

# ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОНООКСИДА НИКЕЛЯ

А. Г. Гаврилюк<sup>а</sup>, И. А. Троян<sup>а</sup>, И. С. Любутин<sup>б\*</sup>, В. А. Сидоров<sup>а</sup>

<sup>а</sup> *Институт физики высоких давлений Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

<sup>б</sup> *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук  
117333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 29 ноября 2000 г.

В камере с алмазными наковальнями исследовано влияние высокого давления (до 37.5 ГПа) на оптические спектры поглощения монокристалла оксида никеля (NiO). Кроме этого методом тензометрии экспериментально исследовалось уравнение состояния  $V(P)$  при гидростатических давлениях до 8.5 ГПа в камере высокого давления типа «тороид». Измерения проведены при комнатной температуре. Обнаружены полосы поглощения, соответствующие оптическим  $d-d$ -переходам иона  $Ni^{2+}$  в кристаллическом поле лигандов  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_{1g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ . Энергии этих переходов линейно растут с увеличением давления, и их барические коэффициенты равны соответственно  $7.3 \pm 0.2$ ,  $2.87 \pm 0.9$ ,  $9.7 \pm 0.5$  и  $8.9 \pm 0.3$  мэВ/ГПа. Из барической производной параметра кристаллического поля  $10Dq$ , соответствующего переходу  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ , получена зависимость от давления величины обменного интеграла  $J$  в модели гибридизации Андерсона. Установлено, что в диапазоне давлений от нуля до 37.5 ГПа поведение обменного интеграла  $J$  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 кулоновского взаимодействия  $U_{eff} \approx 7.47 \pm 0.05$  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 ( $\varepsilon = -10/3$ ).

PACS: 71.30.+h, 75.30.Et, 81.40.Tv, 81.40.Vw

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Монооксид никеля NiO — антиферромагнитный изолятор с температурой Нееля 523 К [1]. В зависимости от способа приготовления он может иметь либо чисто кубическую, либо ромбоэдрически искаженную кристаллическую структуру типа NaCl. Стехиометрический состав имеет искаженную решетку, что объясняется магнитным вкладом в полную энергию кристалла, который приводит кубическую структуру NaCl к неустойчивости. Чистая структура NaCl получается при небольшом отклонении от стехиометрии по кислороду, избыток которого слегка ослабляет магнитный вклад в гамильто-

ниан системы и стабилизирует устойчивость кубической структуры NaCl.

В своей пионерской работе [2] Мотт рассматривал NiO в качестве типичного примера «моттовского» изолятора с большой величиной  $d-d$ -щели  $U$ . Однако сейчас выясняется, что в NiO, по-видимому, реализуется некая промежуточная ситуация, когда мотт-хэббардовская  $d-d$ -щель  $U$  сравнима по величине с  $p-d$ -щелью переноса заряда  $\Delta$  [3–5]. Поэтому пока трудно сказать, чем же является на самом деле монооксид никеля — моттовским диэлектриком или диэлектриком с переносом заряда. При воздействии высокого давления в системах подобного рода ожидается переход диэлектрик–металл. Тем не менее до сих пор в NiO не обнаружено этого перехода. Возможно, что величина давления должна быть

\*E-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

очень высокой (по-видимому, выше 1.5 Мбар), так как недавние исследования рентгеновской дифракции [6] показали, что в NiO нет никаких структурных переходов до давления 147 ГПа.

Из изложенного выше очевидна важность изучения оптических свойств NiO под давлением, в частности спектров оптического поглощения. Такие эксперименты позволяют получить богатую информацию об электронных свойствах кристалла, в частности, о влиянии высокого давления на такие параметры теории, как мотт-халбардовская щель  $U$  и щель переноса заряда  $\Delta$ . Это способствует более глубокому пониманию свойств материала, являющегося ярким представителем сильнокоррелированных электронных систем.

