

Магнитный коллапс в феррите-гранате иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$ при высоком давлении

И. С. Любутин^{*1)}, А. Г. Гаврилюк^{*+}, И. А. Троян⁺, Р. А. Садыков⁺

^{*}Институт кристаллографии РАН, 119333 Москва, Россия

⁺Институт физики высоких давлений РАН, 142092 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 21 октября 2005 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии поглощения (ядра ^{57}Fe) в камере с алмазными наковальнями изучено воздействие высоких давлений до 70 ГПа на моно- и поликристаллические образцы феррита-граната иттрия $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$. Обнаружено, что при давлении 48 ± 2 ГПа сверхтонкое магнитное поле H_{hf} на ядрах ^{57}Fe внезапно падает до нуля, указывая на переход кристалла из ферримагнитного состояния в немагнитное. Магнитный переход является необратимым. При снижении давления магнитное состояние не восстанавливается и гранат остается немагнитным вплоть до нулевого давления. Поведение параметров квадрупольного расщепления и изомерного сдвига указывает, что одновременно с магнитным переходом происходят необратимые электронный и, возможно, спиновый переходы с изменением локальной кристаллической структуры. Обсуждаются механизмы магнитного коллапса.

PACS: 61.50.K, 75.30.Et, 75.50.-y

1. Введение. Иттриевый феррит $Y_3Fe_5O_{12}$ с кристаллической структурой граната – хорошо известный материал, обладающий интересными магнитными и резонансными свойствами, которые определили его широкое применение в радио- и микроэлектронике [1, 2]. Типичный представитель минералов со структурой граната $Ca_3Al_2(SiO_3)_4$. Гранаты принадлежат к гексаоктаэдрическому классу кубической сингонии, пространственная группа $O_h^{10}-Ia3d$ [3]. Ионы кислорода образуют объемно-центрированную кубическую решетку. Плотнейшая упаковка кислорода нарушена, и ионы металла занимают три типа кристаллографических пустот: октаэдрические a -узлы (точечная симметрия $\bar{3}$), тетраэдрические d -узлы (точечная симметрия $\bar{4}$) и додекаэдрические c -узлы (точечная симметрия 222). Элементарная ячейка содержит 8 молекул $Y_3Fe_5O_{12}$. Крупные ионы Y^{3+} занимают додекаэдрическую координацию – подрешетка $\{c\}$, а ионы железа Fe^{3+} размещаются по окта- и тетраэдрическим узлам, образуя соответственно $[a]$ и $[d]$ магнитные подрешетки. Формула феррита-граната с учетом распределения катионов по подрешеткам записывается в виде $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$.

Каждый ион железа в a -узле имеет шесть ближайших ионов железа в d -узлах ($z_{ad} = 6$), тогда как ион железа в d -узле имеет четыре ближайших a -иона железа ($z_{da} = 4$). Между ионами Fe^{3+} в a - и d -

подрешетках существует сильное косвенное обменное взаимодействие (через кислород), которое приводит к антипараллельному выстраиванию магнитных моментов ионов Fe^{3+} в a - и d -узлах с температурой Нееля около 555 К. Обменные a - a и d - d взаимодействия внутри a - и d -подрешеток на один-два порядка слабее межподрешеточного a - d взаимодействия [4–6].

При нормальных условиях $Y_3Fe_5O_{12}$ – диэлектрик (его сопротивление порядка 10^{10} Ом·см) с величиной оптической щели около 3.2 эВ [7]. Недавно в этом гранате обнаружен положительный и отрицательный магнитоэлектрические эффекты, так что этот материал можно также причислить к классу мультиферроиков.

В настоящей работе методом мессбауэровской спектроскопии (ядра ^{57}Fe) изучены магнитные и электронные свойства моно- и поликристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ при воздействии высоких давлений до 70 ГПа в камерах с алмазными наковальнями.

