квадрупольного расщепления QS в этой области не связано с изменением кристаллической структуры, а обусловлено электронным переходом. Измерение NFS-спектров в режиме снижения давления показало, что эффект спинового кроссовера в $GdFe_3(BO_3)_4$ является обратимым, т.е. при давлениях, меньших критического, HS-состояние восстанавливается.

Нами также были проведены исследования спектров NFS при фиксированном давлении 17 ГПа в области низких температур (от 12 К до 50 К), где при нормальном давлении кристалл $GdFe_3(BO_3)_4$ переходит из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Установлено, что высокочастотные квантовые биения магнитной природы исчезают при температуре около 40 К, которая близка к значению T_N при нормальном давлении. Этот важный результат указывает на то, что в кристалле $GdFe_3(BO_3)_4$ температура Нееля не зависит от давления (по крайней мере, до $P = 17$ ГПа), в отличие от T_N в борате $FeBO_3$, которая сильно возрастает при увеличении давления [16].

Исследование XES-спектров в монокристалле $GdFe_3(BO_3)_4$ при высоком давлении подтвердило наличие эффекта спинового HS–LS-кроссовера в области давлений 45–53 ГПа [68]. Эволюция эмиссионных рентгеновских Fe-K β -спектров XES с увеличением давления показана на рис. 9б. Эффект уменьшения спина при высоком давлении в $GdFe_3(BO_3)_4$ хорошо виден по снижению интенсивности спутного пика с увеличением давления (см. вставку на рис. 9б). Анализ спектров показывает, что при $P > 53$ ГПа происходит полный переход ионов Fe^{3+} в низкоспиновое состояние. Однако на заключительной стадии HS–LS-перехода спутный пик полностью не исчезает, так как LS-состояние ионов Fe^{3+} не является диамагнитным, а имеет спин $S = 1/2$.

В XES-эксперименте также установлено, что спиновый переход не является скачкообразным, а имеет ширину около 8 ГПа (см. вставки на рис. 9а, б). В этом эксперименте в качестве среды, передающей давление, использовался гелий, а градиент давления в алмазной камере не превышал 0,5 ГПа. Аналогичная растянутость спинового перехода по давлению наблюдалась для кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ и в NFS-эксперименте. Причины этого эффекта обсуждаются в разделе 3.7.

Выше в этом разделе и разделах 3.1–3.4 было показано, что явление спинового HS–LS-перехода при воздействии высоких давлений наблюдалось в ряде магнитных диэлектриков, таких как $FeBO_3$, $BiFeO_3$, $(La, Pr)FeO_3$, Fe_2O_3 и $Y_3Fe_5O_{12}$. Во всех этих случаях ионы железа находятся в трёхвалентном состоянии Fe^{3+} и спиновый кроссовер проявляется в коллапсе локального магнитного момента железа и переходе антиферромагнетика в

парамагнитное состояние. Вышеописанные синхротронные эксперименты на кристалле $GdFe_3(BO_3)_4$ показывают, что эффект спинового HS–LS-кроссовера может быть зафиксирован и в парамагнитной фазе кристалла, где нет параметра порядка (намагниченности), различающего HS- и LS-состояния. С точки зрения классических представлений такой переход нельзя считать магнитным фазовым переходом (см. [68]).

3.6. Спиновый HS–LS-кроссовер

в магнезиевюстите (Mg, Fe)O.

Решёточный и электронный вклады в параметр квадрупольного взаимодействия и их зависимость от давления

Ещё один пример наблюдения спинового перехода, индуцированного высоким давлением в парамагнитной фазе, предоставляют кристаллы $(Mg, Fe)O$ [62, 69, 89–93]. Магнезиевюстит $(Mg, Fe)O$ имеет кубическую структуру каменной соли и является одним из основных минералов в составе нижней мантии Земли [94–96]. Поэтому изучение его свойств при воздействии высоких давлений не только имеет большое значение с точки зрения фундаментальной физики сильнокоррелированных электронных систем, но и является чрезвычайно важным для геофизики [97, 98]. Особенность этого материала состоит в том, что ионы железа в нём находятся в двухвалентном состоянии Fe^{2+} ($3d^6$), поэтому при спиновом HS–LS-переходе кристалл становится диамагнетиком.

При высоких давлениях спиновые состояния в кристаллах $(Mg, Fe)O$ с различной концентрацией железа изучались с помощью синхротронных методов NFS [69, 89, 90] и XES [62, 91, 92], а также с использованием трансмиссионной мёссбауэровской спектроскопии [93]. На рисунке 10а показана эволюция NFS-спектров для образца $(Mg_{0.75}Fe_{0.25})O$ с возрастанием давления [69]. При комнатной температуре этот кристалл находится в парамагнитном состоянии, и поэтому высокочастотные биения магнитной природы в спектрах отсутствуют. Однако при давлениях $P < 60$ ГПа в NFS-спектрах наблюдаются квантовые биения, связанные с электрическим квадрупольным взаимодействием. При $P > 62$ ГПа эти биения исчезают и временной распад ядерного возбуждения представлен прямой линией (рис. 10б), что указывает на обращение в нуль параметра QS. Это связано с перестройкой электронной структуры и переходом ионов железа Fe^{2+} из высокоспинового состояния в низкоспиновое [69].

Для объяснения этого эффекта рассмотрим подробнее зависимость параметра QS от кристаллической и электронной структуры в случае ионов Fe^{2+} . Параметр квадрупольного расщепления QS обусловлен взаимодействием градиента электрического поля E , $q = \text{grad } E$, с квадрупольным моментом ядра Q . Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия имеет вид [87]

$$H = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] + \frac{\eta}{2} (I_+^2 - I_-^2), \quad (1)$$

здесь e — заряд электрона, I — оператор спина ядра, $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, η — параметр асимметрии, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, где V — потенциал электрического поля, $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, $V_{xx} = \partial^2 V / \partial x^2$, $V_{yy} = \partial^2 V / \partial y^2$, $V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2$. Собственные значения оператора энергии QS

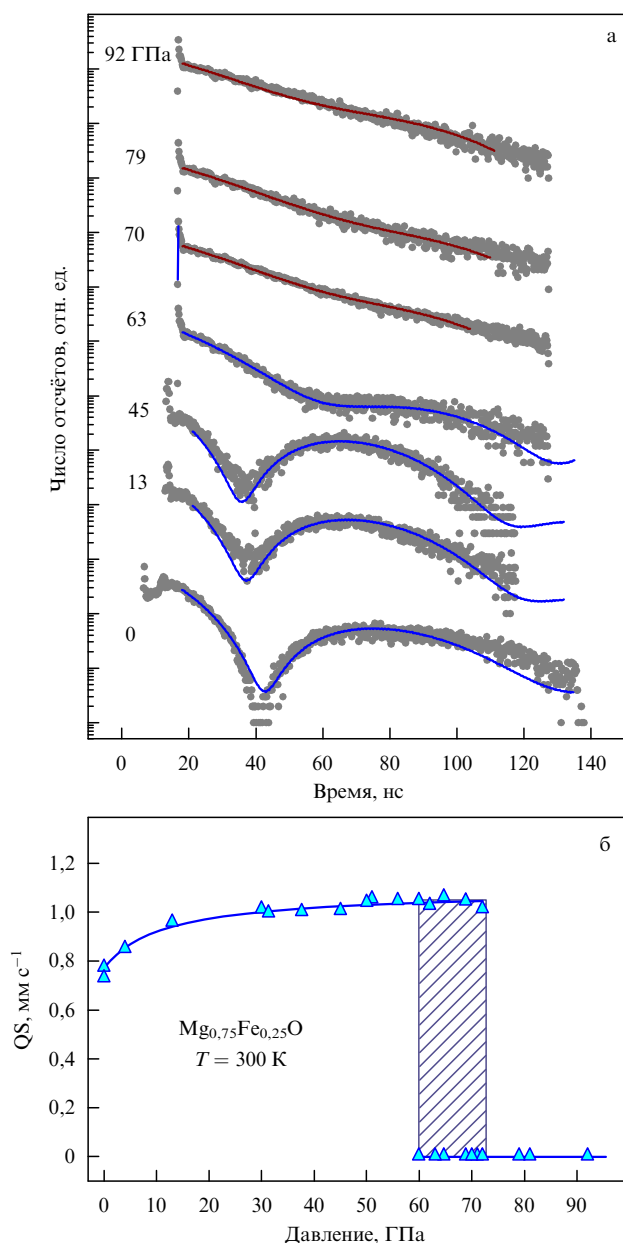


Рис. 10. Эволюция NFS-спектров в магнезиовюстите ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) O с возрастанием давления при комнатной температуре (а) и полученная из этих спектров зависимость параметра квадрупольного взаимодействия QS от давления (б). Падение QS до нуля указывает на спиновый переход ($S = 2$) $\rightarrow$ ($S = 0$). Заштрихована область, в которой HS- и LS-состояния сосуществуют.

выражаются в виде

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)^{1/2}. \quad (2)$$

В разделе 3.5 отмечалось, что в общем случае градиент электрического поля (ГЭП) q в месте расположения ядра ^{57}Fe представляет собой сумму двух основных вкладов — решёточного q_{lat} и электронного q_{el} [99]. Для чисто кубической симметрии $q_{\text{lat}} = 0$.

Экспериментально установлено [69], что в магнезиовюстите состава ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) при нормальном давлении ионы Fe^{2+} находятся в парамагнитном высокоспиновом ($S = 2$) состоянии и QS составляет $\approx 0,7 \text{ мм с}^{-1}$.

Если учесть, что в кубическом ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) решёточный вклад q_{lat} в QS пренебрежимо мал, то, следовательно, наблюдаемое квадрупольное расщепление связано с электронным вкладом q_{el} .

Причина этого состоит в следующем. В магнезиовюстите (Fe,MgO) ионы двухвалентного железа Fe^{2+} с конфигурацией $3d^6$ занимают позиции в искажённых кислородных октаэдрах. В кубическом кристаллическом поле с кубической симметрией O_h терм $3d^6$ расщепляется на верхний орбитальный дублет 5E и нижний орбитальный триплет 5T_2 , которые разделены энергетической щелью, равной величине энергии кристаллического поля $10Dq$. Возможными электронными состояниями являются высокоспиновое $^5T_2 (t_{2g}^4 e_g^2)$ и низкоспиновое $^1A_1 (t_{2g}^6 e_g^0)$ синглетные состояния. В идеальном кубическом окружении 5E (дублет) и 5T_2 (триплет) вырождены. В высокоспиновом состоянии ($t_{2g}^4 e_g^2$) два электрона заселяют две орбитали на верхнем e_g -подуровне и четыре электрона равномерно распределяются на трёх орбиталях нижнего t_{2g} -подуровня. При этом оба вклада, q_{lat} и q_{el} , должны быть равны нулю и квадрупольное расщепление отсутствует [88]. Именно такое состояние реализуется в стехиометрическом вюстите FeO [100]. Однако орбитально вырожденные состояния не стабильны, и в магнезиовюстите (Fe,MgO) кислородные октаэдры могут быть слегка либо сжаты, либо растянуты вследствие ян-теллеровских искажений, что приводит к снятию вырождения этих подуровней [99, 101]. Тогда верхний e_g -подуровень расщепляется на две орбитали, $|x^2 - y^2\rangle$ и $|z^2\rangle$, а нижний, t_{2g} , — на три орбитали, $|xy\rangle$, $|xz\rangle$ и $|yz\rangle$. Неравномерная заселённость четырьмя электронами трёх орбиталей на t_{2g} -подуровне и приводит к значительному градиенту электрического поля за счёт вклада q_{el} . Это и наблюдается в эксперименте для высокоспинового состояния ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$).

Переходы между HS- и LS-состояниями возможны, когда энергия расщепления подуровней в кристаллическом поле станет сравнимой с хундовской энергией внутриатомного обменного взаимодействия. Как следует из анализа спектров NFS, с возрастанием давления в области $P < 62 \text{ ГПа}$ квадрупольное расщепление в ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) увеличивается приблизительно от $0,7 \text{ мм с}^{-1}$ до $\sim 1,1 \text{ мм с}^{-1}$ (рис. 10б), что, по-видимому, связано с увеличением искажений кристаллической решётки и возрастанием ГЭП на ядре ионов железа за счёт решёточного вклада q_{lat} . Обращение QS в нуль при $P > 62 \text{ ГПа}$ (рис. 10б) указывает на резкое изменение электронной спиновой структуры и переход ионов железа из HS-состояния в LS-состояние. При переходе в низкоспиновое состояние ($t_{2g}^6 e_g^0$) два электрона с верхнего e_g -уровня переходят на нижние t_{2g} -подуровни. Три подуровня t_{2g} теперь полностью заняты шестью компенсированными по спину электронами (диамагнитное состояние со спином $S = 0$) и электронный вклад q_{el} в ГЭП становится равным нулю. Основное состояние A_1 фазы LS является стабильным.

Наличие спинового HS–LS-кроссовера в магнезиовюстите подтвердили недавние исследования при высоких давлениях рентгеновских эмиссионных Fe-K $_{\beta}$ -спектров XES [91]. Было обнаружено, что при комнатной температуре в области давлений 56–67 ГПа спутанный пик в XES-спектрах (Mg,FeO), ответственный за HS-состояние, полностью исчезает, указывая на переход ионов Fe^{2+} в LS-состояние с нулевым спином.

Таким образом, экспериментально установлено, что при давлении около 62 ГПа в кристаллах магнетиовюсита ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) при комнатной температуре происходит спиновый кроссовер, при котором ионы железа переходят из высокоспинового парамагнитного состояния ($S = 2$) в низкоспиновое диамагнитное состояние ($S = 0$).

В работе [69] установлено, что спиновый HS–LS-переход в кристалле ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) при комнатной температуре происходит не скачком, а занимает интервал давлений около 6 ГПа (рис. 106). Аналогичный эффект наблюдался и в других кристаллах, причём даже при гидростатических условиях эксперимента с использованием гелия в качестве среды, передающей давление. Как обсуждалось в [102], определённая ширина HS–LS-перехода на шкале давлений, найденная в экспериментах при комнатной температуре, связана с термическими флуктуациями между состояниями HS и LS. Подробнее этот вопрос обсуждается в разделе 3.7.

В работе [103] NFS-спектры кристалла ($\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$) исследовались при одновременном воздействии высоких давлений (до 71 ГПа) и высоких температур (до 2000 К) при лазерном нагреве образца в камере с алмазными наковальнями. Такие условия воспроизводят состояние минерала в нижней мантии Земли, и эти исследования очень важны для геофизики минералов. Установлено, что при фиксированном давлении (меньшем давления HS–LS-перехода) параметр QS значительно уменьшается с возрастанием температуры. Зависимость $QS(T)$ описывается бoльцмановским распределением электронов между уровнями e_g и t_{2g} иона Fe^{2+} [104, 105], из которого можно определить энергию расщепления нижних подуровней термина t_{2g} в кристаллическом поле. Показано, что ширина спинового HS–LS-перехода по давлению увеличивается с возрастанием температуры [103].

3.7. Причины размытости электронных HS–LS-переходов по давлению

Экспериментально установлено, что при комнатной температуре индуцированный высоким давлением переход ионов железа из HS-состояния в LS-состояние в кристаллах не носит скачкообразного характера, а растягивается на интервал давлений порядка 6–10 ГПа. Это происходит и в тех случаях, когда спиновый кроссовер сопровождается магнитным коллапсом и когда он осуществляется в парамагнитной фазе кристалла. В переходной области наблюдается сосуществование фаз HS и LS. Как отмечалось в разделах 3.4 и 3.5, эта размытость перехода не может быть связана с негидростатичностью условий эксперимента (градиентами давления на образце), поскольку такой эффект наблюдается и тогда, когда в качестве среды, передающей гидростатическое давление, используются гелий или аргон.

Как было показано в работах [68, 106, 107] причина такого эффекта связана с термическими спиновыми флуктуациями между состояниями HS и LS в переходной области, когда разность между энергиями этих состояний ($\Delta E = E_{1/2} - E_{5/2}$) становится меньше или порядка kT . При давлениях меньших критического P_c для иона Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении энергия $E_{5/2}$ высокоспинового термина 6A_1 ($S = 5/2$) превышает энергию $E_{1/2}$ низкоспинового термина 2T_2

($S = 1/2$). Однако согласно диаграммам Танабе–Сугано [108] с возрастанием давления из-за увеличения параметра кристаллического поля Δ энергия $E_{1/2}$ убывает быстрее, чем $E_{5/2}$, что приводит к пересечению этих уровней при $\Delta = \Delta_c$. При конечных температурах числа заполнения термов со спином S , или вероятности $n_{5/2}$ и $n_{1/2}$ пребывания иона Fe^{3+} в состоянии $S = 5/2$ и $S = 1/2$, могут быть записаны в виде [107]

$$n_S = \frac{\exp(-E_S/kT)}{\exp(-E_{5/2}/kT) + \exp(-E_{1/2}/kT)}. \quad (3)$$

Тогда зависящая от температуры и давления средняя проекция спина определяется выражением [68, 106]

$$\begin{aligned} \langle S^Z \rangle &= \frac{5}{2} n_{5/2}(P, T) + \frac{1}{2} n_{1/2}(P, T) = \\ &= \frac{1}{2} \frac{5 + \exp(-\Delta E/kT)}{1 + \exp(-\Delta E/kT)}, \end{aligned} \quad (4)$$

где зависимость от давления содержится в параметре $\Delta E(P) = E_{1/2} - E_{5/2}$. Таким образом, в этой переходной области при каждом значении давления и температуры с определённой вероятностью наблюдается сосуществование HS- и LS-фаз, что и приводит к размытости перехода.

