

Электронный переход и эффект металлизации в кристалле BiFeO_3 при высоком давлении

А. Г. Гаврилюк^{1)*}, И. С. Любутин¹⁾⁺, В. В. Стружкин[∇]

⁺ Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

^{*} Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

[∇] Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Washington DC 20015

Поступила в редакцию 3 сентября 2007 г.

Изучены оптические спектры поглощения в феррите висмута BiFeO_3 при воздействии высоких давлений до $P = 60$ ГПа, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями. При комнатной температуре в области давлений 45–55 ГПа обнаружен электронный переход, при котором энергия края оптического поглощения резко уменьшается от ~ 1.5 эВ до нулевого значения. Это косвенно указывает на переход диэлектрик – металл. Обнаруженный электронный переход коррелирует с недавно найденными структурным и магнитным переходами, индуцированными высоким давлением в этом кристалле. При снижении давления поведение края оптического поглощения полностью обратимо, что коррелирует с обратимостью магнитного перехода. Причина “размытости” структурного перехода по давлению объясняется термическими флуктуациями между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями ионов Fe^{3+} в области перехода.

PACS: 74.25.Gz, 71.30.+h, 74.62.Fj, 75.50.–y

Введение. Феррит висмута, BiFeO_3 , является сегнето-антиферромагнетиком, в котором спонтанная электрическая поляризация сосуществует со спонтанной намагниченностью, и относится к классу мультиферроиков [1, 2]. Кристалл BiFeO_3 имеет кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, в котором ионы Fe^{3+} расположены в искаженных кислородных октаэдрах, а ионы Bi находятся в полостях между железо-кислородными октаэдрами и сильно сдвинуты из центрального положения в сторону одного из ионов железа. Среди известных мультиферроиков BiFeO_3 обладает рекордно высокими значениями температуры Нееля ($T_N = 643$ К) и сегнетоэлектрической температуры Кюри ($T_C = 1083$ К) [3, 4], и привлекает большое внимание фундаментальной и прикладной науки.

Установлено, что антиферромагнитный порядок в BiFeO_3 неоднороден, и в кристалле реализуется сложная пространственно модулированная спиновая структура циклоидного типа с большой длиной волны модуляции 620 \AA , которая несоразмерна с периодом кристаллической решетки [5–8]. При нарушении модулированной структуры внешним воздействием (магнитное поле, давление) или замещением висмута на редкоземельные ионы в кристалле BiFeO_3 может

появиться магнито-электрический эффект, спонтанная намагниченность и тороидный момент [1, 9–12].

По электронным свойствам BiFeO_3 – характерный представитель систем с сильной корреляцией электронов [13, 6]. В зависимости от соотношения энергии кулоновского взаимодействия U ($d-d$ щель) и энергии переноса заряда Δ ($p-d$ щель переноса заряда) такие материалы могут быть либо мотовскими изоляторами [13] либо изоляторами с переносом заряда [12, 5, 6]. При воздействии высокого давления в системах такого рода ожидается переход диэлектрик – металл с резким изменением магнитных и оптических свойств [12, 7]. Теория предсказывает эффекты подавления или разрыва сильных электронных корреляций при высоких давлениях. Однако из-за сложности получения высоких и сверхвысоких давлений (до 200 ГПа и выше), необходимых для достижения таких эффектов, экспериментальные данные, которые позволили бы проверить теоретические модели и дать новую информацию для развития теории, очень ограничены.

Недавно при комнатной температуре мы обнаружили в BiFeO_3 магнитный переход при высоком давлении около 47 ГПа с коллапсом магнитного момента ионов железа [14]. Кроме того, в области давлений 45–55 ГПа был обнаружен структурный фазовый переход с резким изменением сжимаемости кристалла [15]. В настоящей работе в камерах высокого давле-

¹⁾ e-mail: gavriliuk@mail.ru; lyubutin@ns.crys.ras.ru

ния с алмазными наковальнями изучено влияние высоких давлений на оптические свойства BiFeO_3 . Из поведения края оптического поглощения обнаружено, что при 45–55 ГПа оптическая щель E_{opt} обращается в нуль, указывая на фазовый переход диэлектрик – металл.