2. Методика эксперимента. Методом из раствора в расплаве были выращены объемные монокристаллы $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$, в которых железо было обогащено изотопом Fe-57 до 96%. Кроме того, были приготовлены довольно “толстые” монокристаллические пленки (толщиной около 7 мк) гранта $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$ на подложке $Gd_3Ga_5O_{12}$. Для исследований при высоких давлениях монокристаллическая пластина $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$ размером около $50 \times 50 \times 7$ мк удалялась с подложки и помещалась в камеру высокого давления с алмазными наковальнями. Базисная плоскость

¹⁾e-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

(111) монокристалла была ориентирована перпендикулярно направлению пучка гамма-квантов. Поликристаллические образцы были получены растиранием монокристалла в агатовой ступке.

Диаметр рабочей площадки алмазных наковален – около 300 мкм, а диаметр отверстия в рениевой гаскете, куда помещались образцы, – около 100 мкм. Рабочий объем камеры заполнялся полиэтилсилаксановой жидкостью (ПЭС-5) для создания квази-гидростатического давления. Значение давления измерялось по линии флюоресценции рубина. Для этого, кроме образца граната, в камеру помещалось несколько кусочков рубина размером около 1 мкм, которые располагались на различных расстояниях от центра, чтобы иметь возможность оценить градиент давления.

Мессбауэровские спектры резонансного поглощения от ядер ^{57}Fe снимались при комнатной температуре на стандартном спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений, с выводом спектров на персональный компьютер. Специальный “точечный” источник $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, активностью около 10 мКю, находился при комнатной температуре. Для получения надежной статистики время набора одного спектра доходило до двух недель, что потребовало повышенных требований к стабильности работы аппаратуры. Спектры обрабатывались по программам, разработанным в Институте кристаллографии РАН.

3. Параметры мессбауэровских спектров при нормальном давлении. При нормальном давлении мессбауэровский спектр от ядер ^{57}Fe в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при температурах ниже T_N расщеплен магнитным сверхтонким взаимодействием и состоит из двух серий линий от ионов железа в *a*- и *d*-подрешетках (рис.1). Относительные интенсивнос-

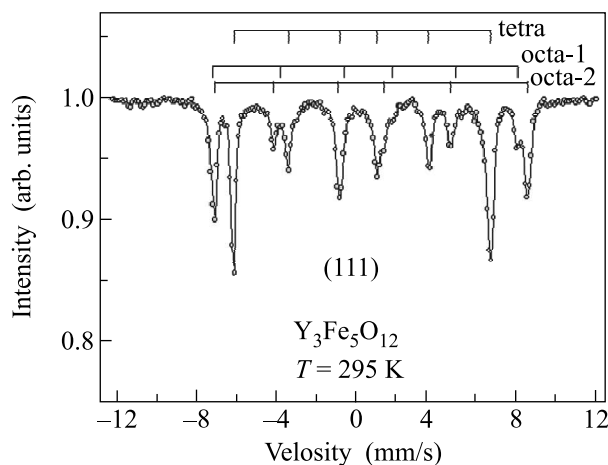


Рис.1. Мессбауэровские спектры поглощения от ядер ^{57}Fe в монокристалле граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, измеренные при атмосферном давлении при комнатной температуре

ти линий и квадрупольные сдвиги зависят от ориентации кристалла по отношению к волновому вектору гамма-квантов. Дополнительное расщепление в *a*-подрешетке (рис.1) возникает из-за различной величины квадрупольного сдвига для ионов Fe^{3+} в *a*-узлах, для которых ось градиента электрического поля (ГЭП), направленная по оси [111], может составлять два значения угла (0° и $54^\circ 44'$) относительно направления оси легкого намагничивания [111]. Для *d*-узлов, где ось ГЭП лежит вдоль направлений [100], этот угол имеет только одно значение: $70^\circ 32'$ и расщепление линий “квадрупольной природы” в *d*-подрешетке не происходит (см. подробнее [7, 8]).