Размытость спинового кроссовера при конечных температурах указывает на то, что это — не истинный фазовый переход в термодинамическом смысле. Как видно из формулы (4), ширина размытия уменьшается с понижением температуры, что, как будет показано в разделе 6.1, наблюдается экспериментально. При $T = 0$ индуцированный давлением спиновый кроссовер должен иметь ступенчатую форму и можно рассматривать квантовый переход по давлению, при котором спин и объём элементарной ячейки изменяются скачкообразно. Однако вышерассмотренные кристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, у которых $T_N < 300$ К, при $T = 0$ становятся магнитоупорядоченными, появляется параметр магнитного порядка и спиновый кроссовер приводит к магнитному коллапсу, аналогично тому, как это обсуждалось в разделах 3.1–3.4 для кристаллов с $T_N > 300$ К. В связи с этим представляется чрезвычайно интересным и важным для фундаментальной физики и геофизики экспериментально исследовать температурную зависимость ширины HS–LS-перехода в подобных материалах и построить фазовую P – T -диаграмму спиновых состояний.

4. Структурные фазовые переходы при высоких давлениях

Для структурных рентгено-дифракционных исследований при высоких давлениях в камерах с алмазными наковальнями необходимы специализированные рентгеновские установки с мощными источниками рентгеновского излучения. Это связано с малыми размерами образца в камере и необходимостью фокусирования рентгеновского пучка в пятно размером около 5 мкм в определённую область кристалла. Для этой цели в лабораторных установках используются рентгеновские трубки с вращающимся анодом, но чаще такие исследования проводятся на синхротронных источниках. Для регистрации максимально возможного числа рентгеновских рефлексов в таких исследованиях необходима также специальная конструкция камеры с широкой апертурой.

Рентгеновские данные указывают, что в области критических давлений, где наблюдаются магнитные, электронные и спиновые переходы, происходят структурные превращения, но в разных кристаллах они проходят по различным сценариям. Например, в кристаллах FeBO_3 , RFeO_3 в критической области давлений наблюдается скачкообразное уменьшение объёма элементарной ячейки, тогда как в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и BiFeO_3 на зависимости $V(P)$ видна лишь слабовыраженная аномалия. При этом в ряде случаев симметрия кристалла сохраняется, а в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ обнаружен переход в аморфноподобное состояние. Некоторые детали структурных исследований описаны в разделах 4.1–4.6.

4.1. Уравнение состояния и изоструктурный фазовый переход в кристалле FeBO_3

На рисунке 11а показаны рентгеновские спектры кристалла FeBO_3 при некоторых давлениях в области фазового перехода при комнатной температуре. Видно, что при $P > 52$ ГПа появляются новые пики, что указывает на переход в новую кристаллическую фазу. Анализ показал (см. подробнее в [109]), что фаза высокого давления (НР) при $P > 55$ ГПа имеет такой же набор пиков, как и фаза низкого давления (LP) при $P < 52$ ГПа, и их положение соответствует пространственной группе

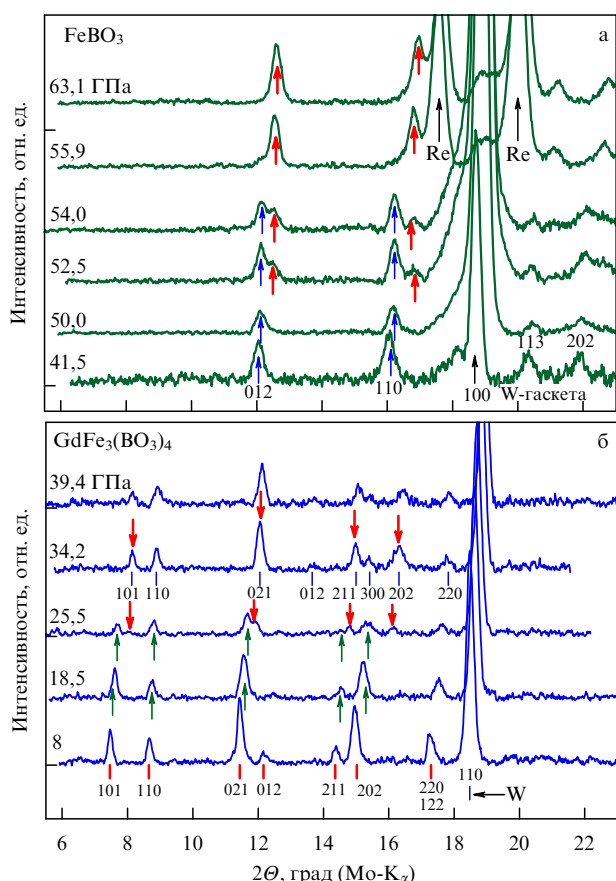


Рис. 11. Рентгеновские спектры при разных давлениях в области структурного перехода в кристаллах боратов FeBO_3 (а) и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б). Жирными (красными в электронной версии) стрелками показано появление пиков новой фазы при структурном переходе в области давлений 53 ГПа в FeBO_3 (а) и 26 ГПа в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б). Указаны также кристаллографические индексы рефлексов. Re (рений) и W (вольфрам) — материалы гаскеты.

$R\bar{3}c$ с параметрами решётки $a = 4,3539$ Å и $c = 12,6642$ Å. Таким образом, при переходе симметрия решётки не изменяется, и, по-видимому, фазовый переход при $P = 53$ ГПа является изоструктурным [109]. Отметим, что изоструктурный фазовый переход в FeBO_3 при давлениях в области 20–60 ГПа с большим гистерезисом был предсказан теоретически [25].

Зависимость объёма элементарной ячейки от давления $V(P)$ показана на рис. 12а. Обнаружено, что относительный объём V/V_0 при структурном переходе уменьшается скачком на 8,6%. Исследование рентгеновских спектров в режиме снижения давления показало, что в пределах ошибки измерения (≈ 3 ГПа) этот переход происходит без гистерезиса (рис. 12а). Установлено, что в LP-фазе зависимость $V(P)$ лучше всего описывается уравнением состояния в форме Бёрча–Мурнагана

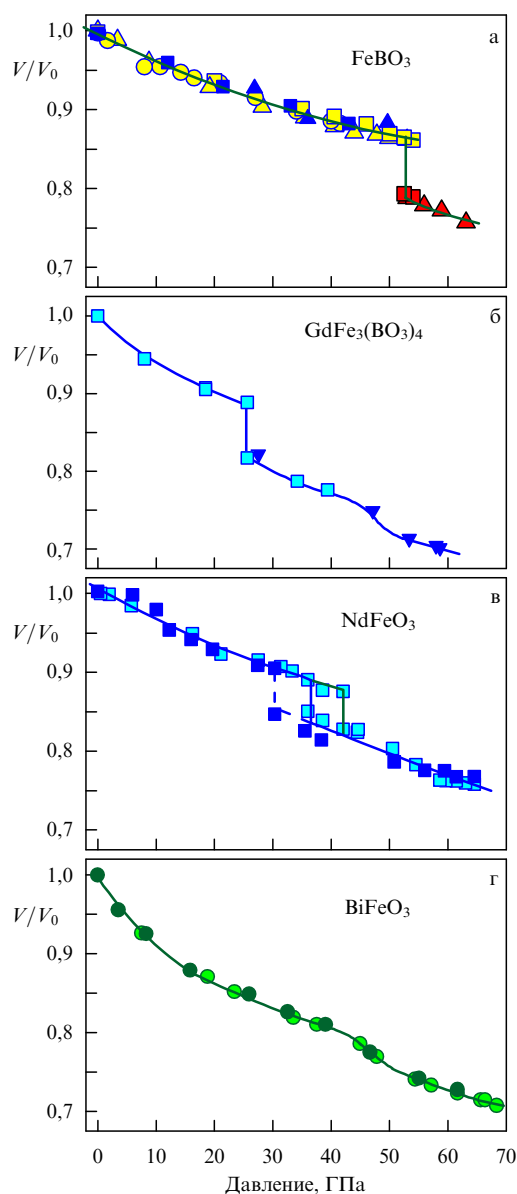


Рис. 12. Зависимость относительного объёма элементарной ячейки от давления в кристаллах FeBO_3 (а), $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б), NdFeO_3 (в) и BiFeO_3 (г). Различные символы соответствуют различным режимам повышения и снижения давления.

(Birch – Murnagan equation of state) [110, 111]:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\}. \quad (5)$$

В этом приближении рассчитаны коэффициент всестороннего сжатия $K = 255 \pm 25$ ГПа и его первая производная по давлению $K' = 5,0 \pm 1,2$ [109].

В работе [109] обращается внимание на то, что разные значения критического давления, найденные в кристалле FeBO_3 для магнитного ($P_c = (46 \pm 2)$ ГПа) и структурного ($P_c = (53 \pm 3)$ ГПа) переходов, находятся за пределами ошибки эксперимента. По-видимому, это связано с вышерассмотренным эффектом термических спиновых флуктуаций, однако требуются дополнительные исследования для выяснения причины этого явления.

4.2. Структурные переходы первого рода в ортоферритах $R\text{FeO}_3$

Редкоземельные ортоферриты $R\text{FeO}_3$ имеют ромбически искажённую структуру перовскита, их пространственная группа — $Pbnm$ [112, 113]. Все ионы Fe^{3+} находятся в кислородных октаэдрах. Отклонение от кубической симметрии перовскита возрастает по мере уменьшения ионного радиуса R^{3+} (химическое сжатие), оно минимально в LaFeO_3 и максимально в LuFeO_3 . С изменением R из-за ромбических искажений ось октаэдров отклоняется от оси c , что приводит к изменению угла θ валентной связи $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ в пределах $157^\circ > \theta > 142^\circ$ при изменении R от La к Lu [113, 114]. В результате сильного отрицательного обменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ образуются две магнитные подрешётки, моменты которых почти антипараллельны. Небольшой угол между моментами подрешёток железа приводит к слабому ферромагнитному моменту [115, 116]. Точка Нееля ($T_N = 740$ К для LaFeO_3) сильно зависит от угла обменной связи θ и уменьшается почти на 120 К в ряду редкоземельных элементов от La к Lu [114, 117]. Моменты R -ионов магнитно упорядочиваются только при низких температурах и при $T > 10$ К не влияют на основные магнитные свойства ортоферритов.

Исследования воздействия высоких давлений на температуру Нееля T_N и магнитные сверхтонкие поля на ядрах в ортоферритах NdFeO_3 и LuFeO_3 [118] позволили выделить радиальный и угловой вклады в обменное $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ -взаимодействие и сверхтонкое взаимодействие и оценить их величину и знак. Установлено, что с увеличением давления до 10 ГПа в гидростатических условиях T_N возрастает по линейному закону с барическими коэффициентами $dT_N/dP = (11,20 \pm 0,12)$ К ГПа⁻¹ для NdFeO_3 и $(8,45 \pm 0,27)$ К ГПа⁻¹ для LuFeO_3 [118]. Рентгеновские исследования на монокристалле LuFeO_3 обнаружили, что с возрастанием давления P все три параметра элементарной ячейки, a , b и c , уменьшаются [119]. При $P > 30$ ГПа параметры b и a становятся сравнимыми по величине, что указывает, по-видимому, на переход в тетрагональную фазу [120].

Рентгено-дифракционные исследования ортоферрита NdFeO_3 были проведены в диапазоне давлений до $P = 65$ ГПа [121]. С возрастанием давления все пики сдвигаются в сторону больших углов и уширяются, а в

области $P \approx 35 - 38$ ГПа ряд пиков исчезает, что указывает на структурный переход. В результате анализа барической зависимости параметров элементарной ячейки обнаружено, что при $P \approx 25$ ГПа параметры a и b становятся сравнимыми по величине. При $P \approx 37$ ГПа происходит структурный фазовый переход, при котором параметры a и c скачкообразно уменьшаются и объём элементарной ячейки испытывает скачок примерно на 4 % (рис. 12в) [121]. Этот переход характеризуется протяжённой двухфазной областью: при нагружении рентгеновские отражения от фазы низкого давления (LP) ещё прослеживаются до 42 ГПа, а в режиме снижения давления фаза высокого давления (HP) сохраняется при давлениях до 30 ГПа. Область сосуществования двух фаз составляет интервал давлений 6–10 ГПа, что указывает на значительный гистерезис. Это характеризует структурный переход как переход первого рода [121].

В интервале давлений 60–65 ГПа в кристалле NdFeO_3 наблюдается анизотропия сжимаемости: ось b слегка расширяется, в то время как ось a продолжает сжиматься. Установлено, что кристаллические структуры фаз низкого и высокого давлений обладают одинаковыми упругими свойствами. Вычисленные по сжимаемости элементарной ячейки объёмные модули упругости B_0 этих фаз практически равны (около 240 ГПа). В новой HP-фазе ромбическая симметрия сохраняется, но практически исчезают отражения с нечётными индексами l в (hhl)-рефлексах, что свидетельствует о повышении симметрии до объёмноцентрированной. Главной особенностью структуры HP-фазы является уменьшение межионных расстояний $\text{Fe}-\text{O}$, изменение наклона кислородных октаэдров к оси c и увеличение углов связи $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$, что, по-видимому, является причиной повышения симметрии [121].

Похожие структурные переходы в области давлений 30–50 ГПа были обнаружены также в ортоферритах LaFeO_3 [34] и PrFeO_3 [35], борате железа FeBO_3 [109] и гематите Fe_2O_3 [31]. Как обсуждалось в разделе 3, в этой же области давлений наблюдаются магнитные превращения с коллапсом магнитного момента, вызванного переходом ионов Fe^{3+} из высокоспинового ($S = 5/2$) состояния в низкоспиновое ($S = 1/2$) состояние. В разделе 5.1 будет показано, что в ортоферрите NdFeO_3 при $P \sim 37$ ГПа наблюдается также электронный переход со скачком края оптического поглощения от $\approx 2,2$ эВ до $\approx 0,7$ эВ, что указывает на переход диэлектрик–полупроводник [122].

4.3. Структурные переходы в ферроборате гадолиния $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и отсутствие выраженных корреляций между структурным и спиновым переходами

Ферроборат гадолиния $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ относится к семейству редкоземельных боратов, изоструктурных природному минералу хантиту (*huntite*) $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [123], и обладает тригональной симметрией с пространственной группой $R\bar{3}2$ (D_{3h}^7) [70, 71, 86]. Рентгеноструктурные исследования этого кристалла при высоких давлениях (до 60 ГПа) были проведены в работе [86]. При $P > 25$ ГПа в дифрактограммах обнаружено появление новых пиков (рис. 11б), что указывает на преобразование кристаллической структуры. При $P = 25,6$ ГПа видны рефлексы от двух фаз, обусловленные сосуществованием фаз низкого ($P < 24$ ГПа) и высокого ($P > 26$ ГПа) давлений [86]. Это может быть связано как с неполной

гидростатичностью и наличием градиента давлений в камере с алмазными наковальнями, так и с особенностью структурного фазового перехода первого рода. Набор основных пиков новой фазы высокого давления идентичен пикам фазы низкого давления, поэтому предполагается сохранение симметрии кристалла при структурном фазовом переходе.

На рисунке 12б приведена зависимость объема элементарной ячейки $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от давления при комнатной температуре. Установлено, что при структурном переходе при $P = 25,6$ ГПа в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ происходит скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки приблизительно на 8 % [86]. В результате аппроксимации экспериментальных данных уравнением Бёрча–Мурнагана (5) получены объемный коэффициент всестороннего сжатия $B = (159,5 \pm 6,3)$ и $(219,5 \pm 6,5)$ ГПа соответственно для LP-фазы (при $P < 24$ ГПа) и HP-фазы ($P > 26$ ГПа) [86]. Таким образом, сжимаемость кристалла в HP-фазе больше, чем в LP-фазе.

При дальнейшем повышении давления в области $P = 43$ ГПа, где был обнаружен спиновый HS–LS-переход (см. раздел 3.5), наблюдается лишь слабая аномалия в поведении $V/V_0(P)$, но заметных изменений в структуре не происходит (рис. 12б). Таким образом, в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ нет ярко выраженных корреляций между структурным и спиновым переходами.

4.4. Размытость структурного перехода по давлению в мультиферроике BiFeO_3 и его связь с термическими флуктуациями между спиновыми HS- и LS-состояниями

В мультиферроике BiFeO_3 структурные исследования при высоких гидростатических давлениях (до 70 ГПа), с гелием в качестве среды, передающей давление, были проведены в работе [124]. В структуре BiFeO_3 октаэдрические комплексы FeO_6 , соединённые друг с другом вершинами, образуют, каркас кристаллической решётки, а ионы Bi расположены в полостях между железокислородными октаэдрами. Эти октаэдры значительно искажены, а ион Bi сильно сдвинут от центрального положения в сторону одного из ионов Fe вдоль диагонали куба, образованного ионами железа.

С возрастанием давления в рентгеновских спектрах кристалла BiFeO_3 наблюдаются более или менее плавные сдвиги всех рентгеновских пиков в сторону больших углов и уширение пиков. Однако скачкообразного изменения кристаллической структуры, как это было зафиксировано для других кристаллов с перовскитоподобной структурой, например RFeO_3 и FeBO_3 , не обнаружено. При снижении давления никаких гистерезисных явлений не наблюдается, и зависимость кристаллических параметров от давления носит полностью обратимый характер. На барической зависимости параметров и объема элементарной ячейки BiFeO_3 в области давлений около 47 ГПа обнаруживаются слабо выраженные аномалии (рис. 12г). Наличие аномалий свидетельствует о структурном превращении, однако плавное изменение объема элементарной ячейки указывает на то, что этот структурный переход не является переходом первого рода (по крайней мере, при комнатной температуре). В разделе 3.4 было показано, что в той же области давлений в кристалле BiFeO_3 наблюдается спиновый HS–LS-переход.

