

Спиновый HS–LS переход и последовательность фазовых превращений в кристалле BiFeO_3 при высоких давлениях

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

⁺ Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 26 августа 2008 г.

При воздействии высоких давлений в кристалле мультиферроика BiFeO_3 в области 45–55 ГПа обнаружен переход ионов железа Fe^{3+} из высокоспинового (HS) $S = 5/2$ в низкоспиновое (LS) $S = 1/2$ состояние. Этот эффект исследован в камерах высокого давления с алмазными наковальнями двумя экспериментальными методами, использующими синхротронное излучение: ядерное резонансное рассеяние вперед (NFS – синхротронная мессбауэровская спектроскопия) и рентгеновскую эмиссионную Fe-K_β спектроскопию высокого разрешения (XES). Спиновый HS→LS переход коррелирует с аномалиями магнитных, оптических, транспортных и структурных свойств кристалла. При комнатной температуре переход не носит скачкообразный характер, а растянут на интервал давлений порядка 10 ГПа из-за термических флуктуаций между HS и LS состояниями. Установлено, что переход диэлектрика BiFeO_3 в металл происходит только в низкоспиновой фазе, и первопричиной всех фазовых превращений является HS–LS кроссовер.

PACS: 74.62.Fj, 75.50.–y, 78.70.En, 81.40.Rs

1. Введение. Кристалл BiFeO_3 является сегнетоантиферромагнетиком и обладает сравнительно большим магнитоэлектрическим эффектом [1, 2]. Среди известных мультиферроиков BiFeO_3 имеет рекордно высокие значения температуры Нея ($T_N = 643$ К) и сегнетоэлектрической температуры Кюри ($T_C = 1083$ К) [3, 4], и привлекает большое внимание фундаментальной и прикладной науки. В перовскитоподобной кристаллической структуре BiFeO_3 (пр. гр. $R3c$) ионы Fe^{3+} расположены в искаженных кислородных октаэдрах, а ионы Bi занимают додекаэдрические позиции и сильно сдвинуты из центрального положения в сторону одного из ионов железа [5, 6]. Антиферромагнитный порядок в BiFeO_3 неоднороден и представлен сложной пространственно модулированной спиновой структурой циклоидного типа, период модуляции которой несоизмерим с периодом кристаллической решетки [7–10]. При воздействии высоких давлений в области $P = 50$ ГПа в кристалле BiFeO_3 недавно обнаружен магнитный переход с коллапсом магнитного момента ионов железа и переходом антиферромагнетика в немагнитное состояние [11]. В этой же области давлений был обнаружен структурный фазовый переход с изменением сжимаемости кристалла [12]. Из поведения края оптического

поглощения обнаружено, что при 45–55 ГПа оптическая щель обращается в нуль, указывая на фазовый переход диэлектрик – металл [13]. Эффект металлизации был позднее подтвержден прямыми измерениями электросопротивления [14].

В настоящей работе при высоких давлениях, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями, в кристалле BiFeO_3 обнаружен эффект спинового кроссовера, обусловленный переходом ионов Fe^{3+} из высокоспинового (high spin – HS) в низкоспиновое (low spin – LS) состояние. Этот эффект исследован двумя независимыми экспериментальными методами, использующими синхротронное излучение: рентгеновскую эмиссионную Fe-K_β спектроскопию высокого разрешения (High resolution X-ray Emission Spectroscopy – XES) и ядерное ^{57}Fe -резонансное рассеяние вперед синхротронного излучения (Nuclear resonance Forward Scattering of synchrotron radiation – NFS или синхротронная мессбауэровская спектроскопия).