Отношение интенсивностей линий каждой серии приблизительно равно отношению заселенности *a*- и *d*-узлов ионами железа и составляет 2:3 в соответствии с катионным распределением $\{\text{Y}_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$. Магнитное сверхтонкое расщепление резонансных линий для *a*- и *d*-подрешеток различно, и при $T = 295\text{ K}$ значение сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах железа составляет $H_{hf}^a = 490\text{ кЭ}$ и $H_{hf}^d = 395\text{ кЭ}$, а при $T = 4.2\text{ K}$ – $H_{hf}^a = 558\text{ кЭ}$ и $H_{hf}^d = 469\text{ кЭ}$ [8–10]. Это позволяет надежно разделять *a*- и *d*-подрешетки и изучать независимо поведение ионов Fe^{3+} в окта- и тетраэдрических узлах граната в широком диапазоне температур.

Большое различие магнитных полей H_{hf} в *a*- и *d*-подрешетках связано главным образом с различной ковалентностью химической связи Fe–O в *a*- и *d*-узлах граната [11]. В кристалле $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ межионные расстояния $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$ в октаэдрическом узле составляют 2.00 \AA , а в тетраэдрическом – 1.88 \AA [3], поэтому ковалентная связь для тетраэдрических ионов сильнее, чем для октаэдрических. Из-за ковалентной связи ион Fe^{3+} имеет не чистую конфигурацию $3d^5$, а смешанную $3d^5 4s^x$ (содержащую *s*-электроны) [12]. Поляризованные $3d$ оболочкой $4s$ электроны через контактное взаимодействие с ядром дают положительный вклад в магнитное поле H_{hf} , понижая таким образом отрицательный вклад внутренних электронов.

Выше точки Нееля мессбауэровский спектр граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ состоит из трех линий разной интенсивности и представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов от ионов железа в *a*- и *d*-подрешетках (см. ниже рис.5а). Величины квадрупольных расщеплений QS и изомерных сдвигов IS для *a*- и *d*-узлов различны, что позволяет надежно разделить линии, относящиеся к *a*- и *d*-подрешеткам, в парамагнитной области температур [10]. Отметим, что аномально большое для ионных соединений Fe^{3+}