Для более детального анализа структурного перехода зависимость $V(P)$ в двух областях, лежащих ниже и выше критического давления ($P_c \approx 47$ ГПа), аппроксимировалась уравнениями состояния в форме (5) с различными параметрами. По результатам аппроксимации (рис. 13а) объемный модуль сжатия кристалла BiFeO_3 в области давлений 0–40 ГПа (при $P < P_c$) оценён как $B_0 = (75,5 \pm 15,5)$ ГПа, а в области давлений 54–70 ГПа (при $P > P_c$) он оказывается примерно в четыре раза большим, $B_1 = (292 \pm 9)$ ГПа. Отметим необычно низкое значение B_0 в LP-фазе мультиферроика BiFeO_3 , что не типично для подобных структур с октаэдрическими комплексами железа [125].

Обозначив соответственно через $V_{\text{LP}}(P)$ и $V_{\text{HP}}(P)$ аналитические зависимости объема элементарной ячейки от давления в форме Бёрча–Мурнагана (5) для областей, лежащих ниже (LP) и выше (HP) критического давления P_c , можно ввести параметр $R^{\text{str}}(P) = (V - V_{\text{HP}})/(V_{\text{LP}} - V_{\text{HP}})$, который представляет собой относительное содержание HP- и LP-фаз в переходной области (здесь V — экспериментальное значение объема при данном давлении). Легко видеть, что этот параметр равен единице в LP-фазе и нулю в HP-фазе. Экспериментальная зависимость параметра $R^{\text{str}}(P)$ показана на вставке рис. 13. Видно, что в критической области давлений R^{str} плавно уменьшается от 1 до 0 и этот переход происходит в интервале давлений около 10–15 ГПа.

Такое поведение структурного параметра $R^{\text{str}}(P)$ можно связать со спиновым HS–LS-переходом ионов Fe^{3+} , учитывая, что атомные объёмы ионов железа уменьшаются при переходе из HS-состояния в LS-состояние. Вследствие термических электронных флуктуаций между HS- A_1 - и LS- 2T_2 -термами поведение структур-

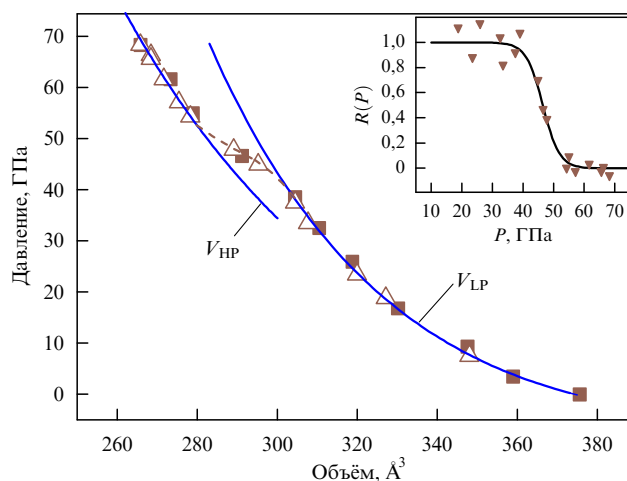


Рис. 13. Аппроксимация экспериментальной зависимости от давления объема $V(P)$ элементарной ячейки в BiFeO_3 уравнениями состояния в форме Бёрча–Мурнагана при давлениях V_{LP} и V_{HP} соответственно меньших и больших давления структурного перехода (сплошные кривые). Аномалия в области $P = 40$ –55 ГПа связывается с электронным переходом в ионах железа (HS–LS-кроссовер). На вставке показана зависимость от давления параметра $R(P) = (V - V_{\text{HP}})/(V_{\text{LP}} - V_{\text{HP}})$, представляющего собой относительное содержание фаз высокого и низкого давлений при комнатной температуре (символы), и расчётная кривая в модели термических флуктуаций между высокоспиновым и низкоспиновым электронными состояниями ионов Fe^{3+} .

ного параметра R^{str} в переходной области должно быть "размытым" по давлению, так как R^{str} представляет собой относительное содержание HP- и LP-фаз. Если предположить, что объёмы HP- и LP-фаз пропорциональны числу ионов Fe^{3+} соответственно в состояниях HS и LS, то по аналогии с выражением (3) для спиновых состояний можно записать выражение для объёмов HP- и LP-фаз:

$$R^{\text{str}} = \frac{R_{\text{HP}} + R_{\text{LP}} \exp(-\Delta E/kT)}{1 + \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (6)$$

где R_{HP} и R_{LP} — относительные объёмы соответственно HP- и LP-фаз при данном давлении и температуре, $\Delta E = E_{5/2} - E_{1/2}$. Аппроксимация экспериментальной зависимости $R^{\text{str}}(P)$ уравнением (6) (см. вставку на рис. 13) даёт расчётное значение критического давления перехода $P_c = 46,5$ ГПа, а значение производной по давлению $\alpha_{\text{str}} = dE/dP$ в выражении $\Delta E = \alpha_{\text{str}}(P_c - P)$ оценено как $\alpha_{\text{str}} = 9,2 \times 10^{-3}$ эВ ГПа $^{-1}$ [124].

Можно заключить, что размытость структурного перехода в кристалле BiFeO_3 , установленная в гидростатических условиях эксперимента, также может быть объяснена термическими флуктуациями между HS- и LS-состояниями ионов Fe^{3+} . Спиновые флуктуации влекут за собой флуктуации объёмов HP- и LP-фаз, в результате чего эффективный объём кристаллической ячейки в переходной области изменяется непрерывно.

Таким образом, структурные аномалии в кристалле BiFeO_3 могут быть объяснены эффектом спинового HS–LS-кроссовера. Отметим, что в кристалле BiFeO_3 при нормальном давлении, но в области высоких температур (≈ 1200 К) был найден структурный переход в чисто кубическую фазу перовскита, который сопровождается переходом в металлическое состояние [126, 127].

4.5. Структурный переход и эффект аморфизации в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

При рентгено-дифракционных исследованиях феррита-граната иттрия $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при высоких давлениях был обнаружен его переход в аморфноподобное состояние [128], что отличает феррит-гранат рассмотренных в разделах 4.1–4.4 от соединений, в которых кристаллическое состояние сохраняется при структурном фазовом переходе. Соединение $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ принадлежит к известному классу редкоземельных железных гранатов, которые имеют кубическую кристаллическую структуру с пространственной группой $Ia\bar{3}d$ и являются ферритмагнетиками с $T_N \approx 550$ К [129, 130]. В отличие от ионов железа в рассмотренных в разделах 4.1–4.4 кристаллов, которые занимают только октаэдрические кислородные позиции, в кристалле $\{\text{Y}_3\}\{\text{Fe}_2\}(\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$ ионы Fe^{3+} занимают две неэквивалентных позиции, располагаясь как в октаэдрических [], так и в тетраэдрических () узлах в соотношении 2:3, тогда как ионы иттрия (или редкоземельные ионы) находятся в додекаэдрических {} кислородных узлах. При нормальном давлении параметр элементарной ячейки $a_0 = 12,3738$ Å [129, 130].

На рисунке 14а показана эволюция рентгеновских спектров $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с возрастанием давления до 50 ГПа при комнатной температуре [128]. В области $P \approx 49$ –50 ГПа все острые рефлексы исчезают, указывая на структурный переход в аморфноподобное состояние. При 50 ГПа в спектре наблюдаются несколько очень широких пиков, типичных для аморфного состояния

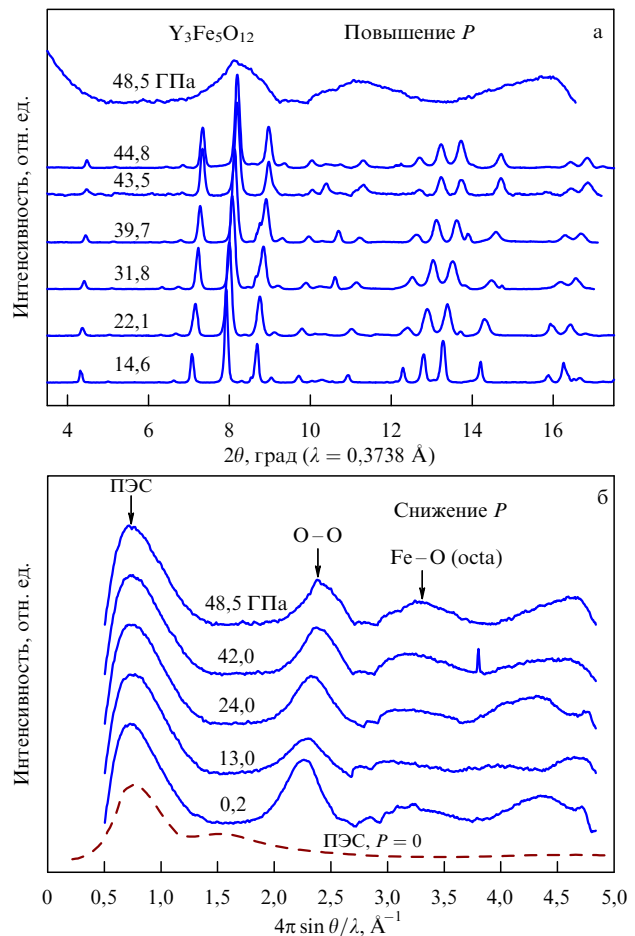


Рис. 14. Эволюция рентгеновских спектров граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в режимах повышения (а) и понижения (б) давления. Стрелками на рис. б показаны пики, соответствующие межатомным расстояниям O–O и Fe–O в октаэдрических комплексах FeO_6 аморфноподобного граната. ПЭС — полиэтилсилоксановая жидкость, служащая средой для передачи давления в камере.

(рис. 14а, б). Структурный переход происходит в очень узком интервале давлений, что, возможно, указывает на переход первого рода. Такая аморфноподобная структура спектров сохраняется при снижении давления вплоть до нормального (рис. 14б).

По результатам аппроксимации экспериментальной зависимости объёма элементарной ячейки от давления $V(P)$ уравнением состояния в форме Бёрча–Мурнагана оценены модуль объёмного сжатия $B_0 = (193 \pm 4)$ ГПа при фиксированном значении производной $B'_0 = 4$ и объём элементарной ячейки при нормальном давлении $V_0 = 1897,4$ Å 3 [128]. Было высказано предположение [128] о том, что структурный переход в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ может быть связан с разбиением кристалла на нанокристаллиты, образованные микроскопическими двойниковыми доменами, или переходом кристалла граната в аморфноподобное состояние. При подробном анализе дифракционных спектров, полученных при снижении давления (рис. 14б), установлено, что широкие пики в новой фазе соответствуют железоокислородным октаэдрическим комплексам FeO_6 , которые являются основной характеристикой локальной атомной структуры аморфноподобного состояния граната [128]. Это согласуется с мёссбауэровскими исследованиями кристалла $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при высоких

давлениях [25], которые показали, что при давлениях, превышающих критическое значение 50 ГПа, все ионы железа приобретают октаэдрическое окружение, которое сохраняется при снижении давления вплоть до нормального (рис. 6а, г). Из уравнения состояния оценено, что модуль всестороннего сжатия октаэдрических кластеров ($B_0 = 260$ ГПа) больше, чем у исходного объёмного граната ($B_0 = 193$ ГПа).

Исследование в сканирующем электронном микроскопе монокристаллических пластин граната $Y_3Fe_5O_{12}$ до и после их сжатия до $P = 56$ ГПа $> P_c$ показало, что при высоком давлении кристалл не разрушается, но разбивается на микроскопические блоки квадратной (кубической) формы с характерным размером около 1–2 мкм [26]. В принципе на кристаллитах такого размера должна наблюдаться рентгеновская дифракция, и её отсутствие указывает на стеклообразное состояние каждого микродомена. Этот эффект, вероятно, свидетельствует о соблюдении иерархии размеров при переходе кристаллической фазы в аморфную. По-видимому, исследования методами EXAFS-спектроскопии (EXAFS — от англ. Extended X-ray Absorption Fine Structure — протяжённая тонкая структура рентгеновского поглощения) и HRETM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) могли бы прояснить эту необычную ситуацию.

В разделе 3.2 было показано, что в области критических давлений (около 50 ГПа) в гранате $Y_3Fe_5O_{12}$ наблюдался магнитный коллапс в обеих, тетра- и октаэдрической, подрешётках железа [26]. Причём оба, магнитный и структурный, переходы, индуцированные высоким давлением, являются необратимыми. В работе [26] обсуждаются механизмы магнитного коллапса в модели "аморфизации" и в модели спинового HS–LS-кроссовера, т.е. перехода ионов Fe^{3+} из высокоспинового ($S = 5/2$) состояния в низкоспиновое ($S = 1/2$). В разделе 5.4 будет показано, что в этом кристалле край оптического поглощения при $P > 55$ ГПа уменьшается до нуля, указывая на возможную металлизацию.

4.6. Уравнение состояния монооксида NiO

Для кристалла NiO эксперименты по измерению уравнения состояния $V = f(P)$ проводились в гидростатических условиях при давлениях до 8,5 ГПа в камере высокого давления типа "тороид" [131]. Никаких структурных аномалий в этой области давлений не обнаружено. Установлено, что зависимость объёма элементарной ячейки NiO от давления имеет почти линейный вид. Из аппроксимации экспериментальных данных уравнением состояния Бёрча – Мурнагана со свободными параметрами найдены объёмный модуль $B_0 = (197 \pm 1)$ ГПа и его производная $B' = 3,4 \pm 0,3$. Эти величины хорошо согласуются с данными измерений рентгеновской дифракции при высоком давлении ($K = 199$ ГПа [132], $K = 187 \pm 7$ ГПа [133]) и с результатами эксперимента по ультразвуку ($K = 193,8$ ГПа [134]).

5. Оптические свойства и электронные переходы при высоких давлениях

Оптические свойства кристаллов, описанных в разделах 3 и 4, также были исследованы при высоких давлениях (до 85 ГПа), создаваемых в камерах с алмазными

наковальнями. По спектрам оптического поглощения, измеренным в видимом и в ближнем и среднем инфракрасных (ИК) диапазонах (от 0,05 мкм до 25 мкм), изучены электронные d–d-переходы (${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$, 4A_1 , ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$) и поведение края оптического поглощения при изменении давления. Кроме того, при высоких давлениях исследовались также спектры комбинационного рассеяния света. Обнаружено, что в критической области давлений в оптических спектрах наблюдаются, наряду с магнитными и структурными переходами, электронные переходы, проявляющиеся в скачкообразном уменьшении энергии края оптического поглощения. В разделах 5.1–5.5 приводятся примеры таких эффектов для ряда кристаллов.

5.1. Оптические спектры поглощения и электронный переход типа диэлектрик – полупроводник в ортоферритах

Оптические свойства редкоземельных ортоферритов $RFeO_3$ исследовались при воздействии высоких давлений (до 65 ГПа) [119–122]. В оптических спектрах монокристалла $NdFeO_3$ обнаружены довольно широкие полосы поглощения, соответствующие оптическим d–d-переходам иона Fe^{3+} в кристаллическом поле лигандов (рис. 15а) [121]. С возрастанием 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 убывают (рис. 15б); их барические коэффициенты оценены соответственно как $-(16,5 \pm 0,7)$, $-(9,5 \pm 0,7)$ и $-(10,69 \pm 0,4)$ мэВ ГПа $^{-1}$ [121]. На фоне широких полос наблюдаются узкие пики, соответствующие f–f-переходам ионов Nd^{3+} (рис. 15а). Оказалось, что барические коэффициенты энергии этих переходов примерно на два порядка меньше, чем для линий поглощения d–d-переходов в ионе Fe^{3+} . Это объясняется тем, что в редкоземельных ионах 4f-оболочки лежат глубоко и протяжённость (радиальная часть) их волновых функций существенно меньше межионных расстояний, поэтому их энергии слабо зависят от давления. Так, например, барический наклон для f–f-перехода ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ составляет $-0,26$ мэВ ГПа $^{-1}$ [121, 135].

С возрастанием давления положение края оптического поглощения смещается с барическим коэффициентом $-(6,94 \pm 1,62)$ мэВ ГПа $^{-1}$. При $P = 37,5$ ГПа край поглощения испытывает резкий скачок — от $\approx 2,2$ эВ до $\approx 0,75$ эВ, указывая на электронный переход типа диэлектрик – полупроводник. Аналогичное поведение края поглощения наблюдалось в ортоферрите лютеция $LuFeO_3$ [119, 122]. При $P > 30$ ГПа в этом кристалле происходит электронный переход с изменением энергии края поглощения от $\approx 2,2$ эВ до $\approx 1,2$ эВ [119, 120, 122]. Частичное замещение железа ионами олова в ортоферрите $LuFeO_3$ приводит к размытию оптического перехода на интервал давлений между 30 и 50 ГПа (см. раздел 5.5, рис. 18) [119, 120, 122].

