

УДК 539

І.Є. Лопатинський, С.О. Юр'єв*, Ющук С.І.

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра фізики

*кафедра електронних приладів

НАДТОНКА СТРУКТУРА ЯГР СПЕКТРІВ ТА ОБМІННІ ВЗАЄМОДІЇ У Y-Sc-ФЕРИТ-ГРАНАТАХ

© Лопатинський І.Є., Юр'єв С.О., Ющук С.І., 2001

Наведено результати досліджень ферит-гранатів $Y_3Fe_{5-x}Sc_xO_{12}$ ($x = 0,5$ та $1,0$) при $T = 80$ та 295 К методом ^{57}Fe ядерної гамма-резонансної спектроскопії (ЯГР). Виявлено магнітно нееквівалентні положення тетраедричних (d) та октаедричних (a) іонів Fe^{3+} . Магнітна нееквівалентність іонів $Fe^{3+}(d)$ зумовлена статистичним розподілом іонів $Fe^{3+}(a)$ та Sc^{3+} (a) в найближчому оточенні іонів $Fe^{3+}(d)$. Магнітна нееквівалентність іонів $Fe^{3+}(a)$ викликана неколінеарністю магнітних моментів іонів Fe^{3+} в найближчому тетраедричному оточенні. Показано, що перенесення спінової густини в 4-s оболонки іонів $Fe^{3+}(d)$ є незначним.

The results of investigations of ferrite-garnet $Y_3Fe_{5-x}Sc_xO_{12}$ ($x = 0,5$ and $1,0$) at $T = 80$ and 295 K by the ^{57}Fe nuclear resonance method are presented here. Non-equivalent magnetic positions of tetrahedral (d) and octahedral (a) ions Fe^{3+} are discovered. Magnetic non-equivalency of $Fe^{3+}(d)$ ions is caused by statistical distribution of $Fe^{3+}(a)$ and Sc^{3+} (a) ions in the nearest surrounding of $Fe^{3+}(d)$ ions. Magnetic non-equivalency of $Fe^{3+}(a)$ ions is caused by non-collinearity of Fe^{3+} ions in the nearest tetrahedral surrounding. It is shown that the transfer of spin density in 4 -s shell $Fe^{3+}(d)$ is slight.

Сьогодні за допомогою ядерної гамма-резонансної спектроскопії широко досліджуються ферит-гранати із тетраедричним діаманітним заміщенням іонів заліза, наприклад [1,2]. Ферити системи Y-Fe-Sc цікаві тим, що в їх кристалічній решітці діаманітні іони Sc^{3+} займають одне із кристалографічних положень – октаедри (a) [3]. Тетраедричні положення заповнені лише одним типом катіонів Fe^{3+} . Заміщення додекаедричних положень (c) в процесі заміщення іонами Sc^{3+} не змінюється. Для d-іонів Fe^{3+} найближче катіонне оточення може складатися з катіонів двох видів: Fe^{3+} та Sc^{3+} .

В роботі наведено результати досліджень методом ядерного гамма-резонансу магнітних взаємодій у ферит-гранатах $Y_3Fe_{5-x}Sc_xO_{12}$ ($x = 0,5$ та $1,0$).

В структурі гранату кожний тетраедричний катіон зв'язаний через іони O^{2-} із чотирма октаедричними катіонами, кожен з яких в свою чергу зв'язаний із шістьма d-катіонами [4]. За наявності в a-підрешітці іонів Fe^{3+} і Sc^{3+} , для d-іонів Fe^{3+} будуть існувати 5 нееквівалентних положень, які відповідають наступним октаедричним оточенням: 4Fe, 3Fe і 1Sc, 2Fe і 2Sc, 1Fe і 3Sc, 4Sc. Позначимо ці положення, відповідно, 4d, 3d, 2d, 1d і 0d.

Очевидно, що тетраедричні іони Fe^{3+} , які знаходяться в таких нееквівалентних положеннях, мають різну кількість обмінних магнітнвпорядкуючих зв'язків. Тому можна очікувати, що при температурі, далекій від 0 К, коли є суттєвими теплові збудження, середнє термодинамічне значення магнітного моменту d-іона Fe^{3+} буде тим більше, чим більше

магнітно впорядковуючих зв'язків має цей іон. У свою чергу, ефективно магнітне поле ($H_{\text{еф}}$) на ядрі іона Fe^{3+} пропорційне середньому значенню спінового магнітного моменту цього іона. Отже, можна було би очікувати появи дискретного набору ефективних магнітних полів на ядрах іонів $\text{Fe}^{3+}(\text{d})$ у ферит-гранаті $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$, що повинно було б позначатися на вигляді ЯГР спектрів.