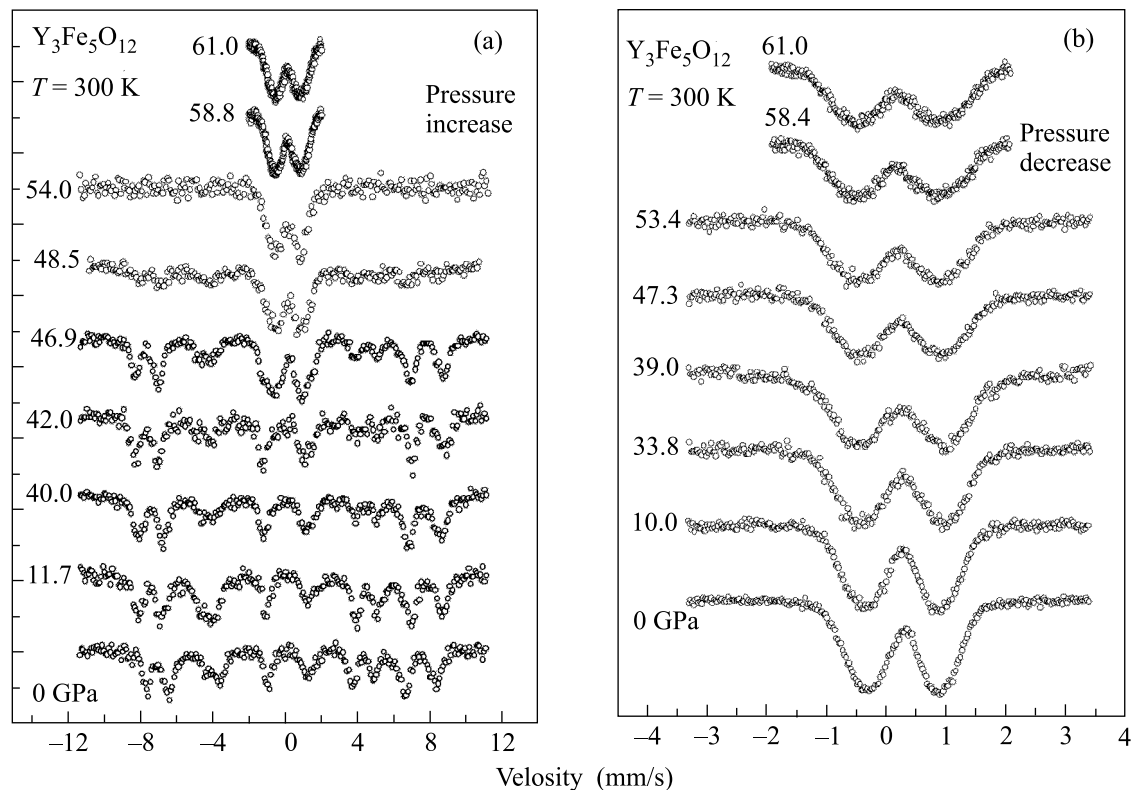


Рис.2. Эволюция мессбауэровских спектров поглощения в гранате $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$ при росте давления (а) и при разгрузке (б). Измерения проводились при комнатной температуре

значение QS в d -подрешетке связано со значительной примесью ковалентности в химическую связь железа с кислородом в тетраэдрическом узле.

Таким образом, благодаря магнитным и кристаллохимическим особенностям структуры граната, существует благоприятная возможность методом мессбауэровской спектроскопии во всем интервале температур независимо исследовать a - и d -подрешетки.

4. Мессбауэровские спектры при высоком давлении. На рис.2а показаны мессбауэровские спектры поглощения, снятые при комнатной температуре для монокристалла $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$ в диапазоне давлений $0 < P < 70$ ГПа. С ростом давления в области $P < 46$ ГПа спектры остаются хорошо разрешенными для обеих a - и d -подрешеток и значение поля H_{hf} немного растет. Измерения на монокристаллах показывают, что при $P > 20$ ГПа интенсивности 2-й и 5-й линий спектров начинают уменьшаться одновременно в обеих a - и d -подрешетках (см. рис.2а), что указывает на переориентацию магнитных моментов ионов железа к направлению, перпендикулярному плоскости кристаллической пластины. Более подробно этот эффект в данной работе не изучался.

При $P = 46$ ГПа в спектрах наряду с магнитными “шестерками” от a - и d -подрешеток начинает

появляться “парамагнитный” дублет, указывая, что часть ионов железа переходит в немагнитное состояние. В области давлений 46–48 ГПа поле H_{hf} внезапно падает до нуля, указывая на коллапс магнитного момента и переход ферримагнетика $Y_3Fe_5O_{12}$ в немагнитное состояние (рис.3). Сосуществование магнитной и немагнитной фаз в переходной области связано, скорее всего, с градиентом давления, который в этой области давлений, по нашим оценкам, может составлять ± 3 ГПа.

При $P > 48$ ГПа в немагнитной фазе высокого давления (НР-фаза) спектр целиком состоит из одного дублета с сильно уширенными линиями, a - и d -подрешетки более не различаются. Примечательно, что в режиме снижения давления при переходе критической точки P_C магнитное сверхтонкое расщепление спектров не восстанавливается и гранат остается немагнитным вплоть до нулевого давления (см. рис.2б). Таким образом, магнитный переход является необратимым.