Обычно ионы Fe^{3+} в октаэдрическом окружении не испытывают сильного поглощения в видимой области. Поэтому предполагается, что наблюдаемое сильное поглощение в оксидах связано с переносом заряда $d^n \rightarrow d^{n+1}\underline{L}$, где $n = 5$ и $\underline{L}$ — дырка в р-зоне кислорода [135–137]. С теоретической точки зрения редкоземельные ортоферриты относятся к сильнокоррелированным электронным системам с переносом заряда, в которых щель D в спектре возбуждений, связанная с переносом заряда от лиганда на ион Fe^{3+} , меньше, чем энергия

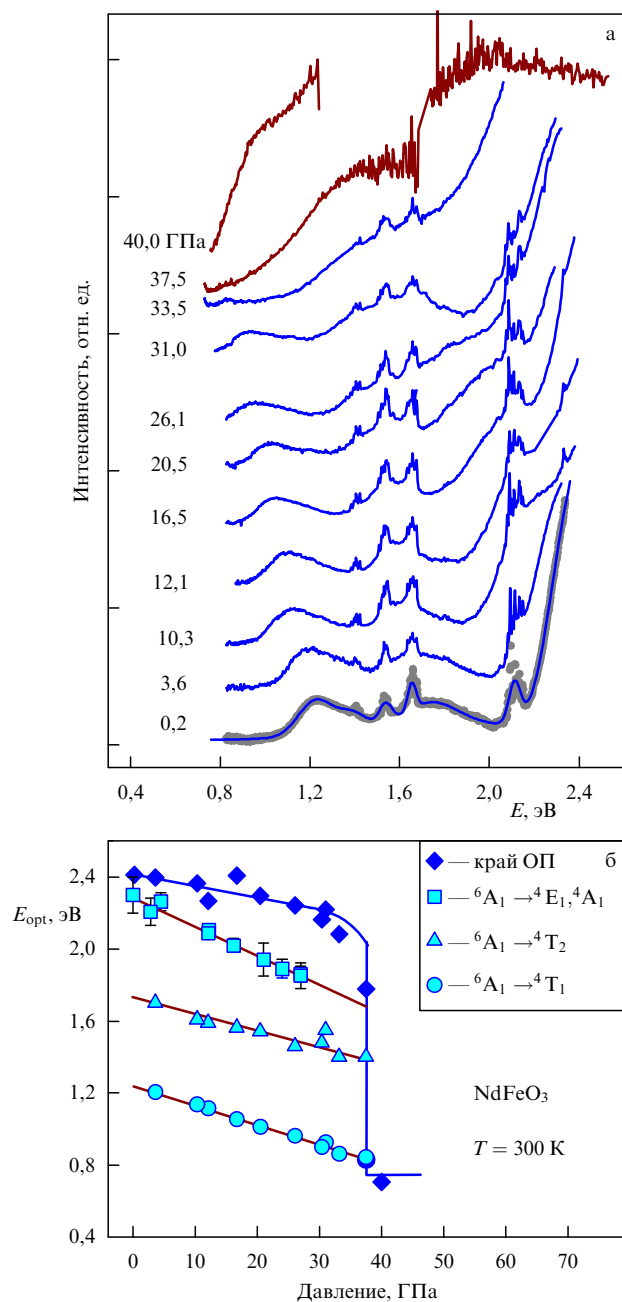


Рис. 15. Спектры оптического поглощения ортоферрита $NdFeO_3$, измеренные при различных давлениях при комнатной температуре (а), и полученные из них зависимости от давления энергий переходов ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1, {}^4A_1$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и края оптического поглощения (ОП) (б). Символы — экспериментальные точки, сплошные кривые — линейная аппроксимация.

кулоновского взаимодействия U [4]. Например, для $LaFeO_3$ параметры $D = (2.4 \pm 0.7)$ эВ и $U = (7.4 \pm 0.7)$ эВ определены из измерений фотоэмиссии в рентгеновской и ультрафиолетовой областях [138].

Отметим, что в той же области давлений, где наблюдаются скачки краёв оптического поглощения, в кристалле $LuFeO_3$ обнаружен структурный переход в тетрагональную фазу [119, 120], а в кристалле $NdFeO_3$ наблюдался структурный переход первого рода со скачком объёма элементарной ячейки на 4 %. [120]. Как отмечалось в разделе 3.3, примерно в той же области давлений в ортоферритах наблюдаются и магнитные

переходы со спиновым HS–LS-кроссовером [35, 119, 120, 122]. Резкое уменьшение диэлектрической щели в критической области давлений позволяет утверждать, что электронный переход сопровождается переходом диэлектрик – полупроводник.

5.2. Скачок оптической щели в кристалле $FeBO_3$ и его корреляция с магнитным и структурным переходами

В работе [139] экспериментально исследованы оптические спектры поглощения в монокристаллах $FeBO_3$ в диапазоне давлений до 82 ГПа при комнатной температуре (рис. 16а). По мере возрастания P до 46 ГПа энергия

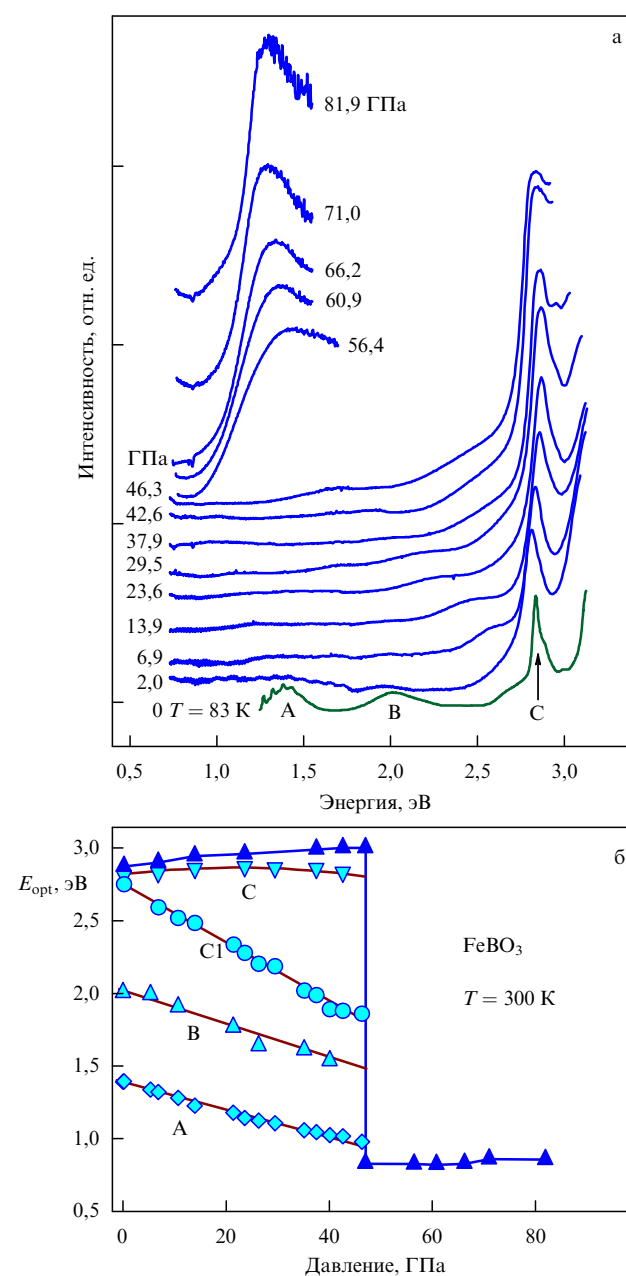


Рис. 16. Спектры оптического поглощения в монокристалле $FeBO_3$, измеренные при различных давлениях при комнатной температуре (а), и зависимости от давления энергий экситонных переходов ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ и края оптического поглощения (б). Символы — экспериментальные точки, сплошные кривые — линейная аппроксимация; А, В, С, С1 — полосы поглощения.

края оптического поглощения немного увеличивается, однако при $P \approx 46$ ГПа она резко уменьшается — от ≈ 3 эВ до $\approx 0,8$ эВ, а затем остаётся практически неизменной при дальнейшем повышении давления до 82 ГПа (рис. 16б). Скачок оптической щели при 46 ГПа коррелирует с обнаруженными в этой области давлений коллапсом магнитного момента ионов железа [16, 140] и структурным переходом [109]. Исследования на кристаллах FeBO_3 с разной толщиной позволили установить положения максимумов полос поглощения А, В и С, лежащих внутри запрещённой зоны (до $\approx 2,9$ эВ), и их эволюцию с возрастанием давления (рис. 16а, б) [139]. Идентифицирована принадлежность каждой полосы определённым экситонным d-d-переходам (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_1$, ${}^4\text{A}_1$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ и ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$) в ионах железа и дополнительным возбуждениям с переносом заряда [106, 139, 141]. Установлено, что в кристалле FeBO_3 основной вклад в эволюцию электронной структуры и оптических спектров с возрастанием давления даёт энергия кристаллического поля Δ . Показано, что именно зависимость параметра Δ от давления приводит к кроссоверу высокоспинового ($S = 5/2$) и низкоспинового ($S = 1/2$) термов d⁵-конфигурации, что объясняет наблюдавшийся коллапс магнитного момента Fe^{3+} при давлениях в критической области $P_c \approx 46$ ГПа [139]. Таким образом, в кристалле FeBO_3 , так же как и в ортоферритах, в фазе высокого давления оптическая щель не уменьшается до нуля, а принимает значение, типичное для полупроводников. При дальнейшем возрастании давления можно ожидать перехода в металлическое состояние.

5.3. Два оптических перехода в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и их связь со структурными и спиновыми переходами

В кристаллах ферробората гадолиния $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ на основе анализа оптических спектров при комнатной температуре обнаружено два электронных перехода при давлении ≈ 26 ГПа и ≈ 43 ГПа [86, 142]. При первом переходе оптическая щель скачкообразно уменьшается от 3,1 эВ до 2,25 эВ. При втором переходе при $P = 43$ ГПа щель снова уменьшается до $\approx 0,7$ эВ (см. рис. 18 в разделе 5.5), демонстрируя переход типа диэлектрик – полупроводник. После снятия приложенного давления монокристалл остаётся при нормальном давлении неразрушенным, однако его цвет из тёмно-зеленого превращается в светло-коричневый. Первый переход совпадает со структурным переходом (см. рис. 12), при котором объём элементарной ячейки коллапсирует, уменьшаясь на 8 % [86] (см. раздел 4.3). Второй оптический переход при $P = 43$ ГПа совпадает со спиновым HS – LS-переходом в ионах железа, обнаруженным при NFS- и XES-исследованиях [33, 68, 85] (см. раздел 3.4).

Установлено, что полосы оптического поглощения в кристаллах боратов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и FeBO_3 совпадают по энергиям с точностью до десятых долей электронвольта [86, 143]. Выявлены три группы полос с энергиями близкими к соответственно 1,4, 2,0 и 2,8 эВ. Энергетическая щель, определяющая край фундаментального поглощения в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $E_g = 3,1$ эВ, что немного больше, чем в FeBO_3 ($E_g = 2,9$ эВ). На основе сходства полос поглощения можно предположить, что оптические свойства кристаллов FeBO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ совпадают в диапазоне энергий 1–3 эВ и три группы полос обусловлены соответственно d-d-переходами ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow$

$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{G})$ и ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g({}^4\text{G})$ [86]. С возрастанием давления в области, лежащей выше критического $P = 43$ ГПа, оптическая щель в кристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ плавно уменьшается (см. рис. 18), и её барическая зависимость может быть аппроксимирована линейной функцией. Экстраполируя эту линейную функцию, можно оценить величину давления P_{met} , при котором щель обращается в нуль и происходит полная металлизация. При отсутствии дополнительных переходов аппроксимация даёт $P_{\text{met}} = (135 \pm 11)$ ГПа [86].

5.4. Уменьшение до нуля оптической щели в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при высоком давлении и эффект металлизации

В отличие от вышепересмотренных кристаллов железоиттриевый гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ содержит ионы железа Fe^{3+} как в октаэдрических, так и в тетраэдрических кислородных позициях. При нормальном давлении $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ является диэлектриком с переносом заряда [144]. В видимой области в нём наблюдается несколько d-d-переходов, а край оптического поглощения формируется в результате переноса заряда между электронными оболочками ионов железа Fe^{3+} и лиганда O^{2-} [144, 145].

Исследование оптических спектров поглощения в монокристаллах $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при высоких давлениях (до 70 ГПа) проведено недавно в работе [146]. При сравнительно низких давлениях в оптических спектрах ниже энергии края поглощения (которая равна $\approx 2,6$ эВ) наблюдаются две широкие полосы с максимумами при $\approx 1,40$ и $\approx 2,0$ эВ. Установлено, что эти полосы обусловлены ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ -переходами ионов Fe^{3+} соответственно в октаэдрических и тетраэдрических узлах [145, 146]. С возрастанием давления энергии d-d-переходов и края поглощения линейно уменьшаются (рис. 17), однако абсолютное значение производной по давлению для ионов железа в октаэдрических узлах ($dE/dP \approx -7,8$ мэВ ГПа⁻¹) гораздо больше, чем для тетраэдрических узлов ($dE/dP \approx -1,7$ мэВ ГПа⁻¹). Установлено, что значение dE/dP для октаэдрических узлов в гранате близко к

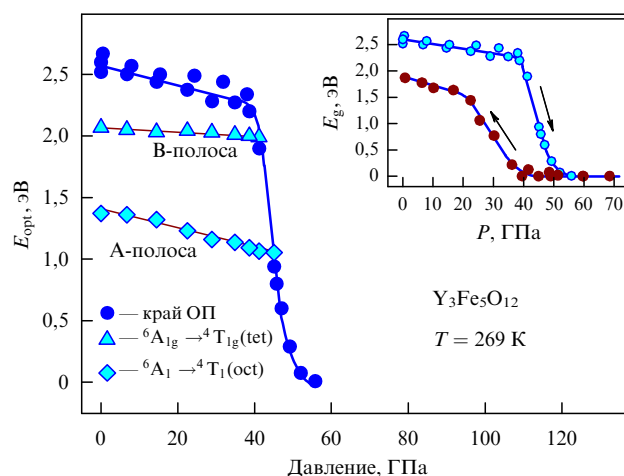


Рис. 17. Зависимости энергии полос оптического поглощения от давления для ионов Fe^{3+} в окта- и тетраэдрических позициях граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и края поглощения. На вставке показано поведение оптической щели в режимах повышения и понижения давления. Обращение в нуль энергии щели при $P > 55$ ГПа указывает на эффект металлизации.

аналогичной величине, экспериментально найденной для ортоферрита NdFeO_3 ($dE/dP \approx -10,7$ мэВ ГПа $^{-1}$) [121], в котором ионы железа находятся только в октаэдрических узлах (см. рис. 15).

С возрастанием давления до 40 ГПа энергия края поглощения в гранате уменьшается до $\approx 2,3$ эВ со скоростью $dE/dP \approx -8,2$ мэВ ГПа $^{-1}$ (см. рис. 17). Затем в интервале давлений 40–50 ГПа происходит резкое уменьшение оптической щели, которая при $P = 55$ ГПа обращается в нуль. Это подразумевает переход кристалла $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в металлическое состояние [146]. При последующем снижении давления оптическая щель восстанавливается при $P = 0$ лишь до величины 1,8 эВ, значительно меньшей, чем её значение ($\approx 2,6$ эВ) в исходном состоянии (см. вставку на рис. 17).

Таким образом, при обратном переходе в диэлектрическое состояние в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ наблюдается очень большой гистерезис, и переход фактически является необратимым [146]. Форма оптического спектра также радикально отличается от исходной. После снятия давления пики от $d-d$ -переходов исчезают и наблюдается лишь широкий спектр с экспоненциально спадающим хвостом. Похожее поведение оптического спектра наблюдалось для аморфной фазы граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [147]. Напомним, что структурные исследования этого кристалла при высоком давлении обнаружили необратимый переход в аморфноподобное состояние при $P > 50$ ГПа [128] (см. раздел 4.5).

Используя экспериментальные значения dE/dP для окта- и тетраэдрических узлов ионов железа и диаграммы Танабе–Сугано [145, 146], можно оценить зависимость от давления параметра кристаллического поля из простого соотношения:

$$\frac{d(Dq)}{dP} = \frac{1}{\partial E / \partial (Dq)} \frac{\partial E}{\partial P}, \quad (7)$$

где $10Dq$ — энергия расщепления терма $(d^1)^2D$ в кристаллическом поле, E — энергии соответствующих термов в диаграммах Танабе–Сугано. Значение $\partial E / \partial (Dq)$ может быть рассчитано из диаграмм Танабе–Сугано в предположении, что параметры Рака B и C не зависят от давления. Для окта- и тетраэдрических узлов ионов железа в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ эти значения соответственно равны $-9,2$ и $-10,4$ [146]. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial (Dq)_{\text{oct}}}{\partial P} &\approx 0,85 \text{ мэВ ГПа}^{-1}, \\ \frac{\partial (Dq)_{\text{tet}}}{\partial P} &\approx 0,16 \text{ мэВ ГПа}^{-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, в кристалле $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при давлениях, превышающих 55 ГПа, по-видимому, происходит переход диэлектрик–металл. В разделах 3.2 и 4.5 было показано, что в этом кристалле в области давлений 50 ГПа при комнатной температуре наблюдаются необратимый магнитный переход с коллапсом моментов железа в обеих, окта- и тетраэдрической, подрешётках и спиновым HS–LS-кроссовером, а также структурный фазовый переход в аморфноподобное состояние. По-видимому, особенности кристаллической структуры, в частности наличие октаэдрических и тетраэдрических узлов для ионов Fe^{3+} в структуре граната, могут быть ответственны за различное поведение материала при высоких давлениях.