В настоящей работе нами исследованы спектры оптического поглощения монокристалла NiO при высоких давлениях вплоть до 37.5 ГПа, а также тензометрическим методом изучена зависимость объема элементарной ячейки от давления,  $V(P)$ , в гидростатических условиях до 8.5 ГПа.

Оптическое поглощение в NiO при нормальном давлении детально исследовалось в работе Ньюмена и Чренко [7]. Было показано, что в диапазоне энергий 0.1–3.5 эВ спектр поглощения состоит из нескольких полос поглощения и фона. Пики различных полос поглощения идентифицированы в соответствии с определенными оптическими  $d-d$ -переходами иона  $Ni^{2+}$  в кристаллическом поле лигандов. Фон монотонно увеличивается с ростом энергии вплоть до края оптического поглощения, и его поведение может быть описано выражением  $\alpha = \text{const} \cdot (E - E_0)^{-4}$ , где  $E_0$  — параметр края поглощения, равный 4 эВ [7]. При интерпретации спектров оптического поглощения, полученных при высоких давлениях, мы будем опираться на выводы работы [7].

## 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы NiO были выращены методом Вернеля в Институте кристаллографии РАН. Рентгеноструктурный анализ показал, что исследуемый кристалл имеет неискаженную структуру NaCl с параметром решетки  $a_0 = 4.177 \pm 0.003 \text{ \AA}$ .

Измерения оптических спектров поглощения NiO проводились при комнатной температуре в камере высокого давления с алмазными наковальнями. В качестве среды, передающей давление, использовалась полиэтилсилаксановая жидкость (ПЭС-5). Диаметр рабочей поверхности наковален

был приблизительно равен 400 мкм. Измерения проводились при различных давлениях вплоть до максимальной величины 37.5 ГПа. Между двумя алмазными наковальнями продавливалась прокладка из фольги рения от начальной толщины 200 мкм до рабочей толщины 50 мкм. Затем в продавленной части прокладки электроискровым способом прожигалось отверстие диаметром около 200 мкм. В это отверстие помещался монокристаллический образец NiO с характерными размерами  $5 \times 40 \times 20 \text{ мкм}^3$ , выколотый из большого кристалла. При этом кристаллографическая плоскость (100) была перпендикулярна направлению распространения света. Величина давления определялась с помощью стандартной методики измерения сдвига линии люминесценции рубина при воздействии давления. Для этого наряду с образцом NiO в камеру высокого давления помещалось несколько кусочков рубина размером порядка 10 мкм.

Для сравнения результатов эксперимента с теорией желательнее знать зависимость свойств материала не от давления, а от межионных расстояний и углов химических связей. Для этого были проведены эксперименты по измерению уравнения состояния  $V = f(P)$  для кристалла NiO в гидростатических условиях. Измерения проводились до 8.5 ГПа в камере высокого давления типа «тороид» [8] с использованием смеси спиртов этанол–метанол (4:1). Для измерения изменения объема с давлением использовалась тензорезистивная методика, разработанная ранее [9]. Образец NiO имел характерные размеры  $4 \times 4 \times 4 \text{ мм}^3$  и был выколот из того же кристалла, что и образец в эксперименте по оптическому поглощению. В дополнение к калибровкам по NaCl и Al [9] были проведены калибровки тензодатчика по уравнениям состояния золота, вольфрама и алмаза.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальная зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки NiO приведена на рис. 1. Данные эксперимента аппроксимировались уравнением состояния Бёрча–Мурнагана со свободными параметрами:

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

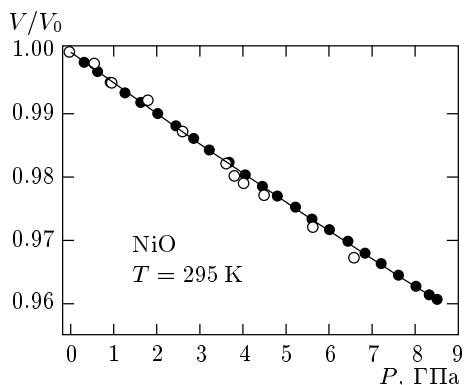


Рис. 1. Зависимость относительного объема элементарной ячейки NiO от гидростатического давления. Точки — экспериментальные данные: • — тензометрия, данная работа, ○ — рентгеновская дифракция [10]. Линия соответствует уравнению (1)