Методика эксперимента. Поликристаллический образец BiFeO_3 был синтезирован по керамической технологии. Для измерений при высоких давлениях из порошка была изготовлена пластина путем предварительного обдавливания образца между алмазными наковальнями в камере высокого давления. Для надежного измерения края оптического поглощения изготавливалась тонкая пластина (толщиной несколько микрон), а ее размер в плоскости составлял около 70×70 мкм. В оптическом микроскопе пластина была прозрачной и имела темно-красный цвет.

Оптические спектры поглощения снимались в диапазоне давлений до 60 ГПа, создаваемых в камере с алмазными наковальнями при комнатной температуре. В камере высокого давления диаметр рабочей площадки алмазных наковален составлял около 330 мкм, а диаметр отверстия в рениевой гasketе, то есть рабочего объема, куда помещался образец, – около 100 мкм. Средой для передачи давления служила полиэтилсилаксановая жидкость (ПЭС-5), обеспечивающая квазигидростатические условия сжатия.

Значение давления измерялось по сдвигу линии флуоресценции рубина. Для этого, кроме образца BiFeO_3 , в камеру помещалось несколько кусочков рубина размером около 1 мкм, которые располагались на различных расстояниях от центра, чтобы иметь возможность оценить градиент давления в камере. По нашим оценкам, неоднородность давления в камере не превышала 10% от средней величины, то есть составляла $\sim \pm 3$ ГПа при максимальном давлении.

Оптическая установка для исследования спектров поглощения при высоком давлении позволяет проводить измерения в видимом, ближнем и среднем ИК диапазоне (от 0.05 до 25 мкм). При проведении эксперимента использовалась зеркальная оптика как для фокусировки светового пучка на образце, так и для фокусировки прошедшего излучения на входную щель оптического монохроматора. Таким образом максимально устранялась хроматическая аберрация. В видимой области в качестве детектора использовался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-100), в ближней ИК области свет детектировался германиевым диодом, охлаждаемым до температуры жидкого азота, в средней ИК области измерения проводились на фурье-спектрометре с МСТ детектором, охлаждаемым жидким азотом. Диаметр светового пятна на

образце был от 20 до 40 мкм в зависимости от используемого спектрометра. Чтобы устранить возможные паразитные сигналы, вначале проводилось измерение опорного сигнала I_0 вне образца, а затем измерялся сигнал I , прошедший через образец. Спектр поглощения вычислялся по стандартной методике из формулы $I = I_0 \exp(-\alpha d)$, где d – толщина образца, α – коэффициент оптического поглощения.

Результаты и обсуждение. На рис.1 показана эволюция оптических спектров поглощения в BiFeO_3 в режимах повышения и снижения давления