5.5. Уменьшение до нуля оптической щели в мультиферроике BiFeO_3 . Эффект металлизации и размытость оптического перехода по давлению

Другой пример перехода диэлектрик–металл, зафиксированный по схлопыванию оптической щели при высоком давлении, недавно обнаружен в кристалле феррита висмута BiFeO_3 [148]. Оптические спектры поглощения снимались под воздействием высоких давлений (до $P = 60$ ГПа). При нормальном давлении энергия края поглощения находится около значения 2,0 эВ. Кроме того, в спектрах наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом в области 1,4 эВ, обусловленная, по всей вероятности, переходами ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ или ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ иона Fe^{3+} в октаэдрическом кристаллическом поле

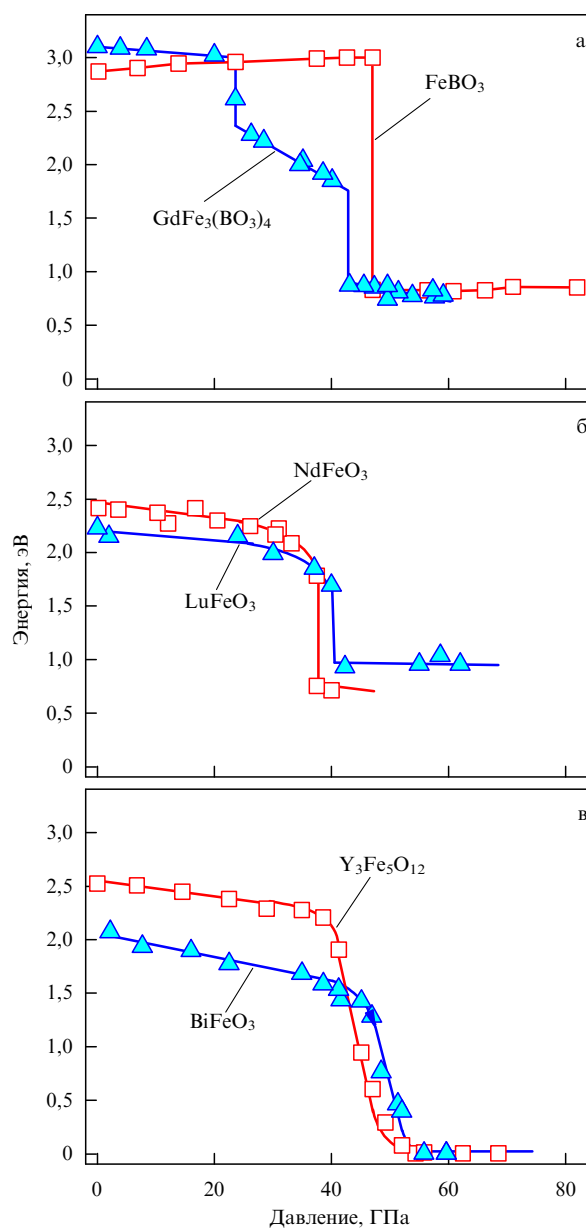


Рис. 18. Поведение оптической щели в зависимости от давления в некоторых оксидах $3d^5$ -переходных элементов. В кристаллах FeBO_3 , $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, LuFeO_3 и NdFeO_3 при спиновых HS–LS-переходах в ионах Fe^{3+} в области давлений 40–50 ГПа оптическая щель резко уменьшается до значений менее 1 эВ, типичных для полупроводников. В той же области давлений оптическая щель в BiFeO_3 и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ уменьшается до нуля, указывая на возможную металлизацию.

лигандов. С возрастанием давления до $P \approx 45$ ГПа энергия края поглощения медленно уменьшается по линейному закону (рис. 18в) с барическим коэффициентом $\beta = -(0,0122 \pm 0,0007)$ эВ ГПа⁻¹. В области давлений от 45 до 55 ГПа энергия края поглощения резко убывает от $\approx 1,5$ эВ до нуля и затем при дальнейшем повышении давления до 60 ГПа остаётся неизменной (рис. 18в). Нулевое значение оптической щели при $P \geq 55$ ГПа косвенно указывает на переход диэлектрика BiFeO₃ в металлическое состояние. При снижении давления никаких гистерезисных явлений не наблюдается, и поведение края поглощения по отношению к изменению давления носит полностью обратимый характер (рис. 18в).

В разделе 3.4 было показано, что в этой же области критических давлений, $P_c \approx 45-55$ ГПа, в кристалле BiFeO₃ наблюдается магнитный переход [53], который проявляется в обращении в нуль магнитного сверхтонкого поля на ядрах ионов Fe³⁺, что связано с исчезновением магнитного момента железа (магнитный коллапс). Как установлено в [43], причиной этого эффекта является переход ионов Fe³⁺ из высокоспинового ($S = 5/2$) состояния в низкоспиновое ($S = 1/2$) (спиновый кроссовер, индуцированный давлением).

Необходимо отметить, что оптический переход, обнаруженный в BiFeO₃ при комнатной температуре, не является скачкообразным (рис. 18в), а растянут на интервал давлений около 10 ГПа, который лежит далеко за пределами ошибки измерения давления, связанной с возможными градиентами давления на образце. Аналогичная растянутость перехода по давлению наблюдалась при структурных и магнитных превращениях [43, 68, 121, 124] и объяснялась термическими флуктуациями между HS- и LS-электронными состояниями ионов Fe³⁺ (см. разделы 3.4 и 4.4).

В рамках модели термических флуктуаций по аналогии с тем, как это сделано в [68, 124] (см. раздел 3.7), экспериментальную зависимость энергии края поглощения от давления в переходной области для BiFeO₃ можно обработать аналитически. Флуктуации между HS-⁶A₁- и LS-²T₂-электронными термами при $T > 0$ приводят к тому, что в критической области давлений HS- и LS-состояния сосуществуют [68]. Можно ввести параметр R^{opt} , отражающий средний вес HS-состояния в энергии оптической щели (по аналогии со структурным параметром R^{str} (6)),

$$R^{\text{opt}} = \frac{E - E_{\text{LP}}}{E_{\text{HP}} - E_{\text{LP}}}, \quad (9)$$

где E_{HP} и E_{LP} — значения энергии края поглощения, соответствующие областям до и после оптического перехода, E — экспериментальное значение оптической щели при данном давлении. Очевидно, что в фазе высокого давления $R^{\text{opt}} = R_{\text{HP}} = 1$, а в фазе низкого давления $R^{\text{opt}} = R_{\text{LP}} = 0$. При термических флуктуациях между HS- и LS-состояниями R^{opt} можно выразить через энергию оптической щели в HP- и LP-фазах:

$$R^{\text{opt}} = \frac{R_{\text{HP}} + R_{\text{LP}} \exp(-\Delta E/kT)}{1 + \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (10)$$

где R_{HP} и R_{LP} — значение параметра R^{opt} до и после перехода соответственно, $\Delta E = E_{5/2} - E_{1/2}$ — разница между энергиями HS- и LS-состояний иона Fe³⁺. Считая

давление P малым параметром, в области спинового кроссовера можно предположить линейную зависимость ΔE от P (см. [149]):

$$\Delta E = \alpha_{\text{opt}}(P_c - P). \quad (11)$$

Здесь α_{opt} — барическая производная ΔE , P_c — давление, при котором $E_{5/2} = E_{1/2}$. С помощью аппроксимации экспериментальной зависимости $R^{\text{opt}}(P)$ уравнением (10) найдены расчётное критическое давление перехода $P_c = 49,8$ ГПа и коэффициент $\alpha_{\text{opt}} = 12,02 \times 10^{-3}$ эВ ГПа⁻¹. Значения этих величин близки к аналогичным параметрам ($P_c = 46,5$ ГПа и $\alpha_{\text{str}} = 9,2 \times 10^{-3}$ эВ ГПа⁻¹), полученным из анализа поведения объёма элементарной ячейки этого кристалла в области структурного фазового перехода (см. раздел 4.4). Однако оптические данные, по-видимому, более достоверны благодаря более тщательным измерениям в области перехода.

Таким образом, из анализа поведения оптической щели при высоком давлении в мультиферроике BiFeO₃ следует предположение о переходе диэлектрик – металл в области 45–55 ГПа. Этот эффект коррелирует со структурными и магнитными переходами, обнаруженными в той же области давлений. Растянутость переходов на интервал давлений порядка 10 ГПа объясняется термическими электронными флуктуациями между HS- и LS-состояниями ионов Fe³⁺. Следует отметить, что в отличие от обнаруженного аналогичного перехода в гранате Y₃Fe₅O₁₂, который носит необратимый характер, в кристалле BiFeO₃ этот переход является полностью обратимым.

При нормальном давлении высокоспиновая 3d⁵-конфигурация иона Fe³⁺ в FeBO₃ является аналогом орбитально-невырожденной (однозонной) модели Хаббарда с наполовину заполненной зоной. При этом сильные электронные корреляции приводят к локализации носителей тока [150]. При спиновом кроссовере в точке фазового перехода при $P \approx 46$ ГПа высокоспиновая ($S = 5/2$) конфигурация ($e_g^2 \uparrow \uparrow (t_{2g}^3 \uparrow)$) иона Fe³⁺ преобразуется в низкоспиновую ($e_g^0 (t_{2g}^3 \uparrow \uparrow) (t_{2g}^2 \downarrow)$) ($S = 1/2$) и носителями тока могут быть дырки в e_g -оболочке, создающие полупроводниковую проводимость [150]. С возрастанием давления при уменьшении межионных расстояний увеличивается ширина зоны вследствие возрастания катион-анионной d–sp-гибридизации. Это приводит к делокализации носителей и увеличивает проводимость с возрастанием давления.

5.6. Оптические спектры монооксида никеля NiO при высоких давлениях

В работе [151] исследовано влияние высокого давления (до 37,5 ГПа) на оптические спектры поглощения монокристалла оксида никеля NiO, а также тензометрическим методом изучена зависимость объёма элементарной ячейки от давления $V(P)$ в гидростатических условиях (до 8,5 ГПа). При комнатной температуре в оптических спектрах обнаружены полосы поглощения, соответствующие оптическим d–d-переходам иона Ni²⁺ в кристаллическом поле лигандов $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_{1g}$, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ и $^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{2g}$ [152]. Энергии этих полос линейно возрастают с увеличением давления и их барические коэффициенты соответственно равны 7,3, 2,87, 9,7 и 8,9 мЭВ ГПа⁻¹. Из барической производной параметра кристаллического поля $10Dq$, соответствующего d–d-

переходу ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, получена зависимость от давления обменного интеграла J в модели гибридизации Андерсона [153]. Согласно [153] NiO является антиферромагнитным диэлектриком со спином $S = 1$, в котором 180° -ный антиферромагнитный сверхобмен с ионами Ni^{2+} во второй координационной сфере намного сильнее 90° -ного ферромагнитного обмена с ионами первой координационной сферы. В модели Ni–O-гибридизации Андерсон получил следующее выражение для связи обменного интеграла J с параметром кристаллического поля $10Dq$ [153]:

$$J = \left(\frac{10Dq}{3} \right)^2 \frac{1}{U_{\text{eff}}}, \quad (12)$$

где $U_{\text{eff}}^{-1} = U^{-1} + \delta^{-1}$ — эффективный параметр кулоновского взаимодействия, δ — энергия переноса электрона с 2p-орбитали лиганда на e_g -орбиталь иона никеля, U — чисто кулоновское d–d-взаимодействие электронов иона, $b = 10Dq/3$ — параметр e_g -перескока в модели Хаббарда для 3d-электронов иона Ni [153].

Из эксперимента установлено [151], что значение J при нормальном давлении составляет ≈ 18 мэВ. В диапазоне давлений 0–37,5 ГПа поведение J определяется в основном параметром гибридизации $b = 10Dq/3$. В то же время параметр кулоновского взаимодействия U_{eff} практически не зависит от давления и поэтому не влияет на изменение J . Определена величина параметра $U_{\text{eff}} = (7,47 \pm 0,05)$ эВ. С использованием экспериментальных данных по уравнению состояния получена зависимость $J \propto V^{-\varepsilon}$, где $\varepsilon = 2,99 \pm 0,15$, которая хорошо согласуется с предсказаниями теории Блоха ($\varepsilon = 10/3$) [154]. Отметим, что независимость параметра U_{eff} от давления для ионов Ni^{2+} с конфигурацией d^8 получила теоретическое объяснение в работах [155, 156].

6. Транспортные свойства при высоких и сверхвысоких давлениях.

Переходы диэлектрик – металл и диэлектрик – полупроводник

6.1. Моттовский переход диэлектрик – металл в мультиферроике BiFeO_3 по результатам измерения электросопротивления при высоких давлениях

Переход диэлектрика BiFeO_3 в металл (ИМ-переход) был недавно подтвержден прямыми измерениями температурной зависимости электросопротивления при высоких давлениях (до 65 ГПа) в камерах с алмазными наковальнями [157]. Обнаружено, что в интервале давлений 40–55 ГПа сопротивление уменьшается на семь порядков (рис. 19в). Температурная зависимость сопротивления ρ при давлениях в области перехода показана на рис. 19а. В начале ИМ-перехода при давлении 52,3 ГПа температурная зависимость ρ носит полупроводниковый характер, который затем сменяется металлическим при $P > 55$ ГПа. При давлениях, превышающих 46 ГПа, в режиме спинового кроссовера зависимость $\rho(T)$ становится более сложной вследствие термических флуктуаций между HS- и LS-состояниями.

Обработка кривых $\rho(T)$ с помощью различных моделей (рис. 19б) показывает, что в области перехода температурная зависимость сопротивления лучше всего описывается формулой Мотта для прыжковой проводимости [1, 158]

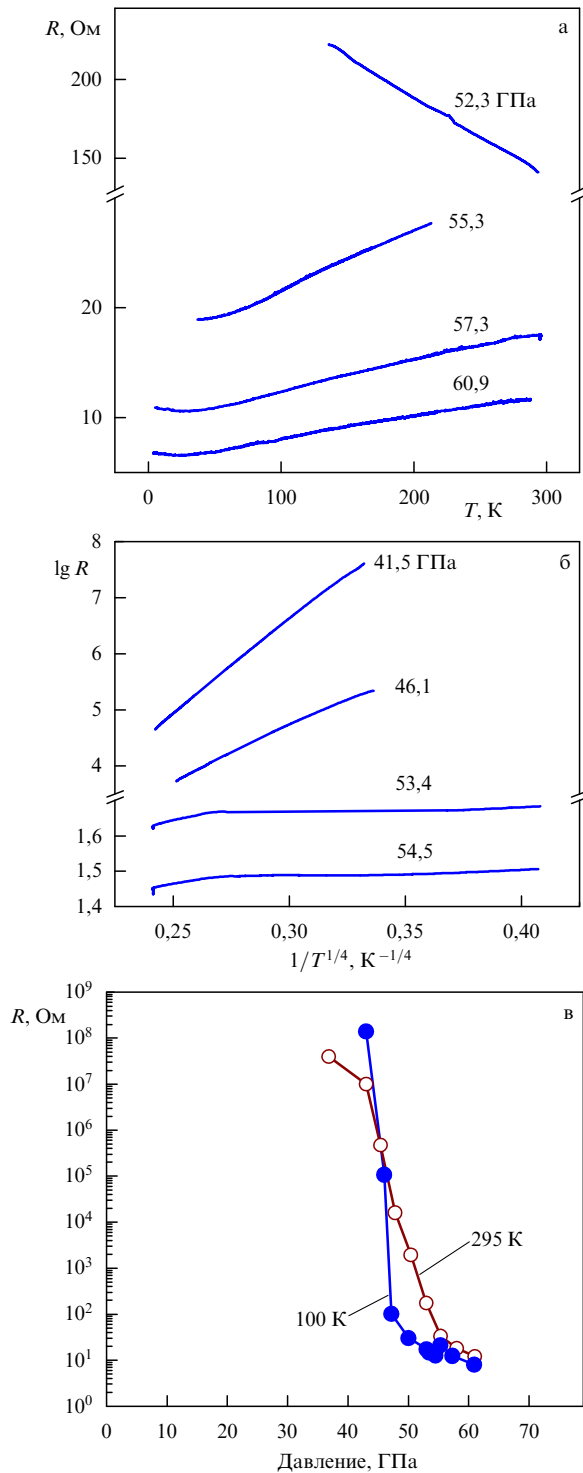


Рис. 19. Температурные зависимости электросопротивления в кристалле BiFeO_3 для разных давлений в области перехода указывают на смену полупроводникового характера проводимости металлическим при $P \approx 55$ ГПа (а) и на моттовский тип проводимости $\lg R \sim 1/T^{1/4}$ (б). Уменьшение сопротивления на 7 порядков (в) коррелирует с уменьшением до нуля энергии оптической щели и демонстрирует переход диэлектрик – металл. При понижении температуры до 100 К интервал давлений (ширина области перехода) сужается вследствие эффекта термических флуктуаций между HS- и LS-состояниями (в).

мости [1, 158]

$$\rho = \rho_0 \exp \left(\frac{T_m}{T} \right)^v, \quad (13)$$

где $v = 1/4$, T_m — параметр аппроксимации. Модель Эфроса – Шкловского [158, 159] аппроксимирует экспериментальные кривые значительно хуже.

Установлено, что при комнатной температуре индуцированный давлением ИМ-переход, имеющий плавный вид, растянут на интервал давлений 45–55 ГПа. При температурах, меньших 100 К, переход становится острее и его ширина значительно уменьшается (рис. 19в), что связано с подавлением термических спиновых флуктуаций [102]. Сужение интервала магнитного перехода при понижении температуры также наблюдалось при исследовании низкотемпературных спектров NFS [157]. В оптическом микроскопе при нормальном давлении прозрачный кристалл BiFeO_3 красноватого цвета при переходе в металлическое состояние теряет прозрачность и становится чёрным при $P > 55$ ГПа [157].