На рис.4 показано поведение квадрупольного расщепления QS и изомерного сдвига IS при давлениях ниже (LP-фаза) и выше (НР-фаза) критического P_C . При $P > P_C$ величина QS резко возрастает в обеих подрешетках и ее среднее значение достигает

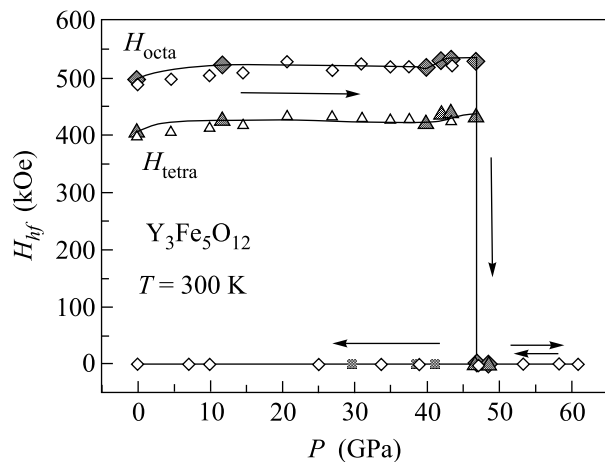


Рис.3. Барическая зависимость сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe в окта- и тетраэдрической подрешетках граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре. Направление стрелок соответствует режимам повышения и снижения давления

~ 1.5 мм/с. Такая большая величина QS не типична для высокоспинового состояния ионов Fe^{3+} в оксидных материалах [13]. Это косвенно может указывать на то, что при магнитном коллапсе ионы Fe^{3+} в гранате переходят из высокоспинового (HS) в низкоспиновое (LS) состояние, аналогично тому, как это недавно наблюдалось в борате железа FeBO_3 [14, 15] и в редкоземельных ортоферритах [16, 17]. При снижении давления в LP-фазе значение QS немного уменьшается (рис.4а), но и при нулевом давлении остается большим: $QS \approx 1.25$ мм/с.

В LP-фазе с ростом давления в области $0 < P < 46$ ГПа значение изомерного сдвига IS уменьшается по линейному закону примерно одинаково в обеих a - и d -подрешетках (рис.4б) при этом $\Delta IS/\Delta P \approx 0.0033$ мм·с $^{-1}$ /ГПа. Это указывает на увеличение электронной плотности в области ядер ^{57}Fe и коррелирует с уменьшением атомного объема с ростом давления. При критическом давлении P_C изомерный сдвиг в тетраэдрической d -подрешетке скачком увеличивается до значения, характерного для октаэдрической a -подрешетки, при этом величина IS для a -узлов скачка не претерпевает (рис.4б). В HP-фазе с ростом давления величина IS продолжает уменьшаться, но ионы железа в a - и d -узлах неразличимы. Значение IS указывает на то, что в HP-фазе ионы железа остаются в трехвалентном состоянии. В режиме разгрузки при постепенном снятии давления величина IS снова растет, но в критической области аномалий не наблюдается (рис.4б), и при $P = 0$ среднее значение IS для всех ионов железа равно ≈ 0.28 мм/с (относительно металлического железа).

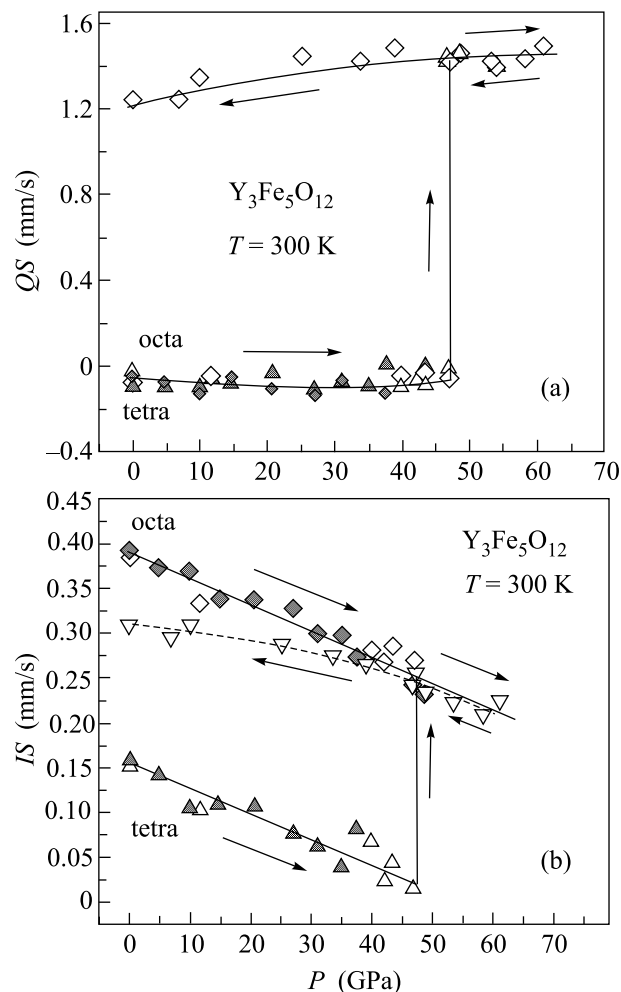
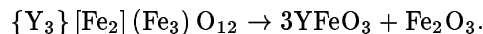