2. Методика и результаты экспериментов. Измерения при высоких давлениях: Поликристаллический образец BiFeO_3 , содержащий железо, обогащенное изотопом ^{57}Fe до 96%, был синтезирован по керамической технологии. Для измерений при высоких давлениях из порошка была изготовлена пластина толщиной 5–10 мкм путем предварительного об-

¹⁾e-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

давливания образца между алмазными наковальнями в камере высокого давления. В оптическом микроскопе пластина была прозрачной и имела темно-красный цвет. Для XES и NFS исследований при высоких давлениях пластина $\text{Bi}^{57}\text{FeO}_3$ размером около $90 \times 90 \text{ мкм}^2$ помещалась в рабочий объем камеры. Диаметр рабочей площадки алмазных наковален в камере составлял около 300 мк, а диаметр отверстия в гаскете, куда помещался образец, – около 100 мк. Материалом для гasket в XES экспериментах служил бериллий, а в NFS исследованиях – рений. Для создания гидростатического давления рабочий объем камеры в XES экспериментах заполнялся гелием, а в NFS исследованиях – аргоном. Значение давления измерялось по сдвигу линии флюоресценции рубина. Для этого, кроме образца BiFeO_3 , в камеру помещалось несколько кусочков рубина размером около 1 мк, которые располагались на различных расстояниях от центра, чтобы иметь возможность оценить градиент давления в камере. По нашим оценкам, во всем диапазоне давлений неоднородность давления в камере не превышала 0.2 ГПа в XES экспериментах и 2 ГПа в NFS экспериментах. Эксперименты по XES и NFS были выполнены на синхротронном пучке 16-ID-D в Аргоне (APS, Argonne, США).

Методика XES. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия с использованием синхротронных рентгеновских источников высокой интенсивности является уникальной техникой для исследования магнитных переходов в соединениях переходных элементов и, в частности, дает прямую информацию о локальных магнитных свойствах атомов железа [15–18]. Спиновые состояния железа могут отслеживаться рентгеновскими спектрами высокого разрешения при измерении эмиссионной линии $\text{Fe-}K_\beta$. Эмиссионный спектр Fe в высокоспиновом состоянии (HS) характеризуется главным пиком с энергией 7058 эВ (он обычно обозначается $K_{\beta_{1,3}}$) и сателлитным пиком ($K_{\beta'}$), отстоящим от главного ниже по шкале энергий примерно на 12 эВ. Исчезновение сателлитного 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. Чтобы восстановить основное состояние системы, происходит перезаселение внутренних оболочек с излучением энергии. Одним из этих процес-

сов является K_β флюоресценция, которая происходит из-за 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 $3d$ -оболочкой и форма K_β -линии испускания определяется характером этого взаимодействия.

В отсутствие магнитного момента в $3d$ -оболочке (низкоспиновые состояния с четным 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 ее энергия равна около 7058 эВ), сложная форма которой может быть аппроксимирована функцией Фойгта (Voigt) [19]. В этом случае два финальных состояния эмиссионной K_β -линии ($3p^{\uparrow\downarrow}3d$) вырождены из-за отсутствия магнитного $3d$ -момента. При наличии нескомпенсированного спина в $3d^{\uparrow}$ -оболочке обменные взаимодействия приводят к спиновой поляризации $3p$ -оболочки, и возникают состояния с параллельным, $3p^{\uparrow}3d^{\uparrow}$, или антипараллельным, $3p^{\downarrow}3d^{\uparrow}$, выстраиванием спинов. При этом вырождение по спину снимается, и эмиссионный спектр расщепляется на две главные компоненты: основной пик $K_{\beta_{1,3}}$, который немного (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 сдвинут в сторону меньших энергий примерно на 12 эВ.

В упрощенной модели расчетов 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 дается соотношением $S/(S + 1)$ [20, 21]. Сила p - d -обменного взаимодействия зависит от локального $3d$ магнитного момента, и интенсивность сателлитного пика находится в прямой зависимости от полного S спина $3d$ -оболочки [22]. Таким образом, форма эмиссионной линии позволяет определить магнитное спиновое состояние $3d$ -оболочки, причем это не зависит от того, находится ли материал в магнитноупорядоченном или в парамагнитном состоянии. Чувствительность этой методики к локальному спиновому магнитному моменту была установлена в целом ряде экспериментов для соединений переходных элементов [23–25] и была применена для исследования HS-LS переходов, индуцированных давлением [19, 26, 27].