Таким образом, в кристалле BiFeO_3 при давлениях, больших 55 ГПа, обнаружен обратимый переход диэлектрик – металл моттовского типа. В области давлений 40–55 ГПа наблюдаются сложные процессы, при которых изменяются магнитные, структурные и электронные свойства кристалла BiFeO_3 . Как показано недавно в работе [43], наличие размытости спиновых переходов по давлению при конечных температурах позволяет прояснить сценарий, последовательность и первопричину переходов. Совокупность экспериментальных данных по воздействию высоких давлений на кристалл BiFeO_3 показывает, что при конечных температурах HS-диэлектрик с возрастанием давления сначала переходит в LS-диэлектрик (или полупроводник) и лишь затем — в LS-металл. По-видимому, HS-диэлектрик не может перейти непосредственно в металл без образования LS-состояния. Наблюдавшийся в кристалле BiFeO_3 магнитный фазовый переход (магнитный коллапс) является естественным результатом спинового HS–LS-кроссовера в ионах железа. Кроме того, структурные аномалии, связанные с уменьшением объёма элементарной ячейки, также могут быть объяснены уменьшением ионного радиуса ионов железа при переходе из HS-состояния в LS-состояние [43].

На основе анализа поведения параметра квадрупольного взаимодействия в переходной области в работе [43] сделан также важный вывод о магнитных свойствах кристалла BiFeO_3 в металлическом состоянии. В диэлектрической (или полупроводниковой) фазе ион Fe^{3+} в LS-состоянии имеет спин $S = 1/2$ с электронной конфигурацией $(e_g^0)(t_{2g}^2 \uparrow)(t_{2g}^2 \downarrow)$, где четыре t_{2g} -электрона попарно спарены по спину. При переходе в металл один неспаренный d-электрон с верхнего t_{2g} -подуровня может перейти в зону проводимости и 3d-оболочка ионного остова железа приобретает конфигурацию $3d^4$, в которой четыре электрона попарно скомпенсированы ($S = 0$). В этом случае электроны проводимости не поляризованы по спину, поскольку магнитный момент d-оболочки равен нулю. Поэтому магнитные свойства кристалла BiFeO_3 в металлической фазе будут определяться парамагнетизмом электронов проводимости, тогда как ионные остовы железа остаются диамагнитными [43]. Недавно в первопринципных (*ab initio*) расчётах для BiFeO_3 [160] предсказано похожее состояние с "нулевым спином" ("no spin" или "null-spin" configuration of Fe^{3+} ions) в металлической парамагнитной фазе при высоком (72 ГПа) давлении.

Таким образом, при конечных температурах спиновый HS–LS-кроссовер является первопричиной всех

фазовых превращений при воздействии высоких давлений. Важно, что с точки зрения термодинамики сам спиновый кроссовер не является фазовым переходом, так как здесь нет параметра порядка, различающего HS- и LS-состояния. При $T = 0$ изменение спина должно быть скачкообразным и спиновый кроссовер можно рассматривать как квантовую критическую точку [161].

При анализе механизмов металлизации в соединениях 3d-элементов с сильными электронными корреляциями С.Г. Овчинниковым установлена важная роль эффективного параметра Хаббарда U_{eff} , поведение которого сильно зависит от спинового состояния d-оболочки [155, 156]. В частности, спиновые HS–LS-кроссоверы в d⁵-элементах при воздействии давления приводят к значительному понижению параметра кулоновского взаимодействия U_{eff} , и условие металлизации моттовского диэлектрика $U_{\text{eff}} \sim W$ (где W — ширина d-зоны) может наступить при гораздо меньших давлениях, чем в известном механизме уширения зоны [1].

6.2. Переходы диэлектрик – полупроводник и диэлектрик – металл в кристалле FeBO_3 при сверхвысоких давлениях

Прямые измерения электросопротивления были проведены также на кристаллах бората железа FeBO_3 при воздействии сверхвысоких давлений, вначале до 150 ГПа [162], а затем и до 198 ГПа (около 2 Мбар), в камерах с алмазными наковальнями. При каждом значении давления 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 неметаллической проводимости. Оказалось, что с возрастанием давления в диапазоне $0 < P < 46$ ГПа образец остаётся высокоомным и только после перехода кристалла FeBO_3 через критическую точку $P_c \approx 46$ ГПа, в которой наблюдались магнитный, структурный и электронный переходы (см. раздел 3.1), электросопротивление ρ становится измеряемым. Из рисунка 20а, на котором представлена зависимость $\rho(T)$ для трёх значений давления, 108,2, 128,2 и 140 ГПа, видно, что характер этой зависимости типичен для полупроводникового состояния. Установлено, что температурная зависимость удельного сопротивления ρ подчиняется закону

$$\rho = \rho_0 \exp \left(\frac{E_t}{2kT} \right), \quad (14)$$

откуда можно определить энергию активации проводимости E_t :

$$E_t = 2k \frac{\partial \ln \rho}{\partial (1/T)}. \quad (15)$$

Вычисленные значения энергии термической активации в зависимости от давления приведены на рис. 20б. Там же для сравнения показано поведение оптической щели. 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 следующие: $E_t(0) = (0,70 \pm 0,04)$ эВ, $dE_t/dP = -(0,0033 \pm 0,0004)$ эВ ГПа^{–1};

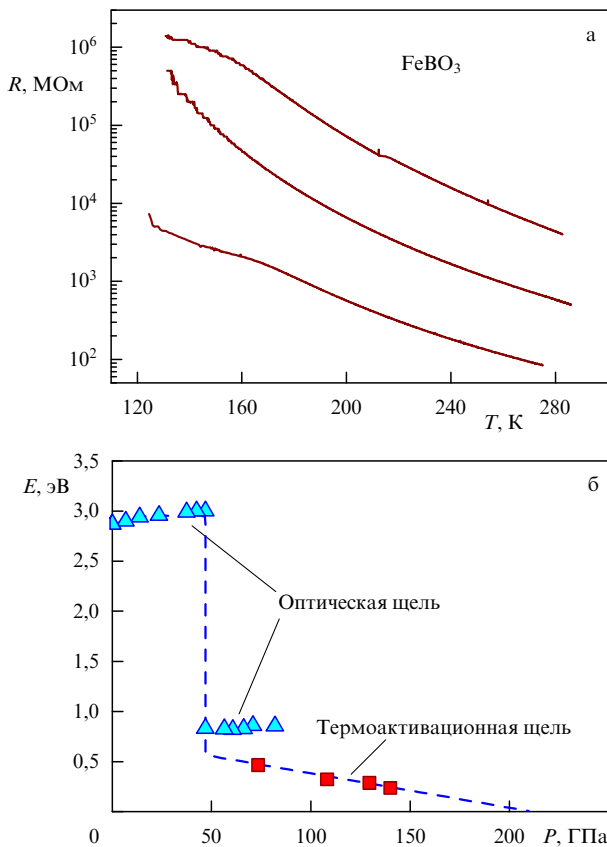


Рис. 20. Температурные зависимости электросопротивления в FeBO_3 при разных давлениях (а), превышающих давление электронного перехода, и (б) полученная из них зависимость от давления энергии термической активации проводимости (термоактивационной щели). Для сопоставления показана также зависимость от давления края оптического поглощения (при комнатной температуре).

значение давления P_{met} , при котором в кристалле FeBO_3 должна наступить полная металлизация, оценено в 210 ГПа [162].

Измерения электросопротивления в кристалле FeBO_3 при более высоких давлениях (до 198 ГПа) показали, что при $P > 160$ ГПа зависимость $\rho(T)$ приобретает более сложный характер. В области температур ~ 200 К на кривых $\rho(T)$ возникают изломы. При температурах $T \lesssim 200$ К зависимость может быть описана законом (14), а при $T \gtrsim 200$ К — моттовским выражением

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \left(\frac{T_m}{T} \right)^{1/4}. \quad (16)$$

В зависимости термоактивационной щели E_t от давления наблюдается излом при $P \sim 160$ ГПа, и уменьшение E_t при дальнейшем возрастании давления становится более плавным. Возможно, в области $P = 160$ ГПа в кристалле FeBO_3 происходит новая перестройка электронной структуры. При $P = 198$ ГПа значение E_t оценено как 0,1146 эВ. По-видимому, обращение E_t в нуль и полная металлизация в кристалле FeBO_3 наступят при более высоких давлениях, чем предполагалось ранее (210 ГПа) [162].

Таким образом, измерения электросопротивления указывают, что с точки зрения транспортных свойств фазовый переход в кристалле FeBO_3 при давлении 46 ГПа,

наблюдавшийся в оптических спектрах, представляет собой переход диэлектрик—полупроводник, а последующий переход в металлическое состояние происходит плавно и растягивается на очень большой интервал давлений.

6.3. Транспортные свойства кристаллов ортоферрита LaFeO_3 и монооксида NiO

при сверхвысоких давлениях

6.3.1. Ортоферрит LaFeO_3 . Эксперименты по измерению электросопротивления при сверхвысоких давлениях (до 120 ГПа) были проведены также на ортоферрите LaFeO_3 [35]. Обнаружено, что при возрастании давления в интервале 20–50 ГПа сопротивление уменьшается примерно на шесть порядков, и затем продолжает плавно уменьшаться при дальнейшем возрастании давления, подобно тому, как это происходит в кристалле FeBO_3 . Процесс металлизации растягивается до значения $P = 120$ ГПа, при котором на кривых $\rho(T)$ появляется металлический характер проводимости. Слишком протяжённый характер перехода по давлению в области $P = 40$ ГПа, где ранее наблюдался магнитный коллапс [34], по-видимому, связан с большими градиентами давления на образце вследствие негидростатических условий эксперимента.

6.3.2. Монооксид NiO . Отметим предпринятые попытки найти переход диэлектрик—металл в монооксиде никеля NiO , который был выбран Моттом в его пионерских работах [1, 5] в качестве модельного кристалла при создании теории моттовского диэлектрика с большой величиной $d-d$ -щели U . В наших экспериментах при измерении электросопротивления в NiO удалось поднять давление до 220 ГПа, но никаких электронных переходов не было обнаружено. Недавние исследования рентгеновской дифракции показали, что в NiO не наблюдаются никакие структурные переходы при давлениях вплоть до 147 ГПа [163]. По-видимому, в NiO реализуется некая промежуточная ситуация, при которой мотт-хаббардовская $d-d$ -щель U сравнима по величине с щелью переноса заряда $p-d$ [4, 7, 8].

7. Теоретические подходы.

Эффекты подавления сильных электронных корреляций внешним давлением.

Новый механизм перехода

диэлектрик—металл, связанный с уменьшением эффективного параметра Хаббарда при спиновых HS—LS-кроссоверах

Оксиды 3d-переходных металлов в большинстве случаев являются моттовскими диэлектриками с широкой щелью между валентной зоной и зоной проводимости. Сильные электронные корреляции приводят к высокоспиновым состояниям 3d-ионов. Энергия корреляции локализованных d-электронов характеризуется параметром Хаббарда U (кулоновское отталкивание) [4, 164] и степень локализации определяется соотношением U/W , где W — ширина зоны. При воздействии высокого давления режим сильных корреляций ($U/W \gg 1$) может нарушиться, так как W увеличивается с увеличением давления вследствие возрастания интегралов межатомных перескоков электронов, а U может уменьшаться в

результате увеличения экранирования. Моттовский диэлектрик становится металлом, при этом локализованный магнитный момент коллапсирует. Расчёты методом Монте-Карло для многоорбитальной модели Хаббарда [165] предсказывают металлическое поведение при $U/W < \sqrt{N}$, где N — орбитальное вырождение ($N = 5$ для иона железа), и критическое значение $U/W = 2,24$ определяет металлизацию и магнитный коллапс.

Магнитный переход с изменением спинового состояния $HS \rightarrow LS$ может возникнуть вследствие либо расширения d -зоны, либо изменения кристаллического поля [166]. Если расщепление t_{2g} - и e_g -состояний кристаллическим полем становится больше, чем обменное расщепление (энергия Хунда), то магнитный коллапс наступает вследствие изменения заселённости этих состояний. Для описания поведения магнитных оксидов при изменении давления Р. Коэн с сотрудниками [9] применили теорию обобщённого градиента (GGA) в приближении локальной плотности (LDA, Local Density Approximation) при анализе модели Стонера [167, 168], описывающей критерий стабильности магнитного состояния. Было показано, что в монооксидах FeO, MnO, CoO и NiO со структурой каменной соли при увеличении давления в области 200–300 ГПа должен наблюдаться магнитный коллапс из-за уширения d -зоны, а небольшие изменения кристаллического поля играют второстепенную роль и проявляются лишь в характере самого перехода. Уширение зоны возникает из-за увеличения гибридизации как следствие уменьшения расстояния между ионами при возрастании давления. При этом характер химической связи изменяется от ионного до металлического и происходит переход диэлектрика в металл. Уменьшение межатомного расстояния увеличивает параметр $d-d$ -перескока t . Диэлектрик Мотта–Хаббарда, для которого при $P = 0$ выполняется соотношение $U \gg W = zt$ (z — число ближайших соседей), может с возрастанием давления перейти в металлическое состояние при $W \geq U$. Этот вывод, однако, основан на модели Хаббарда, в которой нет орбитального вырождения d -электронов. Как указывалось в разделах 4.6, 5.6 и 6.3, эксперименты при высоких давлениях в монооксиде NiO не обнаружили никаких переходов при увеличении давления вплоть до 220 ГПа.

Теоретические расчёты по методу функционала плотности, недавно проведённые Парлинским [25] непосредственно для кристалла бората железа $FeBO_3$, предсказали магнитный и структурный фазовые переходы и металлизацию с исчезновением щели в спектре электронных состояний в области давлений 20–60 ГПа с большим гистерезисом. Причём согласно [25] в фазе высокого давления ионы железа должны обладать небольшим магнитным моментом, примерно в четыре раза меньшим, чем в фазе низкого давления. Однако наши экспериментальные результаты, описанные в разделах 3.1, 4.1, 5.2 и 6.2, обнаружили в этом кристалле магнитный, структурный и электронный (диэлектрик–полупроводник) переходы при $P \approx 49$ ГПа без гистерезиса, а переход в металлическое состояние происходит по другому сценарию при $P > 210$ ГПа.

Теоретический анализ электронной структуры кристаллов боратов $FeBO_3$ и $GdFe_3(BO_3)_4$ в фазе низкого и высокого давлений проведён в работах С.Г. Овчинникова с соавторами [20, 86, 106, 139, 141, 150]. Теория использует обобщённый метод сильной связи для мно-

гозонной $p-d$ -модели [106] и сочетает в себе идеи квазичастиц теории ферми-жидкости Ландау с идеями Хаббарда о преобладающей роли внутриузельных кулоновских взаимодействий для систем с сильными электронными корреляциями. Установлено, что специфика кристаллической структуры боратов связана с очень сильной sp -гибридизацией внутри BO_3 -группы, которая влечёт за собой слабую $p-d$ -гибридизацию ионов $O-Fe$ и малую ширину d -зоны. Дополнительное сужение d -зоны происходит в антиферромагнитной фазе за счёт спин-поляронного эффекта [141, 150]. Зонные расчёты выполнены из первых принципов методом функционала плотности в приближении локальной спиновой плотности [169], а также на основе метода молекулярных орбиталей кластера FeB_6O_6 [150]. Одноэлектронное описание sp -состояний бора и кислорода сочетается с многоэлектронным описанием d -состояний железа [141]. Потолок заполненной валентной зоны ε_V формируется в основном s - и p -состояниями кислорода, тогда как дно пустой зоны проводимости ε_C формируется в основном s - и p -состояниями бора. Спектр оптического поглощения формируют, наряду с экситонами, дополнительные возбуждения с переносом заряда (которые в $FeBO_3$ определяют природу диэлектрической щели $E_{g0} = \varepsilon_C - \varepsilon_V$), и энергии квазичастиц d -типа вычисляются через термы d^4 -, d^5 - и d^6 -конфигураций [141].

В рамках этой модели влияние давления на электронную структуру кристаллов $FeBO_3$ и $GdFe_3(BO_3)_4$ детально исследовано в работах [86, 139]. Зонная структура мотт-хаббардовских диэлектриков должна зависеть от давления в основном по двум причинам: (1) увеличение ширины d -зоны с возрастанием давления из-за усиления интегралов межатомных перескоков электронов; (2) изменение кристаллического поля под действием давления. Расчёты с учётом специфики кристаллической структуры (сильная sp -гибридизация внутри BO_3 -кластера) показали, что в кристаллах боратов $FeBO_3$ и $GdFe_3(BO_3)_4$ определяющее влияние на электронную структуру оказывает увеличение параметра кристаллического поля Δ с возрастанием давления, в то время как эффект уширения зоны мал [86, 139]. Это принципиально отличается от ситуации в монооксидах [9], где, наоборот, эффект кристаллического поля считается пренебрежимо малым и решающую роль играет уширение d -зоны.