Рис.4. Барические зависимости квадрупольного расщепления QS (а) и изомерного сдвига (относительно $\alpha\text{-Fe}$) IS (б) для ядер ^{57}Fe в окта- и тетраэдрической подрешетках граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре. Направление стрелок соответствует режимам повышения и снижения давления

Это значение близко к величине IS для октаэдрической a -подрешетки (см. рис.4б).

Таким образом, поведение параметров QS и IS указывает, что одновременно с магнитным переходом происходят необратимые электронный и, возможно, спиновый переходы с изменением локальной кристаллической структуры.

Обсуждение результатов. В литературе имеются данные о возможном распаде граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при воздействии высокого давления и температуры. Так Марезио с сотр. [18] наблюдали по рентгеновским спектрам, что гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при давлении 40 кбар и температуре 850 С может распадаться на перовскито-подобный ортоферрит YFeO_3 и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ согласно схеме:



В кристаллической структуре $YFeO_3$ и Fe_2O_3 ионы Fe^{3+} занимают только октаэдрические узлы. Таким образом, при повышении давления и температуры ионы Fe^{3+} имеют тенденцию переходить из тетраэдрических в октаэдрические узлы [18]. Однако если бы такой распад граната происходил в нашем эксперименте, то мессбауэровские спектры легко бы зафиксировали появление фаз $YFeO_3$ и/или Fe_2O_3 . Этого не происходит, но и в нашем случае также прослеживается тенденция для тетраэдрических ионов железа занимать октаэдрическое окружение при критическом давлении.

В то же время, мы установили, что похожий дублетный спектр с уширенными линиями наблюдался в аморфных гранатах $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных разными способами (см. рис.5b) [19–22]. Для ана-