Сpektри ^{57}Fe ЯГР ферит-гранатів $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0,5$ і $1,0$) вимірювали на ЯГР спектрометрі з постійним прискоренням та з використанням джерела гамма-квантів ^{57}mCo (Pd), яке знаходилося при $T = 295$ К. Калібрували спектри за лініями поглинання $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Сpektри резонансного гамма-поглинання отримували при температурах поглинача $T = 80$ К і 295 К.

На рис. 1 та рис. 2 наведені ЯГР спектри ферит-гранатів $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ з $x = 0,5$ і $1,0$, відповідно. Для порівняння, на рис.3 показаний також гамма-резонансний спектр $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при $T = 295$ К, який є накладанням двох секстиплетів, які відповідають іонам Fe^{3+} в а- і d-підрешітках.

Як видно з рис. 3, резонансні лінії (2,5 і 6) обох секстиплетів мають добру роздільну здатність. На спектрах феритів $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ з $x = 0,5$ (рис. 1,а) та $x = 1,0$ (рис. 2,б) спостерігається накладання більше двох зєєманівських картин. Ми пов'язуємо це наявністю нееквівалентних положень іонів Fe^{3+} в структурі ферит-гранату. Цей висновок підтверджується помітним спрощенням спектру для складу фериту з $x = 0,5$ при охолодженні зразка до температури $T = 80$ К (рис. 1,б). За кількістю резонансних ліній ЯГР спектр для ферит-гранату $x = 0,5$ подібний до спектра незаміщеного $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

При пониженні температури до $T = 80$ К, для складу $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,5}\text{Sc}_{0,5}\text{O}_{12}$, в магнітному відношенні менш розбавленого, теплові збудження кристалічної решітки помітно не впливають на середнє термодинамічне значення магнітного моменту іона Fe^{3+} , який знаходиться в одному з нееквівалентних d-положень. Тобто тетраедричні іони Fe^{3+} в магнітному відношенні практично перестають розрізнятися, а ефективні магнітні поля на їх ядрах наближаються за значенням. Цим і пояснюється спостережувана нами зміна ЯГР спектра ферит-гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,5}\text{Sc}_{0,5}\text{O}_{12}$.

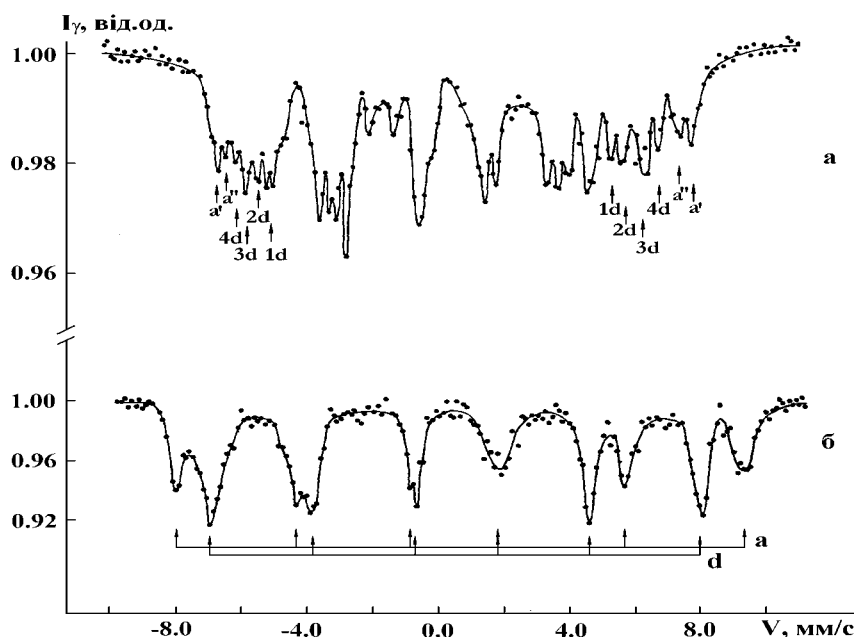


Рис. 1. ^{57}Fe ЯГР спектри ферит-гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,5}\text{Sc}_{0,5}\text{O}_{12}$:
а – $T = 295$ К; б – 80 К