Как обсуждалось в разделе 6.1, с возрастанием Δ происходит кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний иона $Fe^{3+}(d^5)$, что объясняет коллапс магнитного момента. Кроме этого, с возрастанием Δ аналогичный кроссовер должен происходить также и для $Fe^{2+}(d^6)$ - и $Fe^{4+}(d^4)$ -конфигураций. С учётом эффекта переноса заряда, это значительно влияет на величину эффективного параметра Хаббарда [170]:

$$U_{\text{eff}}(d^5) = E_0(d^4) + E_0(d^6) - 2E_0(d^5), \quad (17)$$

где $E_0(d^n)$ — энергии основных состояний для d^n -конфигураций при нормальном давлении. Параметр U_{eff} является мерой кулоновских корреляций и представляет собой щель между верхней хаббардовской зоной с энергией $\Omega_c = E_0(d^{n+1}) - E_0(d^n)$ (зона проводимости) и нижней хаббардовской зоной, $\Omega_v = E_0(d^n) - E_0(d^{n-1})$ (валентная зона) [171]. Значение параметра U_{eff} в фазе низкого давления определяется высокоспиновыми термами основных состояний d^4 -, d^5 - и d^6 -конфигураций, а в

фазе высокого давления — низкоспиновыми термами. Результаты расчёта для FeBO_3 показывают, что это приводит к скачкообразному уменьшению U_{eff} в точке спинового перехода почти в три раза [139]. При этом, однако, металлизации в кристалле FeBO_3 не происходит из-за малой ширины d-зоны и кристалл переходит из состояния диэлектрика в состояние полупроводника. На основе экспериментальных данных рассчитаны параметры теории, удовлетворяющие эксперименту. Теория качественно объясняет многие эффекты, наблюдавшиеся экспериментально в кристаллах FeBO_3 , включая увеличение температуры Нееля с возрастанием давления и причину перехода в полупроводниковое, а не в металлическое состояние, а также предсказывает переход в металлическое состояние при дальнейшем возрастании давления [20, 139, 171]. Близость параметров электронной структуры в кристаллах FeBO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ приводит к тому, что электронные переходы, связанные со спиновым кроссовером, происходят в этих кристаллах в близких областях критических давлений ($P_c \approx 43$ ГПа в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $P_c \approx 48$ ГПа в FeBO_3) [86, 139] (см. рис. 18).

Дальнейшее развитие идея влияния спиновых кроссоверов на энергию электронных корреляций получила в работах [155–157] после экспериментального открытия перехода диэлектрик–металл при высоких давлениях в мультiferроике BiFeO_3 [157] и доказательстве его связи со спиновым HS–LS-переходом [43]. В результате был предложен новый механизм перехода диэлектрик–металл (ИМТ) в мотт-хаббардовских диэлектриках [156, 157]. Этот механизм может быть реализован при сжатии кристаллической решётки и инициирован переходом $3d^5$ -ионов из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Спиновый HS–LS-кроссовер уменьшает эффективный параметр Хаббарда U_{eff} до величины, необходимой для выполнения условия перехода диэлектрик–металл в моттовском механизме, $U_{\text{eff}}/W \approx 1$, где W — ширина d-зоны. Таким образом, к известным механизмам ИМТ ("уширение зоны" (the bandwidth control mechanism) и "легиrowание носителями" (the "band-filling" control mechanism)) добавился новый механизм, который было предложено называть "механизм управления энергией Хаббарда" (Hubbard energy control — HEC mechanism).

Известно, что спиновый HS–LS-кроссовер происходит вследствие конкуренции между энергией кристаллического поля $\Delta = 10Dq$ и хундовским интегралом внутриатомного обмена J [172]. Обычно приложенное давление увеличивает Δ , но не изменяет существенно параметр J . Однако эта конкуренция может привести к уменьшению эффективного параметра Хаббарда U_{eff} в сжатом кристалле из-за понижения спина при HS–LS-переходе. Анализ соотношения Δ/J показал [155, 156], что для ионов переходных элементов с конфигурацией d^5 существуют три области ($\Delta/J < 2$, $2 \leq \Delta/J \leq 3$ и $3 \leq \Delta/J$), в которых эффективный параметр Хаббарда U_{eff} ведёт себя с возрастанием давления по-разному. Переход из одной области в другую происходит в результате спиновых HS–LS-кроссоверов поочередно в d^4 -, d^5 - и d^6 -конфигурациях, что приводит к резкому изменению параметра U_{eff} (рис. 21). В этом случае условие ИМТ-перехода $U_{\text{eff}}(P) = W(P)$ может выполняться при гораздо меньших давлениях, чем в механизме "уширения d-зоны", где параметр U_{eff} считается независимым от давления. Диаграмма, объясняющая новый механизм ИМТ-перехода Мотта–Хаббарда, показана на рис. 21. На ней

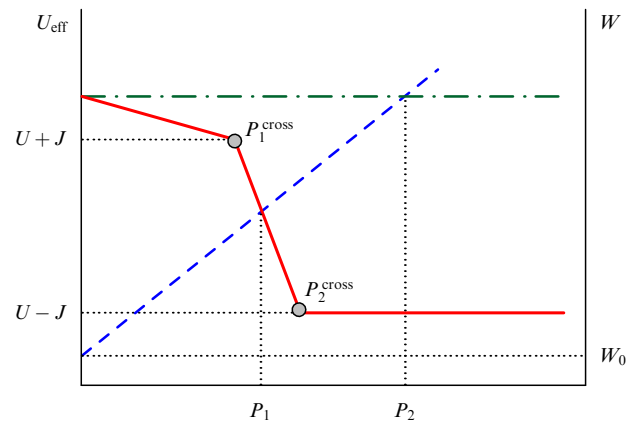


Рис. 21. Диаграмма, объясняющая новый механизм перехода Мотта–Хаббарда. Показаны зависимости от давления эффективного параметра Хаббарда U_{eff} (сплошные линии) и ширины d-зоны W (штриховая линия) для конфигурации d^5 с учётом эффекта спинового кроссовера в точках P_1^{cross} и P_2^{cross} , где происходит изменение спина в d^6 -, d^4 - и d^5 -конфигурациях. Пересечение линий $U_{\text{eff}}(P)$ и $W(P)$ в точках P_1 и P_2 соответствует переходу диэлектрик–металл. Штрихпунктирная (зелёная) линия показывает постоянный уровень U_0 , когда U_{eff} не зависит от P . Изменение параметра U_{eff} при спиновом кроссовере приводит к тому, что согласно новому механизму переход диэлектрика в металл в точке P_1 происходит гораздо раньше, чем согласно механизму "уширения d-зоны" в точке P_2 .

представлена зависимость параметров U_{eff} и W от давления для конфигурации d^5 с учётом эффекта спинового кроссовера в точках P_1^{cross} и P_2^{cross} . С возрастанием давления переход диэлектрик–металл может происходить по разным сценариям в зависимости от скорости изменения W и спиновых состояний d^n -конфигураций [155, 156]. Из примера, приведённого на рис. 21, ясно видно, что изменение параметра U_{eff} при спиновом кроссовере приводит к тому, что согласно новому механизму переход диэлектрика в металл в точке P_1 происходит гораздо раньше, чем согласно механизму "уширения d-зоны" в точке P_2 . Численные оценки для кристалла BiFeO_3 показали, что значение критического давления P_{met} , при котором происходит металлизация в новом механизме "управления энергией Хаббарда", составляет $P_{\text{met}} \approx 55$ ГПа, что находится в хорошем согласии с данными эксперимента. В то же время оценка в рамках механизма "уширения d-зоны" даёт $P_{\text{met}} \approx 370$ ГПа [156].

Анализ возможных сценариев ИМТ-переходов для соединений с различными d^n -конфигурациями показал, что наиболее эффективно спиновые кроссоверы приводят к подавлению электронных корреляций в случае d^5 -конфигурации. Для d^6 -ионов, наоборот, параметр U_{eff} может увеличиваться при переходе в низкоспиновое состояние, а для других d^n -конфигураций этот параметр либо слабо зависит от спиновых состояний, либо совсем от них не зависит [155, 156].

Аналогичное объяснение эффектов коллапса магнитного момента и объёма элементарной ячейки с одновременной металлизацией было предложено для кристалла MnO [173]. В рамках расчётов по методу LDA + DMFT (DMFT — Dynamical Mean Field Theory) показано, что эти эффекты также связаны с HS–LS-переходом в $3d^5$ -ионах марганца при высоких давлениях (в области 120 ГПа) [173].

Экспериментальное открытие спиновых кроссоверов при высоких давлениях в целом ряде кристаллов стиму-

лировало активный интерес теоретиков к объяснению различных свойств материалов с учётом этого эффекта. Влияние давления на структурные, магнитные и электронные свойства мультиферроика BiFeO_3 было исследовано также в работе [160] с помощью расчётов из первых принципов по методу $\text{LDA} + U$ (U — гамильтониан Хаббарда). Результаты расчётов показывают, что в области $P \approx 40\text{--}50$ ГПа происходит спиновый HS–LS-переход, который влечёт за собой структурный, магнитный и электронный (диэлектрик–металл) переходы. Температура Нееля при спиновом переходе в LS-состояние понижается примерно в десять раз. Интересно, что в фазе высокого давления LS-состояние кристалла может быть либо антиферромагнитным (AFM), либо ферромагнитным (FM), причём вероятность основного FM-состояния возрастает с повышением давления. При этом электронная структура LS-фазы сильно зависит от типа магнитного порядка. При AFM-порядке кристалл является полупроводником (щель около 0,8 эВ), а при FM-упорядочении — полуметаллом [160]. При комнатной температуре в парамагнитном состоянии LS-фаза кристалла BiFeO_3 должна быть металлом, так как в термически равновесном состоянии большая электронная плотность соответствует уровню Ферми [160]. Эти выводы теории хорошо согласуются с нашими экспериментальными данными для этого кристалла [42, 148, 156, 157].

Расчёты по методу $\text{LDA} + U$ недавно также применялись для исследования свойств ортоферрита лютеция LuFeO_3 [174] при высоких давлениях. Результаты расчётов предсказывают изоструктурный фазовый переход при $P \approx 50$ ГПа с уменьшением объёма элементарной ячейки на 6% и коллапс магнитного момента иона железа — его уменьшение на $3\mu_B$ — при переходе в низкоспиновое состояние. Эти данные хорошо соответствуют экспериментально обнаруженным в ряде ортоферритов эффектам [35, 118, 119, 121, 122].

Теоретические расчёты в рамках метода $\text{LDA} + \text{DMFT}$ проведены также с целью исследования парамагнитной и магнитно-упорядоченной фаз гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от объёма элементарной ячейки [175]. Установлено, что с уменьшением объёма может произойти переход диэлектрик–металл первого рода с одновременным спиновым HS–LS-переходом. Экспериментально обнаруженные переходы в области давлений $P \approx 50$ ГПа [32, 33, 176–178] объясняются коллапсом объёма элементарной ячейки гематита вследствие изменений в электронной структуре, связанных со спиновыми HS–LS-переходами [175].

Как указывалось в разделе 6.1, на примере кристалла BiFeO_3 в работе [43] экспериментально показано, что вопрос первичности курицы или яйца, т.е. вопрос о том, что является причиной, а что следствием переходов, решается в пользу спинового HS–LS-кроссовера — как первопричины изменения магнитных, структурных и транспортных свойств.

8. Заключение

Спиновые HS–LS-переходы при воздействии высоких давлений экспериментально наблюдались в целом ряде соединений $3d^5$ -металлов с различной кристаллической структурой, включая ортоферриты $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Lu}$), бораты FeBO_3 , $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,

мультиферроик BiFeO_3 и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что в этих системах при спиновом кроссовере оптическая щель уменьшается от значения около 3 эВ, типичного для диэлектриков, до величин меньших 1 эВ, характерных для полупроводников, или даже до нуля (в кристаллах $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и BiFeO_3), что указывает на металлизацию. С возрастанием давления все соединения переходят в металлическое состояние, однако сценарии этих переходов различны. В ряде случаев (например, в FeBO_3 и $R\text{FeO}_3$) спиновый кроссовер индуцирует переход диэлектрик–полупроводник, а металлизация происходит лишь при дальнейшем повышении давления с плавным уменьшением диэлектрической щели. В кристаллах BiFeO_3 и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ металлизация происходит непосредственно при спиновом кроссовере в $3d^5$ -ионах. Наличие размытости спиновых переходов по давлению при конечных температурах позволяет прояснить сам сценарий, последовательность и первопричину переходов. В частности, совокупность экспериментальных данных по воздействию высоких давлений на кристалл BiFeO_3 показывает, что при конечных температурах HS-диэлектрик с возрастанием давления вначале переходит в LS-диэлектрик (или полупроводник), и лишь затем — в LS-металл. По-видимому, HS-диэлектрик не может перейти непосредственно в металл без образования LS-состояния. Наблюдающиеся магнитные переходы (эффект магнитного коллапса) являются естественным результатом спинового HS–LS-перехода. Кроме того, структурные аномалии, связанные с уменьшением объёма элементарной ячейки, также могут быть объяснены уменьшением ионного радиуса ионов железа при переходе из HS-состояния в LS-состояние. Отсутствие заметных структурных аномалий в кристаллах $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и BiFeO_3 при спиновом HS–LS-кроссовере доказывает, что причиной металлизации в этих кристаллах являются спиновые, а не структурные переходы. Таким образом, при конечных температурах спиновый HS–LS-кроссовер является первопричиной всех фазовых превращений при воздействии высоких давлений.

Изменение магнитной и электронной структуры можно объяснить моттовским переходом с подавлением или разрывом сильных $d\text{--}d$ -электронных корреляций. Важнейшим результатом, полученным в ходе выполнения данного комплекса исследований, является обнаружение в моттовских диэлектриках нового механизма перехода диэлектрик–металл, связанного с резким уменьшением эффективного параметра Хаббарда U_{eff} при спиновом HS–LS-кроссовере в электронной системе d^5 -ионов. (Hubbard energy control mechanism). Интересно, что с точки зрения термодинамики сам спиновый кроссовер не является фазовым переходом, так как здесь нет параметра порядка, различающего HS- и LS-состояния. При $T = 0$ изменение спина должно быть скачкообразным и спиновый кроссовер можно рассматривать как квантовую критическую точку, в которой должен наблюдаться скачок спиновой энтропии [161, 179].

Благодарности. Мы благодарим С.Г. Овчинникова за теоретический вклад и плодотворное обсуждение результатов наших экспериментов, а также за прочтение рукописи и сделанные ценные замечания; В.В. Стружкина, И.А. Трояна, К.В. Фролова, М.И. Еремца, М. Ху, Ю.-Ф. Линя и П. Чоу — за участие в экспериментах при

высоких давлениях и значительную помощь. Работа поддержана Федеральным агентством по науке и инновациям (контракт № 01.164.12.НВ11), грантами РФФИ 08-02-00897а и 07-02-00490-а и программой ОФН РАН "Сильно коррелированные электронные системы".