3. Результаты XES экспериментов. Наши исследования мультиферроика BiFeO_3 методом XES при высоких давлениях до 60 ГПа были проведены при комнатной температуре в камере высокого дав-

ления с гелиевой средой, обеспечивающей гидростатические условия сжатия. Эволюция рентгеновских эмиссионных Fe- K_{β} -спектров с увеличением давления показана на рис.1. В интервале давлений $0 < P <$

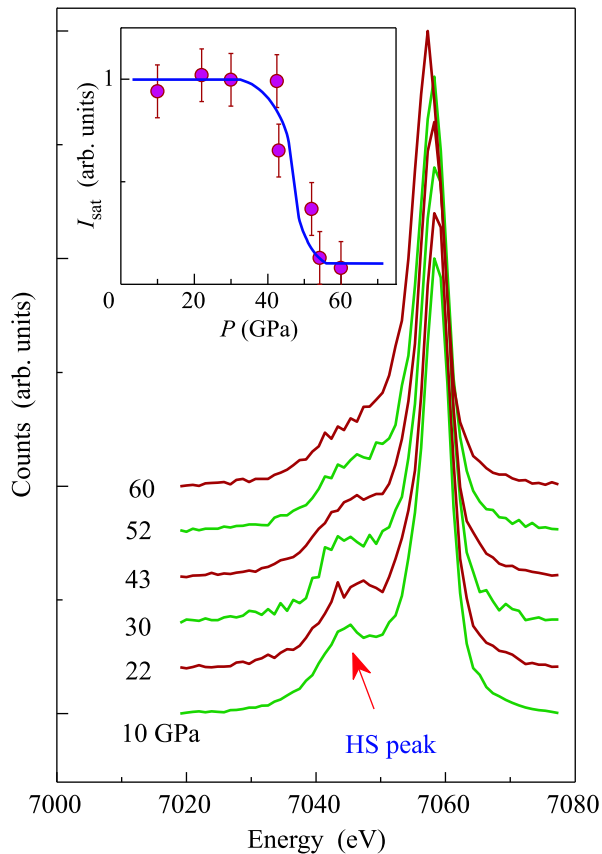


Рис.1. Эволюция рентгеновских эмиссионных Fe- K_{β} спектров в кристалле BiFeO₃ с увеличением давления при комнатной температуре. На вставке показана зависимость от давления параметра I_{sat} , представляющего относительное содержание высокоспиновой фазы в области спинного HS–LS кроссовера. Сплошная линия – результат аппроксимации экспериментальных данных расчетной кривой на основе модели термических флуктуаций (1)

40 ГПа интенсивность сателлитного K_{β} пика слабо меняется. Однако в области 43–53 ГПа она быстро уменьшается до минимального значения, указывая на изменение $3d$ -спина ионов железа, и затем остается постоянной до 60 ГПа. Резкое падение интенсивности сателлитного пика в критической области давлений P_C демонстрирует переход ионов железа из высокоспинового ($S = 5/2$) в низкоспиновое ($S = 1/2$) состояние.

При обработке результатов интенсивность сателлитного пика I_{sat} (с энергией 7045.5 эВ) при каждом давлении определялась путем вычитания из спек-

тра при заданном давлении спектра, снятого при давлении выше перехода, где сателлитный пик минимален. Полученный разностный спектр аппроксимировался двумя функциями Фойгта (при 7045.5 и 7056 эВ) [19]. На вставке рис.1 показано поведение параметра $I_{\text{sat}}(P)$, представляющего относительное содержание высокоспиновой фазы в образце. В области $0 < P < 43$ ГПа величина I_{sat} практически постоянна, а выше ~ 43 ГПа начинается ее резкое падение, которое приводит к нулевому значению параметра I_{sat} при 53 ГПа, указывая на полный переход в низкоспиновое состояние. Отметим, что LS состояние ионов Fe³⁺ (конфигурация $3d^5$, спин $S = 1/2$) не является диамагнитным, но имеет магнитный момент, примерно в пять раз меньший, чем HS состояние. Поэтому интенсивность сателлитного пика при переходе не уменьшается до нулевого значения (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 на ~ 1 эВ в сторону низких энергий, что также характерно для HS–LS перехода [26].