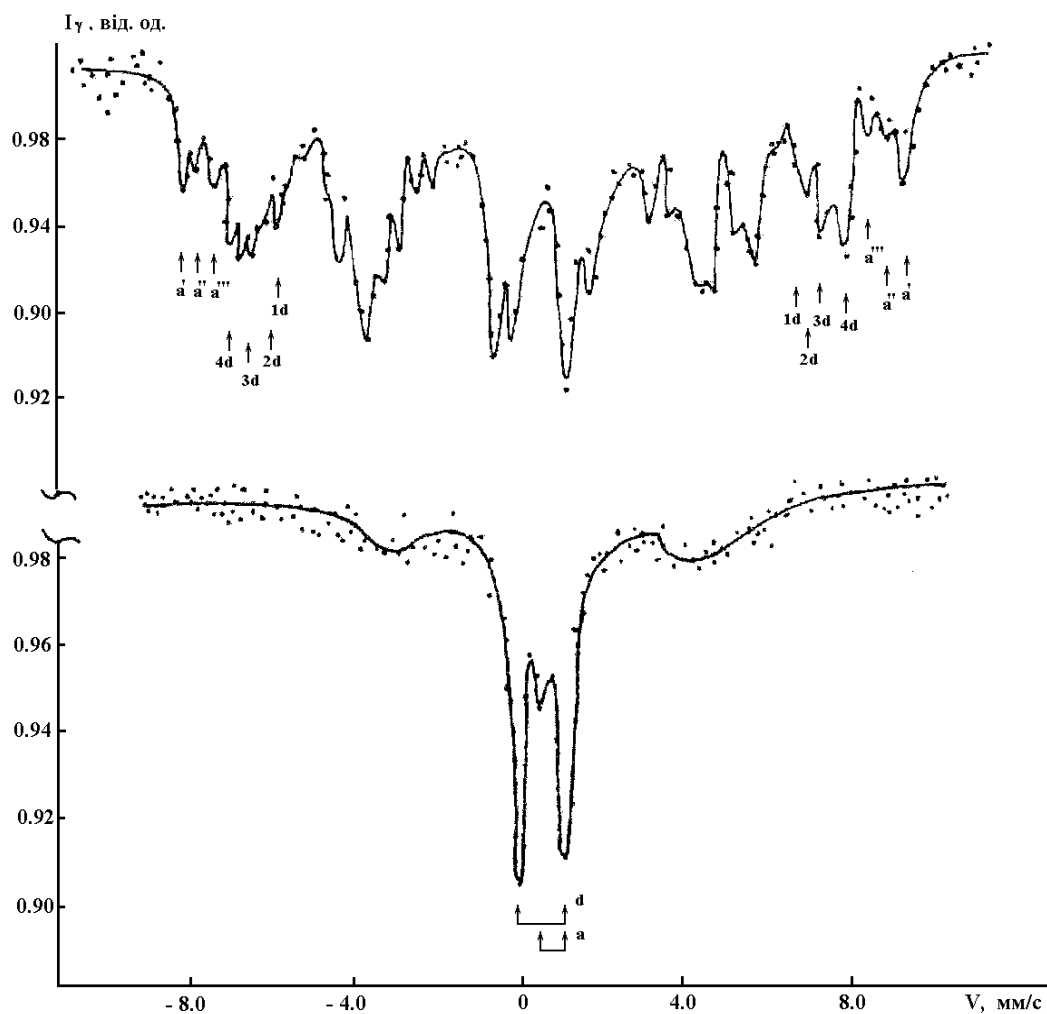


Рис. 2. ^{57}Fe ЯГР спектри ферит-гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_4\text{ScO}_{12}$: а – $T = 80\text{ K}$; б – $T = 295\text{ K}$