По результатам подгонки были найдены объемный модуль  $K = 197 \pm 1$  ГПа и его производная  $K' = 3.4 \pm 0.3$ . Эти величины хорошо согласуются с данными измерений рентгеновской дифракции при высоком давлении ( $K = 199$  ГПа [10],  $K = 187 \pm 7$  ГПа [11]) и с экспериментом по ультразвуку ( $K = 193.8$  ГПа [12]).

Спектры оптического поглощения NiO, измеренные при различных давлениях при комнатной температуре, приведены на рис. 2. Используемая в эксперименте камера высокого давления позволила наблюдать оптические  $d-d$ -переходы между электронными состояниями иона  $Ni^{2+}$  с основного уровня  ${}^3A_{2g}$  на возбужденные уровни  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^1E_g$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$ ,  ${}^1T_{2g}$  и  ${}^1A_{1g}$ . Математическая обработка спектров проводилась в предположении наличия в спектре ряда широких полос поглощения с лоренцевской формой линии и фона, форма которого взята в виде  $\text{const} \cdot (E - E_0)^{-4}$  (по аналогии с [7]). Вклад в поглощение от избыточного кислорода учитывался в виде широкой линии лоренцевской формы в области энергий 2.0–2.5 эВ [7]. Оказалось, что такая нелинейная процедура подгонки прекрасно описывает экспериментальные спектры (см. сплошные линии на рис. 2). Помимо положения пиков поглощения в результате обсчета спектров была получена оценка изменения величины края поглощения  $E_0$  с увеличением давления. Однако ошибка в определении  $E_0$  оказалась большой (порядка 0.5 эВ), для того чтобы делать точные выводы о барическом поведении края поглощения. Тем не менее в рамках точности эксперимента (около 0.5 эВ) можно говорить о том, что

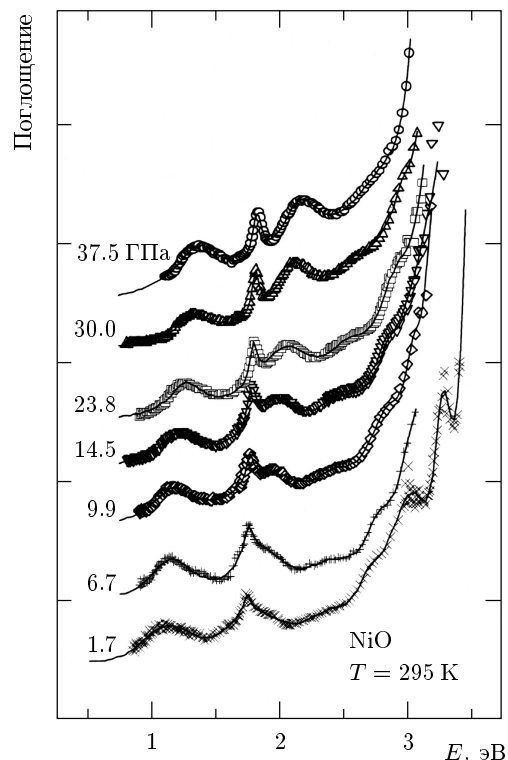


Рис. 2. Спектры оптического поглощения NiO, измеренные при различных давлениях при комнатной температуре. Символы — экспериментальные точки, сплошные линии — нелинейная аппроксимация (см. текст)

параметр  $E_0$  практически не меняется в диапазоне давлений 0–37.5 ГПа и приближенно равен 4 эВ.