Мы установили, что при комнатной температуре спиновый переход в BiFeO₃ не является скачкообразным, а имеет ширину около 10 ГПа. Такое значительное уширение интервала перехода не может быть объяснено градиентом давления, поскольку гелий как среда, передающая давление в XES эксперименте, является очень мягким, и неоднородность давления в камере DAC не превышала 0.2 ГПа. Причины этого эффекта будут обсуждены ниже.

Недавно индуцированный давлением спиновый HS–LS кроссовер для ионов Fe³⁺ наблюдался в парамагнитной фазе кристалла ферро-бората гадолиния GdFe₃(BO₃)₄ [28], а также в магнезио-вюстите (Mg,Fe)O, содержащем ионы двухвалентного железа Fe²⁺ [29]. В последнем случае спиновый HS–LS кроссовер приводит к состоянию с нулевым спином $S = 0$ и кристалл становится диамагнетиком.

4. Результаты NFS экспериментов. В экспериментах по NFS использовался 24-банчевый режим работы, при котором импульсы пучка СИ разделены временным интервалом в 154 нс. Спектры резонансного рассеяния от ядер ⁵⁷Fe (временные или синхротронные мессбауэровские спектры [30]) снимались при комнатной температуре в режиме повышения давления до $P = 62$ ГПа и последующего снижения давления. Монохроматор высокого разрешения с шириной окна 2.2 мэВ был настроен на резонансную энергию 14.4125 кэВ мессбауэровского пере-

хода в ядрах ^{57}Fe . Вектор поляризации гамма-лучей лежал в горизонтальной плоскости и был параллелен плоскости образца BiFeO_3 .

В спектрах NFS затухающий распад ядерного возбуждения модулирован во времени квантовыми и динамическими биениями. Квантовые биения возникают при расщеплении ядерных уровней сверхтонким взаимодействием на подуровни (для мессбауэровского перехода в ^{57}Fe ядерные спины основного и возбужденного состояний равны $I = \pm 1/2$ и $\pm 3/2$, соответственно) вследствие интерференции между рассеянными компонентами излучения различных частот. Период квантовых биений обратно пропорционален величине сверхтонкого расщепления ядерных подуровней. Динамические биения связаны с многократными процессами рассеяния в “толстом” кристалле [31] и отсутствуют в тонком образце [29].

В наших предыдущих исследованиях спектров NFS в BiFeO_3 при комнатной температуре был обнаружен эффект коллапса магнитных моментов ионов железа, который проявился в обращении в нуль магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe в области давлений около 50 ГПа [11]. Как теперь следует из вышеприведенных данных XES, этот эффект естественно объясняется переходом ионов железа в низкоспиновое состояние, в результате чего они становятся парамагнитными (при комнатной температуре).

В настоящей работе мы провели более подробные исследования в переходной области давлений (47–53 ГПа) и обнаружили в спектрах NFS ряд особенностей (рис.2). В этой области в кристалле BiFeO_3 происходит сложная перестройка электронной структуры ионов железа и наблюдается сосуществование HS и LS фаз. На рис.3 приведена зависимость от давления магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на ядре ионов железа, рассчитанная из NFS спектров, на которой показана переходная область сосуществования магнитноупорядоченной (HS) и немагнитной (LS) фаз.

В области HS–LS перехода наблюдаются смешанные состояния, при которых в спектрах NFS квантовые биения магнитной природы сосуществуют с биениями, обусловленными чисто электрическим квадрупольным взаимодействием. Из рис.2 видно, что при 46.4 ГПа высокочастотные магнитные биения существенно подавлены, и появляется заметный вклад от низкочастотных биений квадрупольной природы. В интервале 46.4–49.0 ГПа магнитные биения почти совсем пропадают и доминируют низкочастотные электрические квадрупольные биения. Это указывает на переход кристалла из антиферромагнитного состояния в немагнитную фазу, что естественно объясняется HS→LS кроссовером в ионах железа. В об-

