

ПОВЕДЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ EuO ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 20 ГПа

В.Г.Тиссен, Е.Г.Понятовский

Обнаружено резкое изменение поведения температуры Кюри EuO при 13 ГПа, которое объясняется переходом EuO в состояние с промежуточной валентностью (ПВ). Обсуждается стабильность ферромагнетизма в ПВ-фазе EuO .

Оптические и рентгеноструктурные эксперименты показали, что при давлении 14 ГПа и комнатной температуре в EuO происходит плавный переход диэлектрик – металл, который сопровождается переходом в состояние с промежуточной валентностью ¹. EuO является ферромагнетиком, температура Кюри T_c которого возрастает от 69,4 К при атмосферном давлении до 124 К при давлении 8 ГПа ². Поскольку Eu^{3+} имеет немагнитную конфигурацию, переход в фазу с ПВ в EuO должен в той или иной мере привести к дестабилизации $4f$ -момента и, соответственно, ферромагнитного упорядочения. В работе ³, посвященной исследованию стабильности ферромагнетизма в фазе с ПВ, в рамках $s-f$ -модели получено, что T_c должно достигать максимума при переходе EuO в состояние с ПВ. Возможно ли при этом увеличение T_c до 300 К, как это предположили авторы ¹, для объяснения резкого уменьшения $4f-5d$ -щели при давлениях свыше 10 ГПа? В настоящей статье сообщаются результаты измерения T_c EuO при давлениях до 20 ГПа.

Для измерений T_c использована установка, состоящая из аппарата высокого давления с алмазными наковальнями (АВДАН) и системы измерения начальной магнитной восприимчивости ферромагнитных образцов на переменном токе ⁴. Монокристаллический образец с размерами $0,08 \times 0,08 \times 0,04$ мм помещался в отверстие в металлической прокладке диаметром 0,15 мм. В качестве передающей давление среды использовалась смесь 4 : 1 метанол – этанол. АВДАН охлаждался парами азота до 130 К. Температура измерялась термопарой медь-константан с точностью ± 1 К. Давление определялось по смещению R -линий рубина при комнатной температуре до и после охлаждения АВДАН до необходимой температуры. После охлаждения до 130 К давление в аппарате возросло на $\sim 8\%$ из-за пластической деформации прокладки, связанной с разностью коэффициентов теплового расширения алмазных наковален, лейкосапфировых опор и металлического цилиндра. Зависимость давления в АВДАН при увеличении и уменьшении приложенного усилия имеет значительный гистерезис. На начальной стадии разгрузки давление падает незначительно, поэтому происходящее при отогреве уменьшение нагрузки приводит по нашим оценкам к уменьшению давления не более чем на 2%. Учитывая это обстоятельство, измерения T_c проводились при отогреве АВДАН. Система измерения начальной магнитной восприимчивости ферромагнитных образцов в АВДАН описана в ⁴. В настоящей работе регистрировалось напряжение во вторичной катушке как функция температуры с образцом в АВДАН и без него. Типичная разностная кривая представлена на рис. 1. Температура, при которой происходит резкое возрастание восприимчивости, принималась за T_c . Процедура определения T_c ясна из рисунка.

Полученная в настоящей работе зависимость T_c от давления вместе с данными из ² показана на рис. 2. Видно, что с увеличением давления T_c нелинейно возрастает, достигает максимума при 13 ГПа, а затем падает.

Характерной особенностью ферромагнитного полупроводника EuO , определяющей его магнитные и оптические свойства, является расположение $4f$ -уровней между валентной зоной и зоной проводимости. Для этого случая Гуденаф ⁵ предложил модель косвенного обмена, в которой выражение для константы ферромагнитного обмена имеет вид

$$J_1 = \frac{b^2 J_{fd}}{2S^2 U_{fd}^2} \quad (1)$$

где b — интеграл перекрытия $4f-5d$ -орбит соседних катионов, J_{fd} — обменный интеграл для внутриатомного $4f-5d$ -обмена, S — суммарный спин $4f$ -оболочки, U_{fd} — разность энергий $4f^7$ - и $4f^6 5d$ -состояний. Происходящие под действием давления увеличение перекрытия $4f$ - и $5d$ -орбиталей соседних катионов и уширение $5d$ -зоны в EuO приводят к увеличению b и уменьшению U_{fd} и вследствие этого к росту J_1 и T_c . Сплошная кривая, изображенная на рис. 2, рассчитана по формуле (1) с помощью описанных в ¹ приближений для b и U_{fd} . Напомним, что выражение (1) неприменимо в случае перекрытия $4f$ -уровней с зоной проводимости. Именно этим, по-видимому, объясняется наблюдаемое расхождение между расчетом и экспериментом при давлениях свыше 12 ГПа. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты работы ³, в которой в рамках $s-f$ -модели исследовано поведение температуры Кюри EuO в состояниях с нормальной и промежуточной валентностями. Расчетные кривые T_c от положения $4f$ -уровня относительно дна зоны проводимости для ряда параметров модели подобны экспериментальной зависимости T_c от давления. Однако количественного согласия не наблюдается. По этой модели максимум T_c обусловлен конкуренцией между усилением косвенного обмена и уменьшением локализованного $4f$ -момента при сдвиге $4f$ -уровня ко дну зоны проводимости. При этом максимум T_c соответствует переходу в состояние с ПВ. Безусловно, для точного определения давления перехода необходимы дополнительные (оптические, рентгеноструктурные, измерение электросопротивления и др.,) эксперименты в широком диапазоне температур. Следует отметить, что магнитное красное смещение края поглощения в EuO ⁶ должно приводить к существенному уменьшению давления перехода диэлектрик — металл при понижении температуры. Поэтому наклон линии фазового равновесия в $P-T$ -координатах должен быть положительным. Полученные в ¹ и в настоящей работе результаты качественно согласуются с этим выводом.