В таблице приведены значения энергий  $d-d$ -переходов в NiO и их барические производные ( $dE/dP$ ), измеренные в данной работе, в сравнении с результатами других исследователей [7, 13, 14]. Наши данные при атмосферном давлении находятся в хорошем согласии с данными работы [7]. Мы обнаружили, что с ростом давления энергии переходов увеличиваются (см. рис. 3). Переход  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ , слабо различимый при атмосферном давлении, четко проявляется при высоких давлениях, в то время как переход  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  сдвигается в сторону края поглощения и становится недоступным для наблюдения. На рис. 3 видно, что изменения энергий переходов с давлением хорошо аппроксимируются линейными зависимостями с барическими наклонами  $7.3 \pm 0.2$ ,  $2.87 \pm 0.9$ ,  $9.7 \pm 0.5$  и  $8.9 \pm 0.3$  мэВ/ГПа соответственно для переходов  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ .

Параметры спектров оптического поглощения в монокристалле NiO при нормальном давлении и комнатной температуре, а также барические коэффициенты  $dE/dP$  для соответствующих электронных переходов

Переход	Энергия (эВ) при нормальном давлении				Барические коэффициенты $dE/dP$ (мэВ/ГПа)			
	Настоящая работа (эксп.)	Работа [7]		Работа [13] (эксп.)	Работа [14] (расч.)	Настоящая работа (эксп.)	Работа [13] (эксп.)	Работа [14] (расч.)
		(эксп.)	(расч.)					
$^3A_2 \rightarrow ^3T_2(^3F)$	1.10	1.13	1.07	1.103	1.103	$7.27 \pm 0.20$	9.8	9.29
$^3A_2 \rightarrow ^1E(^1D)$	1.74	1.75	1.68	—	—	$2.87 \pm 0.90$	—	—
$^3A_2 \rightarrow ^3T_1(^3F)$	1.86	1.95	1.83	1.735	1.748	$9.7 \pm 0.5$	9.67	10.5
$^3A_2 \rightarrow ^1T_2(^1D)$	2.70	2.75	2.69	—	—	$8.9 \pm 0.3$	—	—
$^3A_2 \rightarrow ^3T_1(^3P)$	2.97	2.95	3.04	2.839	2.806	—	13.2	11.9
$^3A_2 \rightarrow ^1A_1(^1G)$	3.27	3.25	3.21	—	—	—	—	—

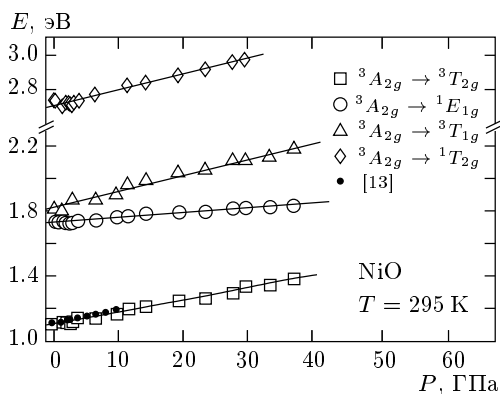


Рис. 3. Барические зависимости энергий переходов  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ ,  $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_{1g}$ ,  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$  и  $^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{2g}$  в спектре поглощения NiO при комнатной температуре. Символы — экспериментальные точки, сплошные линии — линейная аппроксимация

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наши результаты по барической зависимости параметра кристаллического поля  $10Dq$ , определяемого энергией перехода  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$  [7, 15], находятся в хорошем согласии с предыдущими экспериментами Стефенса и Дрикамера [13] (черные кружочки на рис. 3). Поведение параметра  $10Dq$  при высоком давлении неоднократно обсуждалось, и было показано, что имеется глубокая связь между параметром кристаллического поля и обменным интегралом  $J$ . Согласно модели Андерсона [16], NiO является ан-