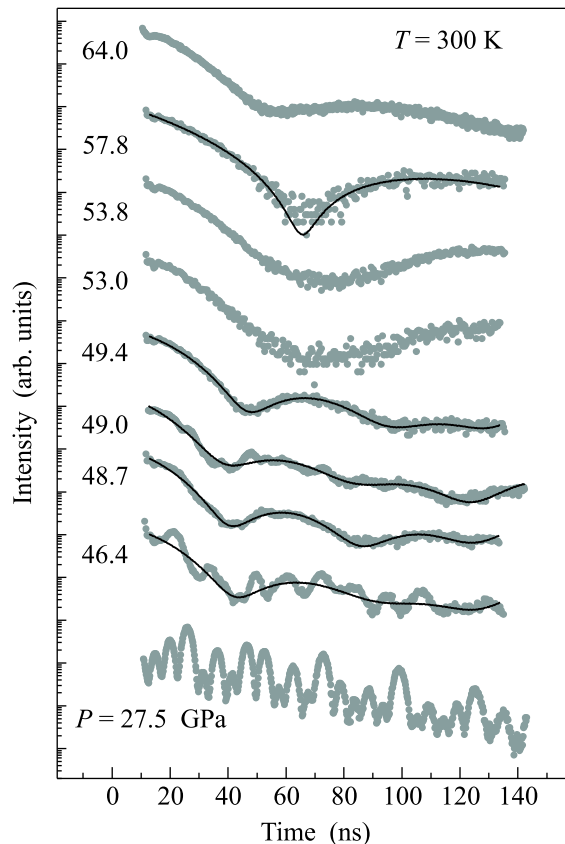


Рис.2. Эволюция спектров NFS (точки) при некоторых давлениях в области спинового HS–LS перехода в кристалле $\text{Bi}^{57}\text{FeO}_3$ при комнатной температуре. Линии – расчетные данные аппроксимации спектров по программе MOTIF [32]

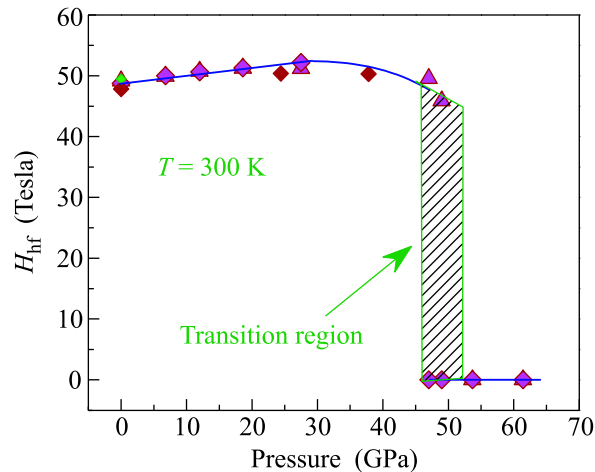


Рис.3. Зависимость от давления магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на ядре ^{57}Fe в кристалле $\text{Bi}^{57}\text{FeO}_3$. Заштрихована область критических давлений, где электронные HS и LS состояния сосуществуют (область спинового кроссовера)

ласти ~ 46.0 ГПа величина параметра электрического квадрупольного взаимодействия QS скачкообраз-

но возрастает от значения ≈ 0.3 мм/с, характерного для HS состояния ионов Fe^{3+} в магнитоупорядоченном диэлектрическом состоянии кристалла BiFeO_3 , до величины ≈ 0.7 мм/с (см. рис.4).

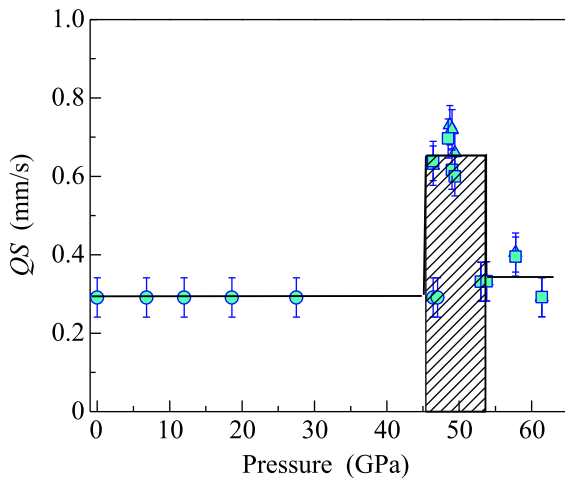


Рис.4. Зависимость параметра квадрупольного взаимодействия от давления в кристалле $\text{Bi}^{57}\text{FeO}_3$, полученная из спектров NFS в области спинового HS–LS кроссовера и при металлизации. Заштрихована область HS–LS перехода