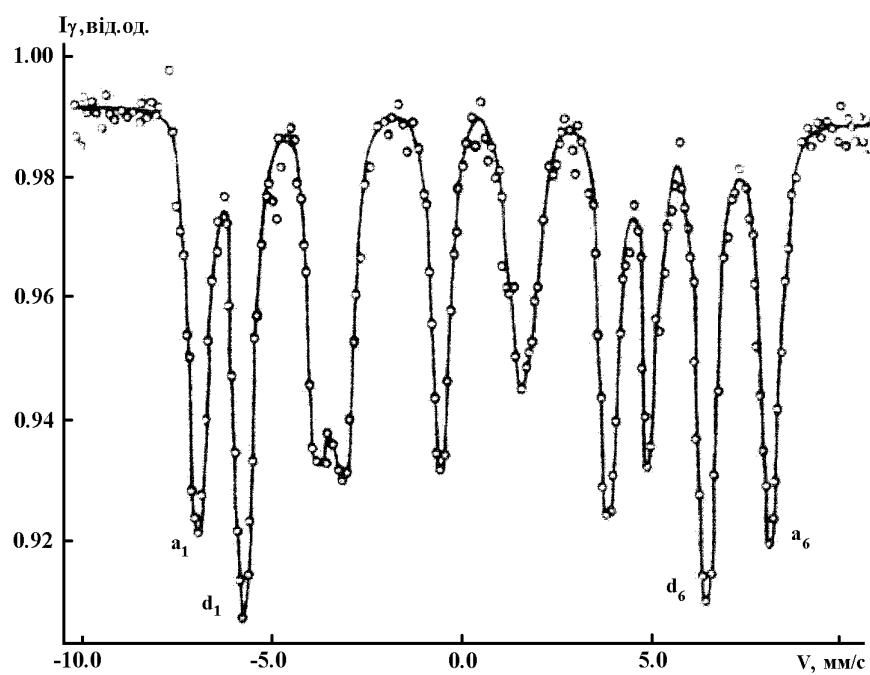


Рис. 3. ^{57}Fe ЯГР спектр ферит-гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при $T = 295\text{ K}$

Однак резонансні лінії на спектрі (рис. 1,б) є ще помітно розширеними. Очевидно, тут ще зберігається нееквівалентність іонів заліза. В розширення резонансних ліній також вносять вклади дипольні магнітні і квадрупольні електричні взаємодії. Не виключено також, що наявність різних значень H_{ef} для нееквівалентних d-іонів Fe^{3+} частково обумовлена неоднаковими вкладками в H_{ef} від ближніх октаедричних магнітних сусідів. Цей механізм, вперше розглянутий в роботі [5], полягає в переносі через молекулярні орбіталі 3d-спінової густини сусідніх магнітних іонів в 4s-оболонку тетраедричного іона заліза. В результаті він повинен приводити до збільшення H_{ef} на ядрі d-іона Fe^{3+} , при збільшенні кількості іонів заліза в його ближньому октаедричному оточенні. Однак наявність близьких за значенням ізомерних зсувів для нееквівалентних d-положень свідчить про те, що перенос спінової густини в 4s-оболонки тетраедричних іонів є незначним, а значить, не відповідає за відмінність в значеннях ефективного магнітного поля.

Для ферит-гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_4\text{ScO}_{12}$, температура Кюрі якого нижча кімнатної, при $T = 80$ К теплове збудження кристалічної решітки ще проявляє дозорієнтовуючу дію на магнітні моменти іонів Fe^{3+} , які мають в своєму ближньому катіонному оточенні діаманітні іони Sc^{3+} . Тому зберігається набір значень H_{ef} на ядрах тетраедричних іонів Fe^{3+} (рис. 2,а). Виявляється, що при $T = 80$ К середнє значення H_{ef} на ядрах тетраедричних іонів Fe^{3+} в $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,5}\text{Sc}_{0,5}\text{O}_{12}$ збігається зі значенням H_{ef} для тетраедричних іонів Fe^{3+} , які знаходяться в 4d-положеннях у ферит-гранаті $\text{Y}_3\text{Fe}_4\text{ScO}_{12}$ (462 ± 5 кЕ і 458 ± 5 кЕ, відповідно).

ЯГР спектр ферит-гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_4\text{ScO}_{12}$ при $T = 295$ К є накладанням двох квадрупольних дублетів, які відповідають парамагнітному стану іонів Fe^{3+} в a- і d-положеннях, і слабко вираженій зеєманівській структурі (рис. 2,б). Величини квадрупольних розщеплень для a- і d-положень становлять $\Delta = 0,52$ мм/с і $1,04$ мм/с відповідно. З цього можна зробити висновок, що кисневі тетраедри в Y-Fe-Sc-гранатах спотворені більше, ніж кисневі октаедри.

При розкладанні зеєманівських спектрів гранатів $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ на складові ми виходили з припущення, що ефективні магнітні поля на ядрах тетраедричних іонів заліза мають дискретне значення, яке залежить від ближнього катіонного оточення. При цьому враховували, що чим більше в цьому оточенні іонів заліза, тим сильніше поле, а інтенсивність ліній кожного секстиплету пропорційна ймовірності утворення відповідного нееквівалентного положення.