тиферромагнитным изолятором со спином  $S = 1$ . Предполагается, что 180-градусный антиферромагнитный сверхобмен с ионами во второй координационной сфере  $J$  намного сильнее, чем 90-градусный ферромагнитный обмен с ионами первой координационной сферы, поэтому последним можно пренебречь [17]. В модели Ni-O-гибридизации Андерсона получил выражение для связи обменного интеграла с параметром кристаллического поля [16]:

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

где  $U_{eff}^{-1} = U^{-1} + \Delta^{-1}$  — параметр кулоновского взаимодействия,  $\Delta$  — энергия переноса электрона с  $2p$ -орбитали лиганда на  $e_g$ -орбиталь иона,  $U$  — чисто кулоновское  $d-d$ -взаимодействие электронов иона,  $b = 10Dq/3$  — параметр  $e_g$ -перескока в модели Хаббарда для  $3d$ -электронов иона Ni [16],  $10Dq$  — параметр кристаллического поля в модели кристаллического поля лигандов [15].

Недавно было показано [18], что для кристалла NiO с кубической структурой, в которой в магнитных взаимодействиях доминирует антиферромагнитный обмен, обменный интеграл  $J$  пропорционален частоте  $\Omega_M$  двухмагнного комбинационного (рамановского) рассеяния ( $J \propto \Omega_M$ ), а также температуре Нееля ( $J \propto T_N$ ).

Для корректного анализа уравнения (2) необходимо оценить барическое поведение параметра кулоновского взаимодействия  $U_{eff}$ . Для этой цели мы скорректировали к комнатной температуре данные работы [18] по двухмагнному комбинационному

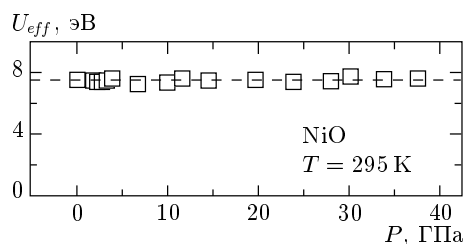


Рис. 4. Барическая зависимость параметра кулоновской энергии  $U_{eff}$  в модели Андерсона, рассчитанная из экспериментальных зависимостей  $T_N(P)$  и  $10Dq(P)$

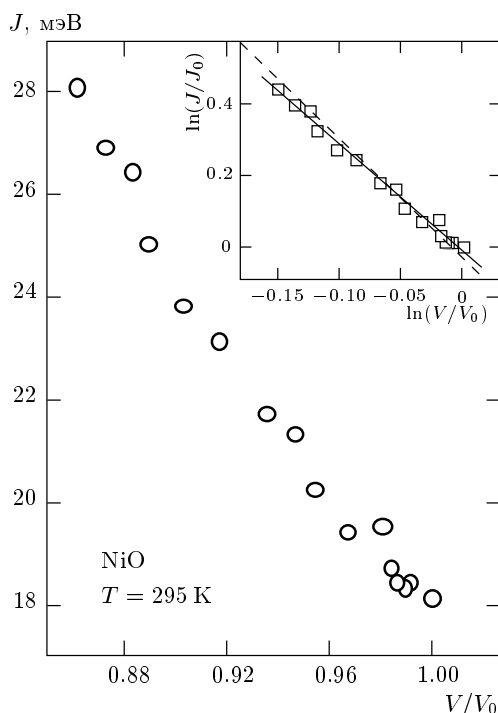


Рис. 5. Зависимость величины обменного интеграла  $J$  от относительного объема элементарной ячейки NiO при комнатной температуре. На вставке приведена зависимость относительных величин ( $\square$  — экспериментальные точки, сплошная линия — линейная аппроксимация) в логарифмическом масштабе для сравнения с теорией Блоха (штриховая линия)

рассеянию и определили значение  $J$  при атмосферном давлении:  $J \approx 18$  мэВ. Барическая зависимость температуры Нееля для NiO была найдена ранее:  $dT_N/dP = 7.33 \pm 0.06$  К/ГПа [19]. Теперь, используя наши данные по барической зависимости параметра  $10Dq$ , можно вычислить зависимость  $U_{eff} = f(P)$  из уравнения (2):

$$U_{eff}(P) = \frac{1}{(1/A)T_N(P)} \left[ \frac{10Dq(P)}{3} \right]^2. \quad (3)$$