Параметр QS отражает величину градиента электрического поля (ГЭП) в области ядер железа, который в общем случае состоит из двух главных вкладов: решеточного q_{lat} (кристаллическое поле лигандов) и электронного q_{el} , обусловленного несферическим распределением заряда собственной электронной оболочки иона железа. В октаэдрическом кислородном окружении кристалла BiFeO_3 ион Fe^{3+} находится в основном HS состоянии и имеет спин $S = 5/2$ (терм ${}^6A_{1g}$). Его $3d^5$ оболочка с конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^2$ имеет сферическое распределение заряда и, следовательно, вклад $q_{\text{el}} = 0$. Ненулевое значение QS может возникнуть только от вклада q_{lat} , если симметрия локального окружения иона железа ниже кубической. В состоянии LS ион Fe^{3+} имеет спин $S = 1/2$ (${}^2T_{2g}$), его $3d$ -оболочка имеет конфигурацию $t_{2g}^5 e_g^0$ и образует три нижние t_{2g} подуровня, только два из которых заселены четырьмя электронами, скомпенсированными по спину. Один оставшийся неспаренный электрон может давать существенный вклад в ГЭП посредством члена q_{el} .

Наши структурные исследования [12] показали, что в области давлений 45–55 ГПа, где в кристалле BiFeO_3 происходит магнитный фазовый переход, симметрия кристаллической решетки не меняется, и наблюдается лишь слабая аномалия на зависимости объема элементарной ячейки от давления. Поэтому

обнаруженное нами значительное увеличение QS при HS→LS переходе нельзя отнести за счет решеточного вклада q_{lat} , а следует связать с электронным вкладом q_{el} , возникшим из-за появления LS состояния. Таким образом, аномальное увеличение QS в критической области давлений является еще одним доказательством спинового HS→LS перехода.

Состояние с высоким значением QS сохраняется в области давлений 46.0–53.0 ГПа. Однако в области 46–49 ГПа в NFS спектрах на фоне электрических квадрупольных биений еще видны следы высокочастотных биений магнитной природы (см. рис.2), указывающие на присутствие небольшого количества магнитоупорядоченной фазы, связанной с HS состоянием. Далее с повышением давления в области ~ 55 ГПа происходит новый скачок параметра QS (см. рис.4), однако теперь его величина уменьшается до значения ≈ 0.34 мм/с. Уменьшение параметра QS , которое происходит в низкоспиновом состоянии ионов Fe^{3+} , можно объяснить эффектом металлизации кристалла BiFeO_3 . Индуцированный давлением переход диэлектрика BiFeO_3 в металл при $P > 55$ ГПа был недавно экспериментально установлен как по поведению оптических спектров [13], так и прямыми измерениями электросопротивления [14]. По-видимому, в процессе металлизации неспаренный d -электрон с t_{2g} подуровня иона железа, находящегося в LS состоянии, делокализуется и переходит в зону проводимости. При этом естественно уменьшается вклад q_{el} этого электрона в ГЭП (из-за s -подобного характера электронов проводимости со сферически симметричным распределением заряда), и значение QS понижается.

Из этого следует еще один важный вывод о магнитных свойствах кристалла BiFeO_3 в металлическом состоянии. В LS металлической фазе, когда один неспаренный d -электрон переходит в зону проводимости, $3d$ -оболочка ионного остова железа приобретает конфигурацию $3d^4$, в которой четыре электрона попарно скомпенсированы по спину ($S = 0$). 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. Этот вывод можно дополнительно проверить экспериментально, измеряя NFS спектры в переходной области давлений при очень низкой температуре.