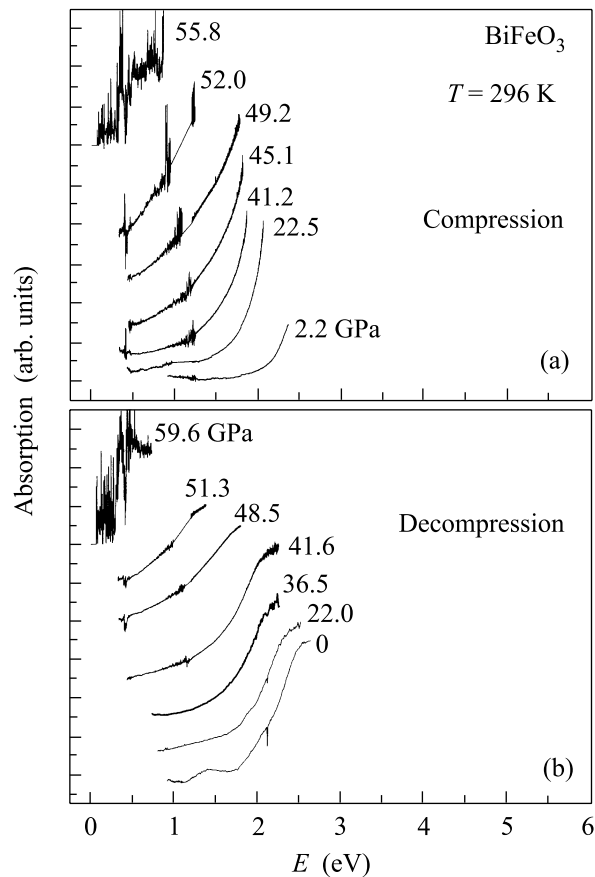


Рис.1. Эволюция спектров оптического поглощения в BiFeO_3 при увеличении (а) и снижении (б) давления при комнатной температуре

при комнатной температуре. При нормальном давлении положение края поглощения находится около ~ 2.0 эВ. Кроме этого, в спектрах наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом в области 1.4 эВ, обусловленная по всей вероятности ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ или ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ переходами иона Fe^{3+} в октаэдрическом кристаллическом поле лигандов (см. диаграмму Танабэ-Сугано на рис.2) [9, 10].

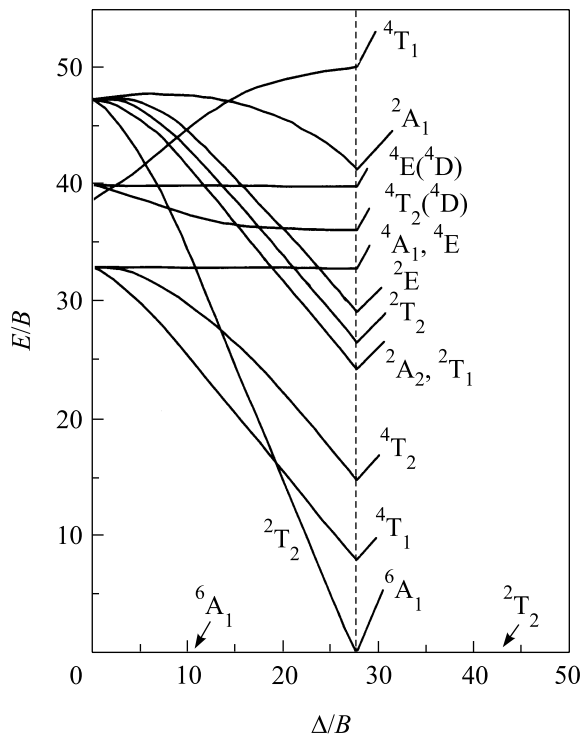


Рис.2. Диаграмма Танабэ-Сугано для иона Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Δ/B – отношение параметра кристаллического поля к параметру Рака B . E/B – отношение энергии к параметру Рака B

Обычно ион Fe^{3+} в октаэдрическом окружении не обнаруживает сильного поглощения в видимой области. Поэтому предполагается, что это сильное поглощение в окислах связано с переносом заряда $d^n \rightarrow d^{n+1}\underline{L}$, где $n = 5$ и \underline{L} – дырка в p -зоне кислорода [9–11]. С теоретической точки зрения, BiFeO_3 относится к сильно-коррелированным электронным системам, в которых, согласно модели Мотта-Хаббарда, щель Δ в спектре возбуждений, связанная с переносом заряда от лиганда на ион Fe^{3+} , меньше, чем энергия кулоновского взаимодействия U [12]. Например, для перовскито-подобной структуры LaFeO_3 параметры модели, определенные из измерений фотоэмиссии в рентгеновской и ультрафиолетовой областях, равны $\Delta = (2.4 \pm 0.7)$ эВ и $U = (7.4 \pm 0.7)$ эВ [16].

