

Уравнение состояния и структурный переход при высоком гидростатическом давлении в кристалле ViFeO_3

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

⁺ 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 15 июня 2007 г.

Методом синхротронной рентгеновской дифракции при комнатной температуре в мультиферроике ViFeO_3 исследованы изменения кристаллической структуры при высоких давлениях до 70 ГПа, создаваемых в камере с алмазными наковальнями. Эксперимент проведен в гидростатических условиях при использовании гелия в качестве среды, передающей давление. В области давлений $P_c \approx (40-50)$ ГПа обнаружена аномалия в поведении структурных параметров, что коррелирует с найденным в этой области эффектом магнитного коллапса моментов железа. Установлено, что всесторонний модуль сжатия в области $0 < P < P_c$ равен $B_0 = (75.5 \pm 15.5)$ ГПа, а при $P > P_c$ он возрастает почти в четыре раза: $B = (292 \pm 9)$ ГПа. При снижении давления поведение структурных параметров 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: 64.30.+t, 64.60.-i, 71.27.+a, 75.50.-y

1. Введение. Феррит висмута ViFeO_3 является сегнето-антиферромагнетиком, в котором спонтанная электрическая поляризация сосуществует со спонтанной намагниченностью (мультиферроик) [1, 2]. Среди известных мультиферроиков он обладает рекордно высокими значениями температуры Неля ($T_N = 643$ К) и сегнетоэлектрической температуры Кюри ($T_C = 1083$ К) [3, 4] и привлекает большое внимание фундаментальной и прикладной науки. Кристалл ViFeO_3 имеет перовскито-подобную структуру с пространственной группой $R3c$ и с параметрами элементарной ячейки в гексагональном представлении $a = 5.58 \text{ \AA}$ и $c = 13.9 \text{ \AA}$ (или $a_r = 3.96 \text{ \AA}$ и $\alpha_r = 0.6^\circ$ в ромбоэдрическом представлении) [5, 6].

Структура элементарной ячейки ViFeO_3 представлена на рис. 1а. Октаэдрические комплексы FeO_6 соединены друг с другом вершинами, образуя каркас кристаллической решетки, а ионы Vi расположены в полостях между железо-кислородными октаэдрами. Эти октаэдры значительно искажены (см. рис. 1б), а ион Vi сильно сдвинут из центрального положения в сторону одного из ионов железа (см. рис. 1с) вдоль большой диагонали куба, образованного ионами железа. По-видимому, это и обуславливает сильные се-

гнетозлектрические свойства и сложную магнитную структуру этого кристалла. ViFeO_3 имеет антиферромагнитную структуру G -типа, в которой каждый ион железа окружен шестью ближайшими ионами Fe^{3+} с противоположно направленными спинами [7]. Однако антиферромагнитный порядок 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 [8–10].

Звездиным и Пятаковым показано [1], что симметрия кристалла ViFeO_3 допускает существование линейного магнито-электрического эффекта, спонтанную намагниченность и тороидный момент. Однако из-за пространственно модулированной спиновой структуры эти эффекты усредняются по объему кристалла до нуля и могут наблюдаться лишь, если модулированная структура нарушена [1]. Такое разрушение модулированной структуры может быть вызвано несколькими механизмами, одним из которых является приложенное сильное магнитное поле. Измерения в импульсных и статических магнитных полях обнаружили возникновение этих трех эффектов при критических полях около 180–200 кЭ, когда модулированная спиновая структура преобразовалась в однородное состояние [11–13]. Замещение висмута