Из такого сценария электронных переходов, установленного из поведения $QS(P)$ в переходной области давлений, следует очень важный вывод о последовательности и первопричине переходов. А именно, с

ростом давления вначале происходит спиновый HS–LS переход, и лишь затем происходит превращение низкоспинового диэлектрика (или, возможно, полупроводника) в металл. Отметим, что температурные зависимости сопротивления указывают на полупроводниковый характер проводимости в BiFeO_3 при давлениях в переходной области из диэлектрика в металл [14].

5. О размытости HS–LS переходов по давлению. Вышеприведенные данные XES и NFS экспериментов указывают на индуцированный высоким давлением переход ионов железа из HS в LS состояние. При этом из обеих экспериментальных методик следует, что при комнатной температуре спиновый HS–LS кроссовер в кристалле BiFeO_3 не носит скачкообразного характера, а растянут на интервал давлений около 10 ГПа. В этой переходной области наблюдается сосуществование HS и LS фаз. Как было отмечено выше, эта размытость перехода не может быть связана с негидростатичностью условий эксперимента (градиентами давления на образце), так как нами был использован гелий и аргон в качестве среды, передающей давление. Причина такого эффекта рассматривалась в [28] и связана с термическими спиновыми флуктуациями между HS и LS состояниями в переходной области, когда разность в энергиях между этими состояниями ($\Delta E = E_{1/2} - E_{5/2}$) становится меньше или порядка kT .

При давлениях ниже критического P_C для иона Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении энергия $E_{5/2}$ высокоспинового терма 6A_1 (спин $S = 5/2$) выше энергии $E_{1/2}$ низкоспинового терма 2T_2 ($S = 1/2$). Однако, согласно диаграммам Танабе-Сугано [33], с ростом давления из-за увеличения параметра кристаллического поля Δ энергия $E_{1/2}$ падает быстрее, чем $E_{5/2}$, что приводит к кроссоверу 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 [34]

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

Тогда зависящая от температуры и давления средняя проекция спина определяется выражением [28, 35]

$$\langle S^Z \rangle = \frac{5}{2}n_{5/2}(P, T) + \frac{1}{2}n_{1/2}(P, T) = \left[\frac{5}{2} + \frac{1}{2} \exp(-\Delta E/kT) \right] / [1 + \exp(-\Delta E/kT)], \quad (2)$$

где зависимость от давления содержится в параметре $\Delta E(P) = E_{1/2} - E_{5/2}$. Таким образом, в этой переходной области при каждом давлении и температуре

с определенной вероятностью наблюдается сосуществование HS и LS фаз, что и приводит к размытости перехода.

6. Заключение. Наличие размытости спиновых переходов по давлению при конечных температурах позволяет прояснить сам сценарий, последовательность и первопричину переходов. Совокупность экспериментальных данных по воздействию высоких давлений на кристалл BiFeO_3 показывает, что при конечных температурах HS-диэлектрик с ростом давления вначале переходит в LS-диэлектрик (или полупроводник), и лишь затем происходит переход в LS-металл. По-видимому, HS-диэлектрик не может перейти непосредственно в металл без образования LS состояния. Наблюдавшийся ранее магнитный фазовый переход (магнитный коллапс) в этом кристалле [11] является естественным результатом спинового HS–LS перехода. Кроме того, и структурные аномалии, связанные с уменьшением объема элементарной ячейки, также могут быть объяснены уменьшением ионного радиуса ионов железа при переходе из HS в LS состояние.

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 [36]. В частности, спиновые HS–LS кроссоверы в d^5 элементах при воздействии давления приводят к значительному понижению параметра кулоновского взаимодействия U_{eff} , и условие металлизации мотовского диэлектрика $U_{\text{eff}} \sim W$ (где W – ширина d зоны) может наступить при гораздо меньших давлениях, чем в известном механизме уширения зоны [37].

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 [38].