Результаты расчета функции  $U_{eff} = f(P)$  приведены на рис. 4. Как видно на этом рисунке, в диапазоне давлений 0–37.5 ГПа параметр  $U_{eff}$  практически не зависит от давления и равен  $7.47 \pm 0.05$  эВ. Этот результат согласуется с выводами работы [18], где для величины  $U_{eff}$  дана оценка 7.5 эВ. Для соотношения  $T_N = AJ$  из наших данных получается  $A = 2.44$ . Это близко к значению 2.37 из работы [18]. Из вышеприведенного анализа можно заключить, что обменный интеграл  $J$  пропорционален величине  $(10Dq)^2$  (в соответствии с теорией Андерсона [16]) и его зависимость от давления полностью определяется изменением параметра гибридизации  $b$ .

Далее, используя наши экспериментальные данные по зависимостям  $V(P)$  и  $J(P)$  в NiO, можно проверить предсказания теории Блоха [20], который для оксидов переходных металлов предложил эмпирическое соотношение  $J \propto V^\epsilon$ , где  $\epsilon = -10/3$ . На рис. 5 приведена зависимость обменного интеграла от объема элементарной ячейки,  $J(V)$ , рассчитанная по нашим экспериментальным данным. На вставке к этому рисунку в логарифмическом масштабе приведены относительные величины этих параметров  $J/J_0 = f(V/V_0)$ . Линейная аппроксимация этой зависимости дает значение параметра  $\epsilon = (\partial \ln J / \partial \ln V) = -2.99 \pm 0.15$ . Наше значение величины  $\epsilon$  слегка меньше блоховского ( $\epsilon = -10/3$ ), но в пределах ошибки согласуется с экспериментом по двухмагнотному комбинационному рассеянию ( $\epsilon = -3.3 \pm 0.2$ ) [18].

Мы благодарны профессору Питеру Ю (Калифорнийский университет, Беркли) за плодотворное обсуждение и стимулирование данной работы. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-16769).

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Slack, J. Appl. Phys. **31**, 1571 (1960).
2. 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).
3. J. Zaanen, G. A. Sawatsky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).

4. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
5. S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer, and F. Hulliger, *Sol. St. Comm.* **52**, 793 (1984).
6. T. Eto, S. Endo, M. Imai, Y. Katayama, and T. Kikegava, *Phys. Rev. B* **61**, 14984 (2000).
7. R. Newman and R. M. Chrenko, *Phys. Rev.* **114**, 1507 (1959).
8. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, *High Temp.–High Press.* **9**, 637 (1977).
9. O. B. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev, *High Press. Res.* **10**, 523 (1992).
10. R. L. Clendenen and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **44**, 4223 (1966).
11. E. Huang, *High Press. Res.* **13**, 307 (1995).
12. J. Wang, E. S. Fisher, and M. H. Manghnani, *Chinese Phys. Lett.* **8**, 153 (1991).
13. D. R. Stephens and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **34**, 937 (1961).
14. Zheng Wen-Chen, Li Wei, and Wu Shao-Yi., *Phys. Stat. Sol. A* **173**, 437 (1999).
15. Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов, *Оптические спектры переходных металлов в кристаллах*, Наука, Москва (1976), с. 239.
16. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959); *Sol. St. Phys.* **14**, 99 (1963).
17. M. T. Hutchings and E. J. Samuelsen, *Phys. Rev. B* **6**, 344 (1972).
18. M. J. Massey, N. H. Chen, J. W. Allen, and R. Merlin, *Phys. Rev. B* **42**, 8776 (1990).
19. V. A. Sidorov, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2174 (1998).
20. D. Bloch, *J. Phys. Chem. Sol.* **27**, 881 (1966).