¹⁾e-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

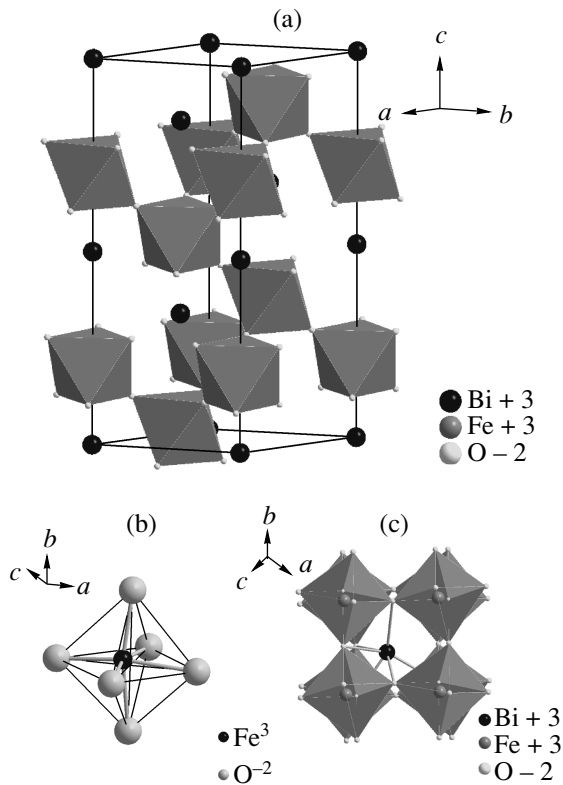


Рис.1. Элементы кристаллической структуры BiFeO_3

в BiFeO_3 на редкоземельные ионы тоже разрушает спиновую модуляцию и может появиться магнито-электрический эффект [14].

Недавно при комнатной температуре мы обнаружили в BiFeO_3 магнитный переход при высоком давлении около 47 ГПа с коллапсом магнитного момента ионов железа [15]. Одной из возможных причин этого перехода мог бы быть структурный фазовый переход в новую фазу BiFeO_3 , точка Неля T_N которой лежит ниже комнатной температуры. В этом случае магнитный переход при $P = 47$ ГПа есть переход из антиферромагнитного в парамагнитное диэлектрическое состояние. В настоящей работе в камерах высокого давления с алмазными наковальнями изучено влияние высоких давлений на кристаллическую структуру BiFeO_3 . Эксперименты по измерению рентгеновской дифракции в режиме угловой дисперсии проводились при высоких давлениях на синхротроне третьего поколения APS в Аргонне (США).

2. Эксперимент. 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. Толщина пластины составляла несколько микрон, а размер в плоскости около 70×70 мкм. В оптическом микроскопе пластина была прозрачной и имела темно-красный цвет. 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 80 мкм. Для создания гидростатического давления рабочий объем камеры заполнялся гелием. 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 0.2 ГПа во всем диапазоне 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.

Эксперименты по рентгеновской дифракции проводились при комнатной температуре на линии 16-IDB группы HP-CAT синхротрона третьего поколения APS (Аргонн, США). Измерения выполнены в режиме угловой дисперсии с использованием высокоскоростного имэдж-плэйт детектора IP MAR345. Двухмерные изображения интегрировались с помощью стандартной программы Fit2d. Вычитание фона и предварительная обработка дифрактограмм осуществлялись с помощью разработанных нами программ.

3. Результаты эксперимента. Эволюция рентгеновских спектров кристалла BiFeO_3 для режимов повышения и снижения давления показана на рис.2. С ростом давления 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 перовскито-подобной структурой, например, в RFeO_3 [16] и FeVO_3 [17], не обнаружено. При снижении давления никаких гистерезисных явлений не наблюдается, и зависимость кристаллических параметров от давления носит полностью обратимый характер. Расчетные значения параметров a и c и объема V элементарной ячейки BiFeO_3 представлены на рис.3. В области давлений около 47 ГПа обнаруживаются слабо выраженные аномалии в зависимости этих параметров от давления. Наличие аномалий свидетельствует о структурном превращении, одна-