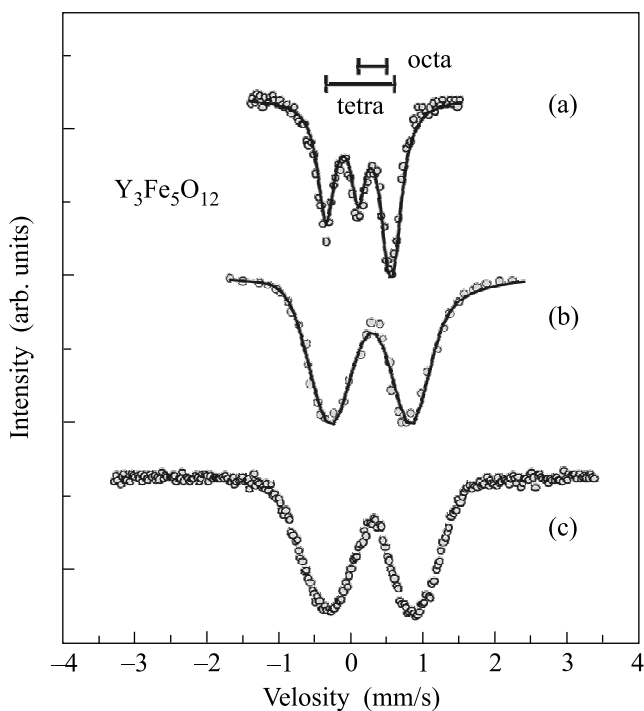


Рис.5. Мессбауэровские спектры поглощения от ядер ^{57}Fe при атмосферном давлении: (а) в монокристалле граната $Y_3Fe_5O_{12}$ при температуре 575 К (выше T_N); (б) спектр при $T = 300$ К в аморфном гранате $Y_3Fe_5O_{12}$, полученном методом плазменного напыления; (с) спектр при $T = 300$ К от монокристалла $Y_3Fe_5O_{12}$, подвергнутого высокому давлению до 65 ГПа

лиза мессбауэровских спектров аморфных гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ Линес и Эйбшиц [22–24] предложили модель, основанную на хаотической упаковке твердых сфер (RPHS), которая обычно применяется для описания аморфных стекол. Широкие линии спектров объясняются хаотическим распределением осей

ГЭП в аморфном гранате и достаточно хорошо могут быть описаны гауссовым распределением лоренцианов. При этом средние значения параметров при комнатной температуре составляют: $IS \approx 0.31$ мм/с, $QS \approx 1.12$ мм/с, и ширина линии $LW \approx 0.65$ мм/с [23].

По аналогичной модели (гауссово распределение лоренцианов – Программа Univem-MS) мы провели компьютерную обработку спектра нашего граната, снятого при нормальных условиях ($P = 0$, $T = 300$ К), после того, как образец был подвергнут высокому давлению до 65 ГПа (рис.6). Из рис.6 видно,

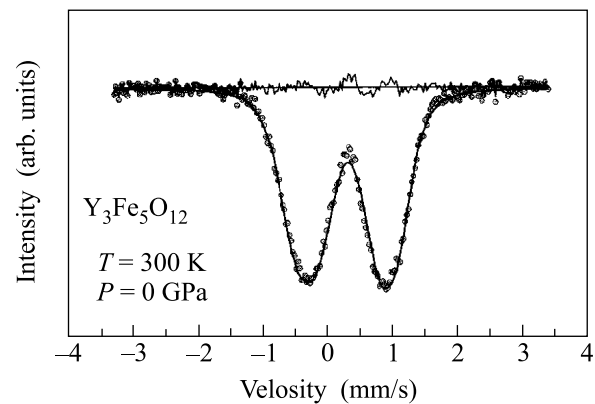


Рис.6. Расчет по модели гауссового распределения лоренцианов (сплошная кривая), проведенный для спектра граната $Y_3Fe_5O_{12}$, снятого при нормальных условиях ($P = 0$, $T = 300$ К) после разгрузки от давления 65 ГПа

что такая модель довольно хорошо описывает экспериментальный спектр при следующем значении параметров: $IS = 0.308$ мм/с, $QS = 1.227$ мм/с, $LW = 0.821$ мм/с. Эти параметры оказываются близки к величинам, характерным для аморфного граната, и поэтому можно предположить, что при критическом давлении происходит аморфизация граната. Однако исследования в электронном микроскопе показали, что при воздействии высокого давления пластина кристалла остается не разрушенной, но разбивается (растрескивается) на мелкие блоки (квадратно-кубической формы) с характерным размером 1–2 мк. Это похоже на образование микро-двойниковых доменов. Размеры таких доменов являются достаточно крупными, чтобы дать дифракционную картину в рентгеновском спектре. Однако наши предварительные исследования рентгеновских спектров при высоких давлениях подтверждают эффект аморфизации граната. Детальные результаты этих исследований будут опубликованы в ближайшее время.