С ростом давления до $P \approx 45$ ГПа энергия края оптического поглощения медленно уменьшается по линейному закону (см. рис.3)

$$E_1(P) = E_1^0 + \beta \cdot P \quad (1)$$

с барическим коэффициентом $\beta = -(0.0122 \pm \pm 0.0007)$ эВ/ГПа. В области от 45 до 55 ГПа энергия края поглощения резко падает от ~ 1.5 эВ до нулевого значения, и затем остается неизменной при

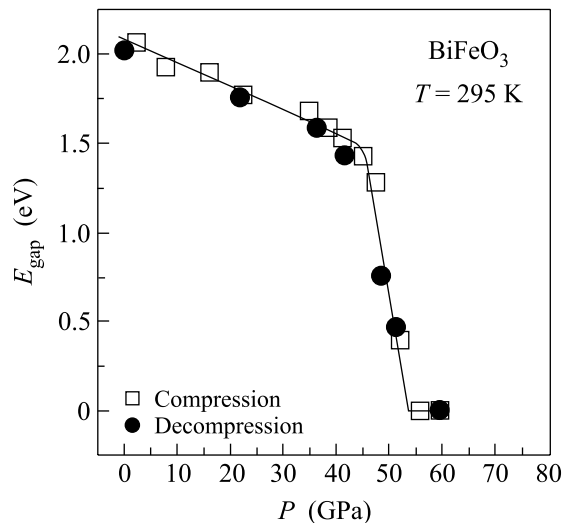


Рис.3. Барическая зависимость края оптического поглощения в мультиферроике BiFeO_3 при комнатной температуре. Квадраты и кружки относятся, соответственно, к режимам повышения и снижения давления

дальнейшем повышении давления до 60 ГПа (рис.3). Иными словами, поведение оптической щели в фазе высокого давления описывается соотношением (см. рис.3)

$$E_2(P) = 0. \quad (2)$$

Нулевое значение оптической щели при $P \geq 55$ ГПа косвенно указывает на переход диэлектрика BiFeO_3 в металлическое состояние. При снижении давления никаких гистерезисных явлений не наблюдается, и поведение края поглощения с давлением носит полностью обратимый характер.

Отметим, что в области критических давлений P_c в BiFeO_3 недавно был обнаружен магнитный переход [14], который проявился в обращении в нуль магнитного сверхтонкого поля на ядрах ионов Fe^{3+} , что связано с исчезновением магнитного момента железа (магнитный коллапс). Наиболее вероятной причиной этого эффекта является переход ионов Fe^{3+} из высокоспинового $S = 5/2$ (HS) в низкоспиновое $S = 1/2$ (LS) состояние (спиновый кроссовер, индуцированный давлением). Наши предварительные исследования синхротронных эмиссионных рентгеновских $\text{Fe-K}\beta$ -спектров (XES), которые чувствительны к спиновому состоянию ионов железа, подтверждают это предположение. Кроме того, в этой области давлений обнаружен также структурный фазовый переход [15], при котором симметрия кристалла сохраняется, но почти в четыре раза возрастает модуль всестороннего сжатия B_0 (от 75 ГПа при $0 < P < P_c$ до 292 ГПа при $P > P_c$).

При нормальном давлении высокоспиновая $3d^5$ -конфигурация иона Fe^{3+} в $BiFeO_3$ является аналогом орбитально-невырожденной (однозонной) модели Хаббарда с наполовину заполненной зоной. При этом сильные электронные корреляции приводят к локализации носителей тока [17]. Можно предположить, что при спиновом кроссовере в области фазового перехода $P \approx (45-55)$ ГПа высокоспиновая конфигурация $(e_g^2 \uparrow)(t_{2g}^3 \uparrow)$ ($S = 5/2$) иона Fe^{3+} преобразуется в низкоспиновую $e_g^0(t_{2g}^3 \uparrow)(t_{2g}^2 \downarrow)$ ($S = 1/2$). Носителями тока могут быть дырки в e_g -оболочке, создающие полупроводниковую проводимость [17]. С ростом давления при уменьшении межионных расстояний увеличивается ширина зоны из-за роста катион-анионной $d-sp$ -гибридизации. Это приводит к делокализации носителей и увеличивает проводимость с ростом давления.