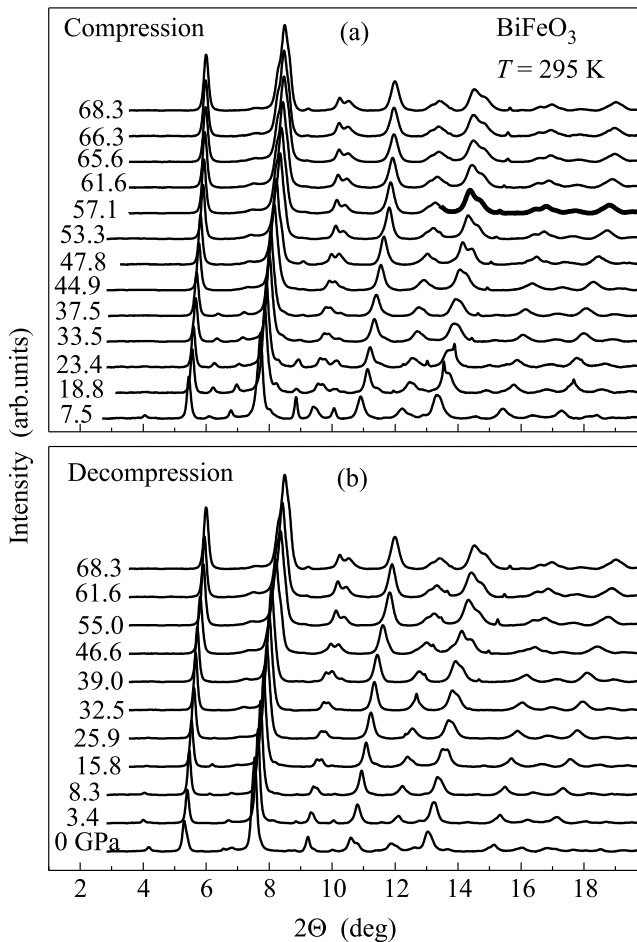


Рис.2. Эволюция рентгеновских дифрактограмм в BiFeO_3 при увеличении (а) и снижении (б) давления; $\lambda = 0.3677 \text{ \AA}$

ко плавное изменение объема элементарной ячейки указывает, что этот структурный переход не является переходом первого рода (по крайней мере, при комнатной температуре).

Для более детального анализа этого перехода мы аппроксимировали зависимость $V(P)$ в двух областях – ниже и выше критического давления ($P_c \approx 47 \text{ ГПа}$), уравнениями состояния в форме Бёрча-Мурнагана (ВМ-ЕОС) с различными параметрами. Результаты аппроксимации показаны на рис.4 сплошными линиями. В области 0–40 ГПа (при $P < P_c$) объемный модуль сжатия кристалла BiFeO_3 оценен равным $B_0 = (75.5 \pm 15.5) \text{ ГПа}$, а в области давлений 54–70 ГПа (при $P > P_c$) он оказывается примерно в четыре раза больше: $B_1 = (292 \pm 9) \text{ ГПа}$. Отметим необычно низкое значение B_0 в фазе “низкого” давления мультиферроика BiFeO_3 , что не типично для подобных структур с октаэдрическими комплексами железа. Значение B_0 для кислородных октаэдров

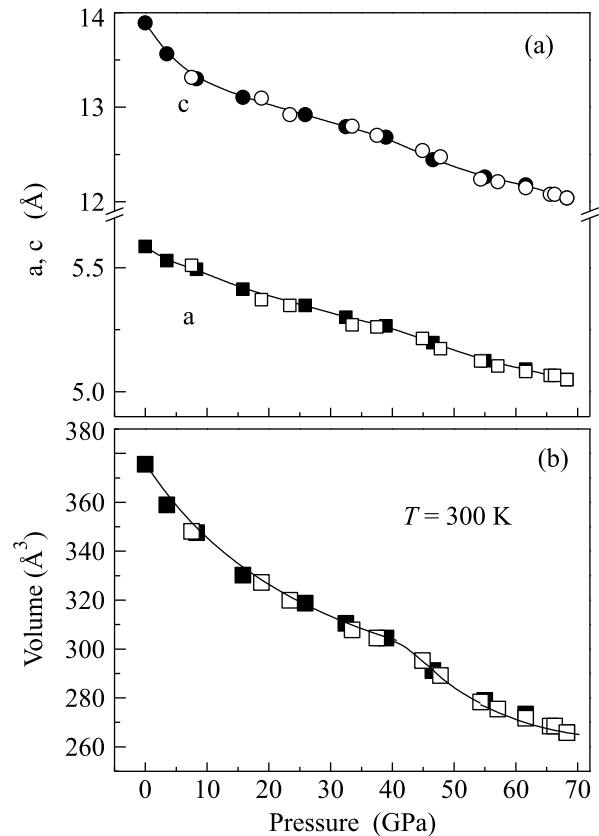


Рис.3. Зависимость от давления параметров кристаллической решетки (а) и объема элементарной ячейки (б) в BiFeO_3 . Светлые и темные символы относятся к режимам повышения и снижения давления, соответственно

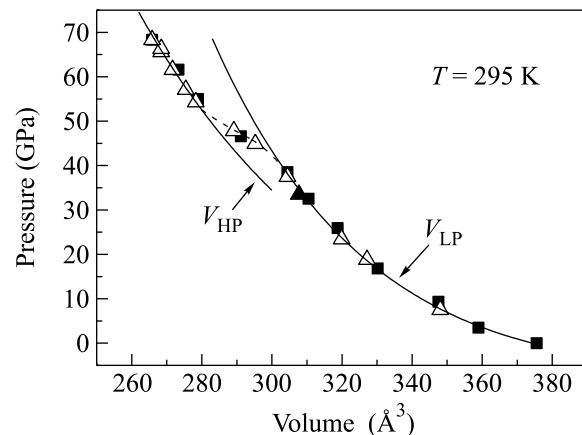


Рис.4. Аппроксимация экспериментальной зависимости $V(P)$ в BiFeO_3 уравнениями состояния в форме Бёрча-Мурнагана (сплошные кривые). Светлые и темные символы относятся к режимам повышения и снижения давления, соответственно. Аномалия в области 40–55 ГПа связывается с электронным спиновым переходом в ионах железа (HS-LS кроссовер)

в оксидах железа ожидается равным около 280 ГПа [18, 19]. Например, для ортоферрита NdFeO_3 экспе-

риментально было найдено $B_0 = 244 \pm 4$ ГПа [16], а для бората железа $\text{FeBO}_3 - B_0 = 255 \pm 25$ ГПа [17].