Список литературы

- Mott N F *Metal-insulator Transitions* 2nd ed. (London: Taylor and Francis, 1990)
- Изюмов Ю А, Кацнельсон М И, Скрябин Ю Н *Магнетизм коллективизированных электронов* (М.: Физматлит, 1994)
- Georges A et al. *Rev. Mod. Phys.* **68** 13 (1996)
- Zaanen J, Sawatzky G A, Allen J W *Phys. Rev. Lett.* **55** 418 (1985)
- Mott N F *Proc. Phys. Soc. London A* **62** 416 (1949)
- Mott N F *Can. J. Phys.* **34** 1356 (1956)
- Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K *Phys. Rev. B* **44** 943 (1991)
- Hüfner S et al. *Solid State Commun.* **52** 793 (1984)
- Cohen R E, Mazin I I, Isaak D G *Science* **275** 654 (1997)
- Eremets M I *High Pressure Experimental Methods* (Oxford: Oxford Univ. Press, 1996) p. 48
- Gavriliuk A G, Mironovich A A, Struzhkin V V *Rev. Sci. Instrum.* **80** 043906 (2009)
- Bernal I, Struck C W, White J G *Acta Cryst.* **16** 849 (1963)
- Петров М П и др. *ФТТ* **14** 109 (1972) [Petrov M P et al. *Sov. Phys. Solid State* **14** 87 (1972)]
- Wolfe R, Kurtzig A J, LeCraw R C *J. Appl. Phys.* **41** 1218 (1970)
- Эдельман И С и др. *ФТТ* **14** 2810 (1972) [Edelman I S et al. *Sov. Phys. Solid State* **14** 2442 (1972)]
- Саркисян В А и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 788 (2002) [Sarkisyan V A et al. *JETP Lett.* **76** 664 (2002)]
- Menil F J *Phys. Chem. Solids* **46** 763 (1985)
- Lines M E, Eibschutz M *Physica C* **166** 235 (1990)
- Троян И А и др. *Письма в ЖЭТФ* **74** 26 (2001) [Trojan I A et al. *JETP Lett.* **74** 24 (2001)]
- Гаврилюк А Г и др. *ЖЭТФ* **127** 780 (2005) [Gavriliuk A G et al. *JETP* **100** 688 (2005)]
- Любутин И С и др. *Изв. РАН, Сер. физ.* **67** 1018 (2003)
- Lyubutin I S et al., in *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Synchrotron Radiation in Materials Science: SRMS-5, Chicago July 30 – Aug. 2, 2006*, SRMS5-130; <http://www.aps.anl.gov/News/Conferences/2006/SRMS/>
- Smirnov G V *Hyperfine Interact.* **123/124** 31 (1999)
- Lyubutin I S, Gavriliuk A G "High-pressure transmission and synchrotron Mössbauer spectroscopy of transition-metal oxides", in *Sixth Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Seeheim, Germany, 7–11 June, 2006, Abstracts*, p. P-43
- Parlinski K *Eur. Phys. J. B* **27** 283 (2002)
- Любутин И С и др. *Письма в ЖЭТФ* **82** 797 (2005) [Lyubutin I S et al. *JETP Lett.* **82** 702 (2005)]
- Белов К П, Зайцева М А "Ферриты редкоземельных элементов и иттрия со структурой граната", в кн. Смит Я, Вейн Х *Ферриты. Физические свойства и практическое применение* (М.: ИЛ, 1962)
- Пахомов А С, в сб. *Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов* (Под ред. К П Белова, Ю Д Третьякова) (М.: Изд-во МГУ, 1971) с. 7
- Любутин И С, Макаров Е Ф, Повицкий В А *ЖЭТФ* **53** 65 (1967) [Lyubutin I S, Makarov E F, Povitskii V A *Sov. Phys. JETP* **26** 44 (1967)]
- Любутин И С, в сб. *Физика и химия ферритов* (Под ред. К П Белова, Ю Д Третьякова) (М.: Изд-во МГУ, 1973) с. 68
- Pasternak M P et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 4663 (1999)
- Любутин И С, Гаврилюк А Г *Изв. РАН, Сер. физ.* **71** 1635 (2007) [Lyubutin I S, Gavriliuk A G *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **71** 1594 (2007)]
- Lyubutin I S, Gavriliuk A G, Struzhkin V V *MRS Symp. Proc.* **987** 167 (2007)
- Hearne G R et al. *Phys. Rev. B* **51** 11495 (1995)
- Xu W M et al. *Phys. Rev. B* **64** 094411 (2001)
- Mao H-K et al. *J. Geophys. Res.* **79** 1165 (1974)
- Pasternak M P et al. *Phys. Rev. B* **50** 6446 (1994)
- Rozenberg G Kh et al. *Phys. Rev. B* **53** 6482 (1996)
- Ding Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 045508 (2008)
- Rozenberg G Kh et al. *Phys. Rev. B* **75** 020102(R) (2007)
- Pasternak M P et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **265** L107 (2003)
- Pasternak M P *Hyperfine Interact.* **151** – 152 253 (2003)
- Любутин И С, Гаврилюк А Г, Стружкин В В *Письма в ЖЭТФ* **88** 601 (2008) [Lyubutin I S, Gavriliuk A G, Struzhkin V V *JETP Lett.* **88** 524 (2008)]
- Звездин А К, Пятаков А П *УФН* **174** 465 (2004) [Zvezdin A K, Pyatakov A P *Phys. Usp.* **47** 416 (2004)]
- Смоленский Г А, Чупис И Е *УФН* **137** 415 (1982) [Smolenskii G A, Chupis I E *Sov. Phys. Usp.* **25** 475 (1982)]
- Смоленский Г А и др. *ЖЭТФ* **43** 877 (1962) [Smolenskii G A et al. *Sov. Phys. JETP* **16** 622 (1963)]
- Веневцев Ю Н, Жданов Г С, Соловьев С П *Кристаллография* **4** 575 (1959) [Venetsev Yu N, Zhdanov G S, Solov'ev S P *Sov. Phys. Crystallogr.* **4** 538 (1960)]
- Sosnowska I, Neumaier T P, Steichele E J *Phys. C* **15** 4835 (1982)
- Sosnowska I et al. *Physica B* **180** – 181 117 (1992)
- Залесский А В и др. *ЖЭТФ* **122** 116 (2002) [Zalenskii A V et al. *JETP* **95** 101 (2002)]
- Wang J et al. *Science* **299** 1719 (2003)
- Béa H, Paruch P *Nature Mater.* **8** 168 (2009)
- Гаврилюк А Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **82** 243 (2005) [Gavriliuk A G et al. *JETP Lett.* **82** 224 (2005)]
- Gavriliuk A G et al. *MRS Symp. Proc.* **987** 147 (2007)
- Kamimura T et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **104** – 107 255 (1992)
- King H E (Jr.), Prewitt C T *Acta Cryst. B* **38** 1877 (1982)
- Kusaba K et al. *J. Phys. Chem. Solids* **58** 241 (1997)
- Taylor L A, Mao H K *Science* **170** 850 (1970)
- Rueff J-P et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 3284 (1999)
- Tsutsumi K, Nakamori H, Ichikawa K *Phys. Rev. B* **13** 929 (1976)
- Hermesmeier B et al. *Phys. Rev. Lett.* **61** 2592 (1988)
- Badro J et al. *Science* **300** 789 (2003)
- Peng G et al. *Appl. Phys. Lett.* **65** 2527 (1994)
- de Groot F M F et al. *Phys. Rev. B* **51** 1045 (1995)
- Wang X, de Groot F M F, Cramer S P *Phys. Rev. B* **56** 4553 (1997)
- Badro J et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 4101 (1999)
- Rueff J P et al. *Phys. Rev. B* **60** 14510 (1999)
- Любутин И С и др. *Письма в ЖЭТФ* **84** 610 (2006) [Lyubutin I S et al. *JETP Lett.* **84** 518 (2006)]
- Гаврилюк А Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **84** 190 (2006) [Gavriliuk A G et al. *JETP Lett.* **84** 161 (2006)]
- Leonyuk N I, Leonyuk L I *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **31** 179 (1995)
- Leonyuk N I *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **31** 279 (1995)
- Jaquet D J *Alloys Comp.* **323** – 324 204 (2001)
- Huang M et al. *Opt. Commun.* **208** 163 (2002)
- Chen X et al. *J. Phys. Condens. Matter* **13** 1171 (2001)
- Klimin S A et al. *Acta Cryst. B* **61** 481 (2005)
- Звездин А К и др. *Письма в ЖЭТФ* **81** 335 (2005) [Zvezdin A K et al. *JETP Lett.* **81** 272 (2005)]
- Zvezdin A K et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **300** 224 (2006)
- Balaev A D et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **258** – 259 532 (2003)
- Bezmaternykh L N et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **272** – 276 E359 (2004)
- Levitin R Z et al. *Письма в ЖЭТФ* **79** 531 (2004) [JETP Lett. **79** 423 (2004)]
- Kharamova S A et al. *ЖЭТФ* **128** 1252 (2005) [JETP **101** 1098 (2005)]
- Мо Н et al. *Phys. Rev. B* **78** 214407 (2008)
- Панкрац А И и др. *ЖЭТФ* **126** 887 (2004) [Pankrats A I et al. *JETP* **99** 766 (2004)]

84. Звездин А К и др. *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах* (М.: Наука, 1985)
85. Любутин И С и др. "Подавление сильных электронных корреляций в кубическом гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и тригональном борате $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при высоких давлениях", в сб. *Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления, СКЭСЦКЯ-2005: 3-й семинар, ИФВД РАН, г. Троицк, Московская обл., 12 мая 2005 г., Тезисы* (Троицк: ИФВД, 2005) с. 23
86. Гаврилюк А Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 482 (2004) [Gavriliuk A G et al. *JETP Lett.* **80** 426 (2004)]
87. Wertheim G K *Mössbauer Effect. Principles and Applications* (New York: Academic Press, 1964) [Вертхейм Г *Эффект Мессбауэра. Принципы и применения* (М.: Мир, 1966) с. 63]
88. Gütlich P "Spin transition in iron compounds", in *Chemical Mössbauer Spectroscopy* (Ed. R H Herber) (New York: Plenum Press, 1984) p. 27
89. Lin J-F et al. *Phys. Rev. B* **75** 177102 (2007)
90. Lin J-F et al. *Phys. Rev. B* **73** 113107 (2006)
91. Lin J-F et al. *Nature* **436** 377 (2005)
92. Speziale S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 17918 (2005)
93. Kantor I Yu, Dubrovinsky L S, McCammon C A *Phys. Rev. B* **73** 100101(R) (2006)
94. Пушаровский Д Ю *Природа* (11) 119 (1980)
95. Пушаровский Д Ю, Оганов А Р *Кристаллография* **51** 819 (2006) [Pushcharovsky D Yu, Oganov A R *Crystallogr. Rep.* **51** 767 (2006)]
96. Пушаровский Д Ю, Пушаровский Ю М *Соросовский образ. журн.* (11) 111 (1998)
97. Пушаровский Д Ю *УФН* **172** 480 (2002) [Pushcharovskii D Yu *Phys. Usp.* **45** 439 (2002)]
98. Sherman D M *J. Geophys. Res.* **96** (B9) 14299 (1991)
99. Spiering H et al. *Chem. Phys.* **68** 65 (1982)
100. Чалабов Р И и др. *Кристаллография* **27** 516 (1982) [Chalabov R I et al. *Sov. Phys. Crystallogr.* **27** 312 (1982)]
101. Köppen H et al. *Chem. Phys. Lett.* **91** 348 (1982)
102. Lyubutin I S, Gavriliuk A G *Acta Cryst. A* **62** 259 (2006)
103. Lin J-F et al. *Am. Mineralogist* **94** 594 (2009)
104. Bancroft G M *Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists* (New York: Wiley, 1973)
105. Ingalls R *Phys. Rev.* **133** A787 (1964)
106. Овчинников С Г *Письма в ЖЭТФ* **77** 808 (2003) [Ovchinnikov S G *JETP Lett.* **77** 676 (2003)]
107. Ovchinnikov S G *J. Phys. Condens. Matter* **17** S743 (2005)
108. Tanabe Y, Sugano S *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 753 (1954)
109. Gavriliuk A G et al. *Письма в ЖЭТФ* **75** 25 (2002) [*JETP Lett.* **75** 23 (2002)]
110. Murnaghan F D *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30** 244 (1944)
111. Birch F *Phys. Rev.* **71** 809 (1947)
112. Geller S *J. Chem. Phys.* **24** 1236 (1956)
113. Marezio M, Remeika J P, Dernier P D *Acta Cryst. B* **26** 2008 (1970)
114. Любутин И С, Дмитриева Т В, Степин А С *ЖЭТФ* **115** 1070 (1999) [Lyubutin I S, Dmitrieva T V, Stepin A S *JETP* **88** 590 (1999)]
115. Найш В Е, Туров Е А *ФММ* **11** 321 (1961)
116. Туров Е А, Найш В Е *ФММ* **9** 10 (1960)
117. Eibschütz M, Shtrikman S, Treves D *Phys. Rev.* **156** 562 (1967)
118. Гаврилюк А Г и др. *ЖЭТФ* **117** 375 (2000) [Gavrilyuk A G et al. *JETP* **90** 330 (2000)]
119. Gavriliuk A G et al. *Hyperfine Interact.* **126** 305 (2000)
120. Любутин И С и др. *Изв. РАН, Сер. физ.* **65** 969 (2001)
121. Гаврилюк А Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **77** 747 (2003) [Gavriliuk A G et al. *JETP Lett.* **77** 619 (2003)]
122. Gavriliuk A G et al. *MRS Symp. Proc.* **499** 393 (1998)
123. Campá J A et al. *Chem. Mater.* **9** 237 (1997)
124. Гаврилюк А Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **86** 226 (2007) [Gavriliuk A G et al. *JETP Lett.* **86** 197 (2007)]
125. Hazen R M, Finger L W *Comparative Crystal Chemistry* (New York: Wiley, 1982)
126. Palai R et al. *Phys. Rev. B* **77** 014110 (2008)
127. Scott J F et al. *J. Am. Ceramic Soc.* **91** 1762 (2008)
128. Gavriliuk A G et al. *Письма в ЖЭТФ* **83** 41 (2006) [*JETP Lett.* **83** 37 (2006)]
129. Geller S et al. *Phys. Rev.* **137** A1034 (1965)
130. Rodic D et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **191** 137 (1999)
131. Троян И А, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Троицк: ИФВД РАН, 2003) с. 41
132. Clendenen R L, Drickamer H G *J. Chem. Phys.* **44** 4223 (1966)
133. Huang E *High Pressure Res.* **13** 307 (1995)
134. Wang Jifang, Fisher E S, Manghnazmi M H *Chinese Phys. Lett.* **8** 153 (1991)
135. Wood D L, Remeika J P, Kolb E D *J. Appl. Phys.* **41** 5315 (1970)
136. Wickersheim K A, Lefever R A *J. Chem. Phys.* **36** 844 (1962)
137. Kahn F J, Pershan P S, Remeika J P *Phys. Rev.* **186** 891 (1969)
138. Bocquet A E et al. *Phys. Rev. B* **45** 1561 (1992)
139. Гаврилюк А Г и др. *ЖЭТФ* **126** 650 (2004) [Gavriliuk A G et al. *JETP* **99** 566 (2004)]
140. Gavriliuk A G et al. "Tentative phase diagram of FeBO_3 ", in *Joint 19-th AIRAPT-EHPRG Intern. Conf. on High Pressure Science and Technology, July 7–11, 2003, Bordeaux, France, Abstracts*, p. 16h20
141. Овчинников С Г, Заблуда В Н *ЖЭТФ* **125** 150 (2004) [Ovchinnikov S G, Zablude V N *JETP* **98** 135 (2004)]
142. Bayukov O A et al. *Physica B* **359–361** 1321 (2005)
143. Gavriliuk A G et al. *J. Phys. Condens. Matter* **17** 7599 (2005)
144. Clogston A M *J. Appl. Phys.* **31** S198 (1960)
145. Wood D L, Remeika J P *J. Appl. Phys.* **38** 1038 (1967)
146. Gavriliuk A G et al. *Письма в ЖЭТФ* **82** 682 (2005) [*JETP Lett.* **82** 603 (2005)]
147. Gyorgy E M et al. *J. Appl. Phys.* **50** 2883 (1979)
148. Гаврилюк А Г, Любутин И С, Стружкин В В *Письма в ЖЭТФ* **86** 604 (2007) [Gavriliuk A G, Lyubutin I S, Struzhkin V V *JETP Lett.* **86** 532 (2007)]
149. Заблуда В Н и др. *ФТТ* **47** 474 (2005) [Zabluda V N et al. *Phys. Solid State* **47** 489 (2005)]
150. Иванова Н Б и др. *ЖЭТФ* **121** 354 (2002) [Ivanova N B et al. *JETP* **94** 299 (2002)]
151. Гаврилюк А Г и др. *ЖЭТФ* **119** 799 (2001) [Gavrilyuk A G et al. *JETP* **92** 696 (2001)]
152. Свиридов Д Т, Свиридова Р К, Смирнов Ю Ф *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах* (М.: Наука, 1976) с. 239
153. Anderson P W *Phys. Rev.* **115** 2 (1959); *Solid State Phys.* **14** 99 (1963)
154. Bloch D J. *Phys. Chem. Solids* **27** 881 (1966)
155. Овчинников С Г *ЖЭТФ* **134** 172 (2008) [Ovchinnikov S G *JETP* **107** 140 (2008)]
156. Lyubutin I S et al. *Phys. Rev. B* **79** 085125 (2009)
157. Gavriliuk A G et al. *Phys. Rev. B* **77** 155112 (2008)
158. Гантмахер В Ф *Электроны в неупорядоченных средах* (М.: Физматлит, 2003) с. 50
159. Шкловский Б И, Эфрос А Л *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979) с. 9 [Shklovskii B I, Efros A L *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Berlin: Springer-Verlag, 1984)]
160. González-Vázquez O E, Íñiguez J *Phys. Rev. B* **79** 064102 (2009)
161. Sachdev S *Nature Phys.* **4** 173 (2008)
162. Троян И А и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 16 (2003) [Trojan I A et al. *JETP Lett.* **78** 13 (2003)]
163. Eto T et al. *Phys. Rev. B* **61** 14984 (2000)
164. Hubbard J *Proc. R. Soc. London A* **277** 237 (1964)
165. Gunnarsson O, Koch E, Martin R M *Phys. Rev. B* **54** R11026 (1996)
166. Ohnishi S *Phys. Earth Planet. Inter.* **17** 130 (1978)
167. Stoner E C *Proc. R. Soc. London A* **169** 339 (1939)
168. Krasko G L *Phys. Rev. B* **36** 8565 (1987)
169. Postnikov A V et al. *Phys. Rev. B* **50** 14849 (1994)
170. Zaanen J, Sawatzky G A *J. Solid State Chem.* **88** 8 (1990)
171. Ovchinnikov S G *J. Magn. Magn. Mater.* **300** 243 (2006)

172. Burns R G, in *Microscopic to Macroscopic: Atomic Environments to Mineral Thermodynamics* (Reviews in Mineralogy, Vol. 14, Eds S W Kieffer, A Navrotsky) (Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 1985) p. 277
173. Kuneš J et al. *Nature Mater.* **7** 198 (2008)
174. Adams D J, Amadon B *Phys. Rev. B* **79** 115114 (2009)
175. Kuneš J et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 146402 (2009); arXiv:0810.2864
176. Badro J et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 205504 (2002)
177. Rollmann G et al. *Phys. Rev. B* **69** 165107 (2004)
178. Кожевников А В и др. *ЖЭТФ* **132** 1178 (2007) [Kozhevnikov A V et al. *JETP* **105** 1035 (2007)]
179. Saxena S S et al. *Nature* **406** 587 (2000)

High and ultra-high pressure research on phase transformations in 3d-metal oxides: current progress

I.S. Lyubutin

*A.V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-499) 135-62 50
E-mail: lyubutinig@mail.ru*

A.G. Gavriluk

*L.V. Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
142190 Troitsk, Moscow region, Russian Federation
E-mail: gavriluk@mail.ru*

Theory predicts that under a sufficient pressure magnetic systems with strong electron correlations undergo an insulator-metal phase transition which is accompanied by the collapse of the localized magnetic moment and also involves a structural phase transition. The pressures in question are, however, very high and hard to achieve, therefore until recently such scenario has not been observed experimentally. This paper reviews recent experimental studies of the influence of high and ultra-high pressures on the magnetic and crystal structure, the electronic and spin states, and the transport properties of 3d-metal oxides of different crystal structure.

PACS numbers: **07.35.+k**, **51.70.+f**, 61.50.Ks, **64.30.-t**, **64.60.-i**, **71.30.+h**, 81.40.Rs DOI: 10.3367/UFNr.0179.200910b.1047

Bibliography — 179 references

Received 14 May 2009, revised 28 May 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (10) 1047–1078 (2009)

Physics – Uspekhi **52** (10) (2009)