Важной и очень интересной является проблема магнитного коллапса в критической области давлений. В модели RPHS Линеса [22] показано, что в аморфном гранате нарушение магнитного порядка возникает из-за хаотического характера обменных связей между ближайшими ионами железа. В отличие от кристаллического граната, где угол θ обменной связи Fe–O–Fe составляет 126.6° , в аморфном гранате появляется целый спектр значений углов θ от 76° до 180° с максимумом распределения в области $76^\circ < \theta < 90^\circ$. Таким образом, кроме антиферромагнитных, возникают и ферромагнитные обменные взаимодействия с углом обменной связи около 90° , и результирующий интеграл обменного взаимодействия близок к нулю [22]. Учет взаимодействий с более удаленными соседями может привести при низких температурах к магнитному упорядочению типа спинового стекла. Такого типа магнитное упорядочение наблюдалось экспериментально в аморфном гранате при температуре около 40 К [21].

В то же время, недавно в ряде работ [14–17] было показано, что причиной магнитного коллапса в некоторых оксидах железа при высоком давлении является переход ионов Fe^{3+} из высокоспинового ($S = 5/2$) в низкоспиновое ($S = 1/2$) состояние.

По-видимому, синхротронные исследования эмиссионных рентгеновских спектров высокого разрешения (метод XES) позволят прояснить механизм магнитного коллапса в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при высоком давлении.

Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 05-02-16142-а и # 04-02-16945-а) и Программой ОФН РАН “Сильно коррелированные электронные системы”.

1. К. П. Белов и М. А. Зайцева, в кн. Я. Смита и Х. Вейн *Ферриты*, М.: ИЛ, 1962.
2. А. С. Пахомов, в сб. *Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов*, М.: Мир, 1971, стр. 7.
3. S. Geller and M. Gilleo, *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 30 (1957).

4. А. П. Додокин, И. С. Любутин, Б. В. Милль, В. П. Пешков, *ЖЭТФ* **63**, 1002 (1972).
5. А. П. Додокин, И. С. Любутин, Л. М. Беляев, В. П. Пешков, *ЖЭТФ* **63**, 1393 (1972).
6. В. П. Плахтий, И. В. Голосовский, В. А. Кудряшов, О. П. Смирнов, *Письма в ЖЭТФ* **16**, 276 (1972).
7. И. С. Любутин, Докторская диссертация, Москва, 1975, стр. 115.
8. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, and S. Ofer, *Phys. Rev.* **122**, 743 (1961).
9. И. С. Любутин, Е. Ф. Макаров, В. А. Повицкий, *ЖЭТФ* **53**, 65 (1967).
10. И. С. Любутин, в сб. *Физика и химия ферритов*, Изд. МГУ, 1973, стр. 68.
11. R. E. Watson and A. F. Freeman, *Phys. Rev.* **123**, 2027 (1961).
12. L. R. Walker, G. K. Wertheim, and V. Jaccarino, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 98 (1961).
13. F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 763 (1985).
14. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 788 (2002) [*JETP Lett.* **76**, 664 (2002)].
15. И. С. Любутин, В. А. Саркисян, А. Г. Гаврилюк и др., *Известия РАН, серия физ.* **67**, 1018 (2003).
16. G. R. Hearne, M. P. Pasternak, R. D. Taylor, and P. Lacorre, *Phys. Rev. B* **51**, 11495 (1995).
17. W. M. Xu, O. Naaman, G. Kh. Rozenberg et al., *Phys. Rev. B* **64**, 094411 (2001).
18. M. Marezio, J. P. Remeika, and A. Jayaraman, *J. Chem. Phys.* **45**, 1821 (1966).
19. Т. В. Дмитриева, И. С. Желудев, И. С. Любутин и др., *Поверхность, Физика, Химия, Механика* **6**, 146 (1986).
20. Th. J. A. Popma and A. M. van Diepen, *Mat. Res. Bull.* **9**, 1119 (1974).
21. E. M. Gyorgy, K. Nassau, M. Eibschutz et al., *J. Appl. Phys.* **50**, 2883 (1979).
22. M. E. Lines, *Phys. Rev. B* **20**, 3729 (1979).
23. M. E. Lines, M. Eibschutz, and K. Nassau, *Phys. Rev. B* **21**, 3767 (1980).
24. M. E. Lines and M. Eibschutz, *Phys. Rev. B* **30**, 1416 (1984).