Обозначим через $V_{LP}(P)$ и $V_{HP}(P)$ аналитическую зависимость объема элементарной ячейки в BiFeO_3 от давления в форме Бёрча-Мурнагана в областях ниже (LP) и выше (HP) критического давления P_c , соответственно. Далее, введем параметр $R(P) = (V - V_{HP}) / (V_{LP} - V_{HP})$, где V – экспериментальное значение объема при данном давлении. Легко видеть, что этот параметр равен единице в фазе низкого давления LP (при $P < P_c$) и нулю в фазе высокого давления HP (при $P > P_c$). На рис.5 точками показана

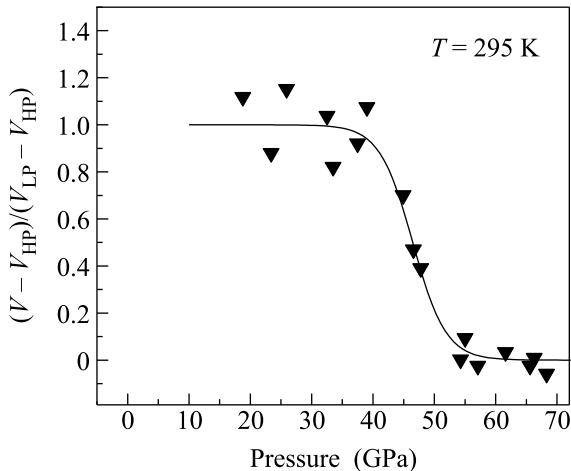


Рис.5. Зависимость от давления параметра $R(P) = (V - V_{HP}) / (V_{LP} - V_{HP})$, представляющего относительное содержание HP и LP фаз в BiFeO_3 при комнатной температуре (точки), и расчетная кривая в модели термических флуктуаций между высокоспиновым, HS, и низкоспиновым, LS, электронными состояниями ионов Fe^{3+}

на экспериментальная зависимость параметра $R(P)$. Видно, что в критической области давлений параметр R , который фактически представляет относительное содержание HP и LP фаз в переходной области, плавно уменьшается от 1 до 0.

4. Обсуждение результатов. Отметим, что в области критического давления в BiFeO_3 недавно был обнаружен магнитный переход [15], который проявился в обращении в нуль магнитного сверхтонкого поля на ядрах ионов Fe^{3+} , что связано с исчезновением магнитного момента железа (магнитный коллапс). Этот эффект был обнаружен при комнатной температуре, и его наиболее вероятной причиной 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 эмиссион-

ных рентгеновских $\text{Fe-K}\beta$ спектров (XES), которые чувствительны к спиновому состоянию ионов железа, подтверждают это предположение. Поскольку ионы железа в LS-состоянии имеют меньший атомный объем, чем в HS-состоянии, то вероятнее всего основной причиной структурных изменений в критической области давлений является спиновый HS-LS кроссовер.

В работе [20] 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. В связи с этим естественно предположить, что поведение вышеприведенного структурного параметра R в переходной области также должно быть “размыто” по давлению, так как он представляет относительное содержание HP и LP фаз.

Если предположить, что объем HP и LP фаз пропорционален числу ионов Fe^{3+} , соответственно, в состоянии HS и LS, то по аналогии с выражением для спиновых состояний, полученным в [20], можно записать выражение для объемов HP и LP фаз:

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

где R_{HP} и R_{LP} – относительные объемы, соответственно, HP и LP фаз при данном давлении и температуре, а $\Delta E = E_{5/2} - E_{1/2}$.