Необходимо отметить, что оптический переход, обнаруженный в данных исследованиях при комнатной температуре, не является скачкообразным (см. рис.3), а растянут на интервал давлений ~ 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 [14, 18] и объяснялась термическими флуктуациями между высокоспиновым и низкоспиновым электронными состояниями ионов Fe^{3+} . В работе [19] нами показано, что при конечных температурах $T > 0$ спиновый HS-LS переход должен быть "размыт" на некоторый интервал давлений из-за термических электронных флуктуаций между $HS - {}^6A_1$ и $LS - {}^2T_2$ термами (то есть между $E_{S=5/2}$ и $E_{S=1/2}$ энергетическими уровнями иона Fe^{3+}), в результате чего в критической области HS и LS состояния сосуществуют.

По аналогии с [15], введем параметр R , отражающий средний вес высокоспинового состояния, в энергию оптической щели:

$$R = \frac{E - E_2}{E_1 - E_2}. \quad (3)$$

Здесь E_1 и E_2 – аналитические функции из соотношений (1) и (2), соответственно, а E – экспериментальное значение величины оптической щели при данном давлении. Очевидно, что значение этого параметра в фазе низкого давления (LP) $R_{LP} = 1$, а в фазе высокого давления (HP) $R_{HP} = 0$. В случае термических флуктуаций между HS и LS спиновыми состояниями, по аналогии с выражением для аналогичного параметра, полученным в [15], можно выразить па-

раметр R через величины энергий оптической щели в LP и HP фазах:

$$R = [R_{HP} + R_{LP} \exp(-\Delta E/kT)]/[1 + \exp(-\Delta E/kT)], \quad (4)$$

где R_{LP} и R_{HP} – значение параметра R до и после перехода, соответственно, а $\Delta E = E_{5/2} - E_{1/2}$ есть разница между энергиями высокоспинового и низкоспинового состояний иона Fe^{3+} .

Давление P – обычно малый параметр, поэтому можно предположить, что в области спинового кроссовера величина разности энергий (ΔE) между HS и LS термами линейна по P (см. [20]):

$$\Delta E = \alpha_{opt}(P_c - P). \quad (5)$$

Здесь α_{opt} – барическая производная ΔE , а P_c – величина давления, при котором $E_{5/2} = E_{1/2}$. Аппроксимация экспериментальной зависимости $R(P)$ уравнением (4) представлена сплошной линией на рис.4. Из этой аппроксимации найдено расчетное значение критического давления перехода $P_c = 49.8$ ГПа и ко-

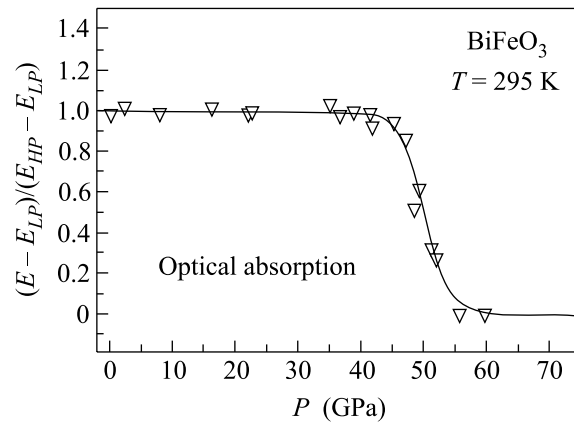


Рис.4. Зависимость от давления параметра $R = (E - E_2)/(E_1 - E_2)$, представляющего относительное содержание HP и LP фаз в $BiFeO_3$ из оптического эксперимента при комнатной температуре (точки) и расчетная кривая в модели термических флуктуаций между высокоспиновым, HS, и низкоспиновым, LS, электронными состояниями ионов Fe^{3+}

эффициента $\alpha_{opt} = 12.02 \cdot 10^{-3}$ эВ/ГПа.