Авторы благодарны проф. С.Г.Овчинникову за обсуждение причин размытости спиновых переходов и С.А.Харламовой и Майклу Ху (M. Y Hu) за помощь в экспериментах по NFS, а также Полу Чоу (P. Chow) за помощь в экспериментах по XES. Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (гранты #08-02-00897-а и #07-

02-00490-а), и Программой ОФН РАН “Сильно коррелированные электронные системы”, а также грантом DOE # DE-FG02-02ER45955. NFS, XES эксперименты проводились на НРКАТ (APS), в Аргоновской национальной лаборатории, которая поддерживается грантами от DOE-BES, DOE-NNSA (CDAC), NSF, DOD-TACOM, и W.M. Keck Foundation.

1. A. K. Zvezdin and A. P. Pyatakov, *Physics-Uspekhi* **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, and Yu. E. Stolypin, *Sov. Phys. JETP* **16**, 622 (1963).
4. Yu. N. Venevtsev, G. Zhdanov, and S. Solov'ev, *Sov. Phys. Crystallogr.* **4**, 538 (1960).
5. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, *J. Phys. C* **13**, 1931 (1980).
6. J. D. Bucci, B. K. Robertson, and W. J. James, *J. Appl. Crystallogr.* **5**, 187 (1972).
7. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
8. I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W. I. F. David, and R. Ibberson, *Physica B* **180-181**, 117 (1992).
9. A. V. Zalesskii A. A. Frolov, A. K. Zvezdinet al., *JETP* **95**, 101 (2002).
10. J. Wang, J. Neaton, H. Zheng et al., *Science* **299**, 1719 (2003).
11. A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin et al., *Письма в ЖЭТФ* **82**, 243 (2005); *JETP Letters* **82**, 224 (2005).
12. А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин, И. С. Любутин, И. А. Троян. *Письма в ЖЭТФ* **86**, 226 (2007).
13. А. Г. Гаврилюк, И. С. Любутин, В. В. Стружкин, *Письма в ЖЭТФ* **86**, 604 (2007), *JETP Lett.* **86**, 532 (2007).
14. A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin et al., *Phys. Rev. B* **77**, 155112-1 (2008).
15. T. Kamimura, M. Sato, H. Takahashi et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107**, 255 (1992).
16. H. E. King and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **38**, 1877 (1982).
17. K. Kusaba, Y. Syono, T. Kikegawa, and O. Shimomura, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 241 (1997).
18. L. A. Taylor and H. K. Mao, *Science* **170**, 850 (1970).
19. J.-P. Rueff, C.-C. Kao, V. V. Struzhkin et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3284 (1999).
20. K. Tsutsumi, H. Nakamori, and K. Ichikawa, *Phys. Rev. B* **13**, 929 (1976).
21. B. Hermsmeier, C. S. Fadley, M. O. Krause et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2592 (1988).
22. J. Badro, G. Fiquet, F. Guyot et al., *Science* **300**, 789 (2003).
23. G. Peng, X. Wang, C. Randall et al., *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2527 (1994).
24. F. M. F. de Groot et al., *Phys. Rev. B* **51**, 1045 (1995).
25. X. Wang, F. M. F. de Groot and S. P. Cramer, *Phys. Rev. B* **56**, 4553 (1997).
26. J. Badro, V. Struzhkin, J.-F. Shu et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4101 (1999).
27. J.-P. Rueff, M. Krisch, Y. Q. Cai et al., *Phys. Rev. B* **60**, 14510 (1999).
28. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **84**, 610 (2006); *JETP Letters* **84**, 518 (2006).
29. А. Г. Гаврилюк, J. F. Lin, И. С. Любутин, В. В. Стружкин, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 190 (2006). *JETP Letters* **84**, 161 (2006).
30. R. Ruffer and A. I. Chumakov, *Hyperfine Interact.* **97/98**, 589 (1996).
31. G. V. Smirnov, *Hyperfine Interactions* **123/124**, 31 (1999).
32. Yu. V. Shvyd'ko, *Hyperfine Interact.* **125**, 173 (2000).
33. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 753 (1951).
34. S. G. Ovchinnikov, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S743 (2005).
35. С. Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 808 (2003).
36. С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **134**, 172 (2008).
37. R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, *Science* **275**, 654 (1997).
38. S. Sadchev, *Nature Physics* **4**, (2008).