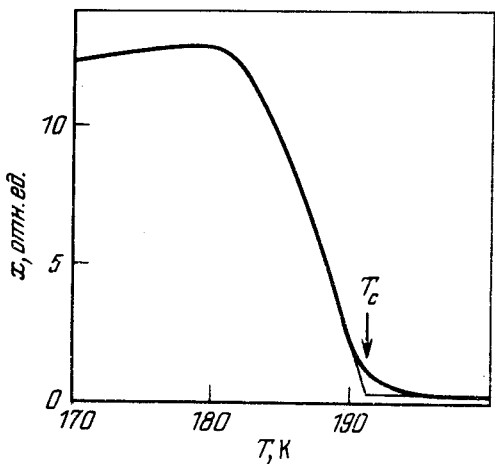


Рис. 1

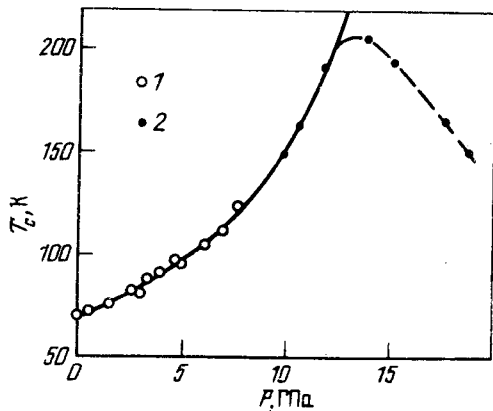


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной магнитной восприимчивости от температуры для образца EuO при $P = 11,7$ ГПа

Рис. 2. Зависимость температуры Кюри EuO от давления: 1 — данные из ², 2 — наши данные

Как видно из рис. 2, ферромагнетизм в ПВ-фазе EuO существует в довольно широком диапазоне давлений. Причина этого заключается в относительно слабой зависимости валентности Eu в EuO от давления. Определенная в ¹ по параметру решетки с помощью линейной интерполяции валентность равна 2,5 при 35 ГПа. Представляется интересным оценить критическое значение валентности, при котором ферромагнетизм в EuO исчезает. К сожалению, доступный в наших экспериментах интервал температур не позволил проследить за

поведением T_c при более высоких давлениях. Линейная экстраполяция экспериментальных данных дает для давления перехода ферромагнетик – парамагнетик при $T = 0$ К величину 30 ГПа. Однако, из общих соображений ясно, что при давлениях свыше 20 ГПа T_c будет падать более круто. Таким образом, критическое значение валентности заключено между 2,2 ($P = 20$ ГПа) и 2,4 ($P = 30$ ГПа). Полученная оценка показывает, что сравнительно небольшое отклонение от целочисленной валентности приводит к подавлению ферромагнитного упорядочения в EuO . Это неудивительно, так как немагнитный характер основного состояния присущ большинству соединений с ПВ в широком интервале значений ПВ ⁷.

Мы выражаем благодарность Й.Виттигу за интерес к работе и полезные обсуждения.

Литература

1. Zimmer H.G., Takemura K., Fischer K., Syassen K. Phys. Rev., 1984, **B29**, 2350.
2. McWhan D.B., Souers P.C., Jura G. Phys. Rev., 1966, **143**, 385.
3. Eyert V., Nolting W. Sol. State Comm., 1986, **60**, 905.
4. Тиссен В.Г., Понятовский Е.Г., Кулаков В.М., Лобанов Ф.И., Шугин В.К. ПТЭ, 1986, **5**, 175.
5. Goodenough J.B. Magnetism and the chemical bond, N.Y., J. Wiley, 1963.
6. Busch G., Junod P., Wachter P. Phys. Lett., 1964, **12**, 11.
7. Lawrence J.M., Risborough P.S., Parks R.D. Rep. Prog. Phys., 1981, **44**, 1.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
17 августа 1987 г.