Из настоящих исследований следует, что характер оптических превращений в критической области давлений коррелирует со спиновыми превращениями ионов Fe^{3+} в $BiFeO_3$. Таким образом, можно предположить, что поведение оптической щели в переходной области "размыто" по давлению из-за электронных спиновых HS-LS термических флуктуаций. Отсюда следует, что обнаруженный в данной работе оптический переход в $BiFeO_3$ есть переход диэлектрика с ио-

нами Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в металл с ионами Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии.

Заключение. Из оптических спектров поглощения в мультиферроике BiFeO_3 обнаружен переход диэлектрик – металл, индуцированный высоким давлением в области 45–55 ГПа. Этот эффект коррелирует со структурным и магнитным переходами, обнаруженными в той же области давлений. При комнатной температуре обращение в нуль оптической щели происходит не скачком, а растянуто на интервал давлений порядка 10 ГПа. Это объясняется термическими электронными флуктуациями между HS и LS состояниями ионов Fe^{3+} . “Движущей силой” всех переходов является спиновый HS-LS ($S = 5/2 \rightarrow S = 1/2$) кроссовер в ионах Fe^{3+} .

В настоящее время мы проводим исследования синхротронных эмиссионных рентгеновских K_β -спектров (High resolution X-ray Emission Spectroscopy – XES) в BiFeO_3 , которые позволят детально проследить изменения спина ионов железа в области критических давлений.

В этом эксперименте была применена и испытана новая конструкция камеры с алмазными наковальнями, созданная в рамках выполнения работ по Госконтракту № 02.516.11.6014.

Авторы благодарны проф. С.Г. Овчинникову за обсуждение результатов. Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 05-02-16142-а и # 07-02-00490-а), Программой ОФН РАН “Сильно коррелированные электронные системы”, Госконтрактом # 02.516.11.6014.

1. A. K. Zvezdin and A. P. Pyatakov, *Physics-Uspekh* **47**(4), 8 (2004).
2. G. A. Smolenskii and I. Chupis, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982).

3. G. A. Smolenskii, V. Yudin, E. Sher et al., *Sov. Phys. JETP* **16**, 622 (1963).
4. Yu. N. Venetsev, G. Zhdanov, and S. Solov'ev, *Sov. Phys. Crystallogr.* **4**, 538 (1960).
5. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
6. S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer et al., *Sol. State Comm.* **52**, 793 (1984).
7. R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, *Science* **275**, 654 (1997).
8. J. Wang, J. Neaton, and H. Zheng, *Science* **299**, 1719 (2003).
9. D. L. Wood, J. P. Remeika, and E. D. Kolb, *J. Appl. Phys.* **41**, 5315 (1970).
10. K. A. Wickersheim and R. A. Lefever, *J. Chem. Phys.* **36**, 844 (1962).
11. F. G. Kahn, P. S. Pershan, and J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **186**, 891 (1969).
12. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
13. N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. London, Sec. A* **62**, 416 (1949); *Can. J. Phys.* **34**, 287 (1961); *Metal-insulator Transitions Taylor and Francis*, London, 1990.
14. A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin et al., *JETP Letters* **82**, 224 (2005).
15. А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин, И. С. Любутин и др., *Письма в ЖЭТФ* **86**, 226 (2007).
16. A. E. Vocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa et al., *Phys. Rev. B* **45**, 1561 (1992).
17. Н. Б. Иванова, В. В. Руденко, А. Д. Балаев и др., *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).
18. A. G. Gavriiliuk, I. A. Troyan, R. Boehler et al., *JETP Letters* **77**, 619 (2003).
19. I. S. Lyubutin, A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin et al., *JETP Letters* **84**, 518 (2006).
20. В. Н. Заблуда, С. Г. Овчинников, А. М. Поцелуйко и др., *ФТТ* **47**, 474 (2005).