Давление P обычно малый параметр, поэтому можно предположить, что в области спинового кроссовера величина энергетической щели между HS и LS термами линейна по P (см. [21]):

$$\Delta E = \alpha(P_c - P). \quad (2)$$

Здесь α – барическая производная ΔE (то есть разности между энергиями HS и LS состояний), а P_c – значение давления, при котором $E_{5/2} = E_{1/2}$. Аппроксимация экспериментальной зависимости $R(P)$ уравнением (1) представлена сплошной линией на рис.5. Из этой аппроксимации найдено расчетное значение критического давления перехода $P_c = 46.5$ ГПа и коэффициента $\alpha = 9.2 \cdot 10^{-3}$ эВ/ГПа.

Следует подчеркнуть, что установленная размытость структурного перехода не может быть связана с негидростатичностью условий эксперимента (градиентами давления на образце), так как нами был использован гелий в качестве среды, передающей давление. Мы полагаем, что этот эффект есть результат

термических флуктуаций между HS и LS состояниями ионов Fe^{3+} , которые влекут за собой флуктуации объемов HP и LP фаз. В результате этого эффективный объем кристаллической ячейки в переходной области непрерывно меняется, пробегая все значения между величинами, характерными для объемов кристалла в HP и LP состояниях (согласно (1)).

4. Заключение. В гидростатических условиях проведены тщательные исследования рентгеновской дифракции в мультиферроике $BiFeO_3$ при воздействии высоких давлений. При комнатной температуре получено уравнение состояния и обнаружены структурные аномалии, которые могут быть объяснены эффектом спинового HS-LS кроссовера. В модели температурных флуктуаций между HS и LS электронными состояниями рассчитаны значения критического давления структурного перехода и барической производной разности энергий HS и LS состояний ионов железа. В настоящее время мы проводим исследования синхротронных эмиссионных рентгеновских $Fe-K\beta$ спектров (High resolution X-ray Emission Spectroscopy – XES) в $BiFeO_3$, которые позволят детально проследить изменения спина ионов железа в области критических давлений.

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, а также грантом DOE grant # DE-FG02-02ER45955. HPCAT – это сотрудничество между the Carnegie Institution, Lawrence Livermore National Laboratory, the University of Hawaii, the University of Nevada Las Vegas и the Carnegie/DOE Alliance Center (CDAC), и поддерживается DOE-BES, DOE-NNSA, NSF, DOD – TACOM и the W.M. Keck Foundation. Использование the Advanced Photon Source поддерживается the U.S. Department of Energy, Basic Energy Sciences, Office of Science, в рамках контракта # W-31-109-EN.

1. А.К. Zvezdin and А.Р. Pyatakov, Phys.-Usp. **47**, 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. Venevtsev, G. Zhdanov, and S. Solov'ev, Sov. Phys. Crystallogr. **4**, 538 (1960).
5. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska et al., J. Phys. C **13**, 1931 (1980).
6. J. D. Bucci, B. K. Robertson, and W. J. James, J. Appl. Crystallogr. **5**, 187 (1972).
7. S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, and G. S. Zhdanov, Sov. Phys. Dokl. **7**, 742 (1963).
8. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, J. Phys. C **15**, 4835 (1982).
9. A. V. Zalesskii, JETP **95**, 101 (2002).
10. J. Wang, J. Neaton, and H. Zheng, Science **299**, 1719 (2003).
11. Yu. F. Popov, Ferroelectrics **162**, 135 (1994).
12. Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, S. Krotov et al., Low Temp. Phys. **27**, 478 (2001).
13. B. Ruetter, Phys. Rev. B **69**, 064114 (2004).
14. A. M. Kadomtseva, Physica B **211**, 327 (1995).
15. А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин, И. С. Любутин и др., Письма в ЖЭТФ **82**, 243 (2005); A. G. Gavriluk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin et al., JETP Lett. **82**, 224 (2005).
16. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, Р. Бёллер и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 747 (2003); A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, R. Boehler et al., JETP Lett. **77**, 619 (2003).
17. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, Р. Бёллер и др., Письма в ЖЭТФ **75**, 25 (2002); A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, R. Boehler et al., JETP Lett. **75**, 23 (2002).
18. R. M. Hazen and L. W. Funder, *Comparative Crystal Chemistry*, Wiley, New York, 1982.
19. А. Г. Гаврилюк, Г. Н. Степанов, И. С. Любутин и др., ЖЭТФ **117**, 375 (2000); A. G. Gavriluk, G. N. Stepanov, I. S. Lyubutin et al., JETP **90**, 330 (2000).
20. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 610 (2006); I. S. Lyubutin, A. G. Gavriluk, V. V. Struzhkin et al., JETP Lett. **84**, 518 (2006).
21. В. Н. Заблуда, С. Г. Овчинников, А. М. Поцелуйко и др., ФТТ **47**, 474 (2005).