На рис. 1 та рис. 2 стрілками показані положення 1,2,5 і 6-х резонансних ліній, що відповідають цим нееквівалентним тетраедричним положенням. Необхідно зазначити, що Y-Fe-Sc- ферит-гранати раніше були досліджені методом ЯГР при $T = 4,2$ К [5], однак через низьку температуру зразків нееквівалентні положення іонів Fe^{3+} не були виявлені.

Як видно з рис. 1 та рис. 2, на спектрах також є резонансні піки, позначені як a', a'', a'''. Ці піки належать до октаедричних іонів заліза, які також є в нееквівалентних положеннях. Факт є несподіваний. Здавалось би, що октаедричні іони Fe^{3+} , ближнє катіонне оточення яких при входженні скандію в решітку залишається однорідним і складається з одних лише іонів Fe^{3+} , в магнітному відношенні є однаковими та їх не можна розрізнити. Однак, як видно з експерименту, це не так: зовнішні лінії спектрів, які повинні відповідати октаедричній підрешітці, розщеплені, як мінімум, на два (для $x = 0,5$) і на три (для $x = 1,0$) піки. При пониженні температури ці піки стягуються в одну резонансну октаедричну лінію (рис. 1). Це означає наявність нееквівалентності для октаедричних іонів Fe^{3+} .

Ми пояснюємо походження магнітної нееквівалентності октаедричних іонів заліза так. Як показано в [6], при діаманітному розбавленні a-підрешітки ферит-гранату, в

тетраедричній підрешітці виникають локальні кутові конфігурації магнітних моментів іонів Fe^{3+} . Поперечні компоненти спінових магнітних моментів цих іонів можуть або бути розподілені хаотично, або створювати ближній антиферромагнітний порядок. Тому для октаедричних іонів Fe^{3+} в Y-Fe-Sc- гранатах ближнє катіонне оточення не є магнітно однорідним. Октаедричні іони Fe^{3+} також знаходяться в магнітно нееквівалентних положеннях, що приводить до появи на спектрах замість одиничних компонент декількох резонансних ліній, які відповідають іонам Fe^{3+} в а-підрешітці. Зазначимо, що раніше цей ефект методом ЯГР не був виявлений.

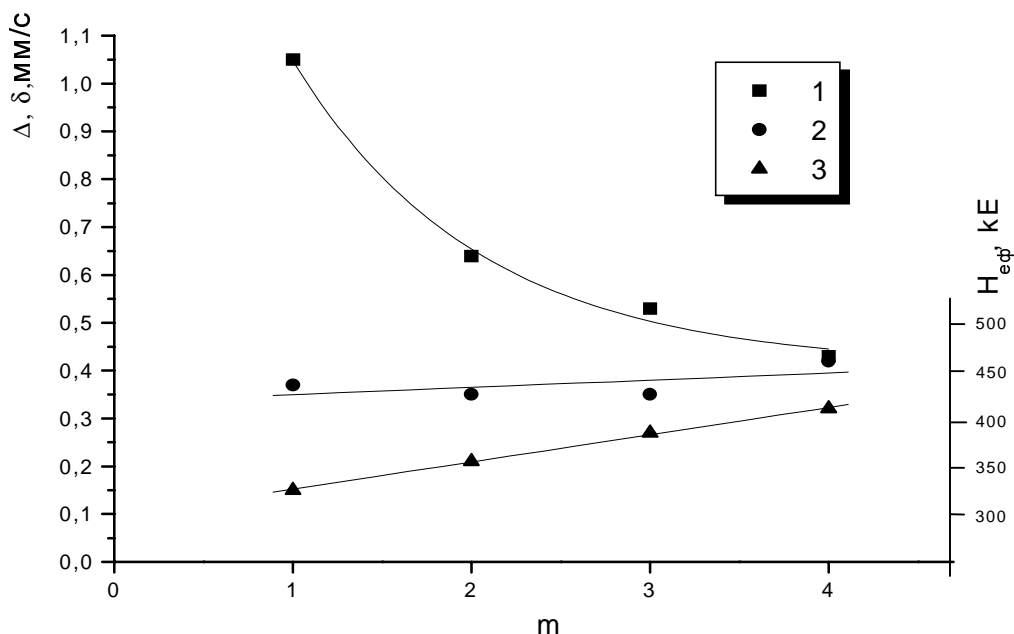


Рис. 4. Залежність квадруольного розщеплення (1), ізомерного зсуву (2), ефективних магнітних полів (3) від кількості магнітних сусідів тетраедричних іонів заліза для ферит-гранату складу $Y_3Fe_4Sc_{0.5}O_{12}$

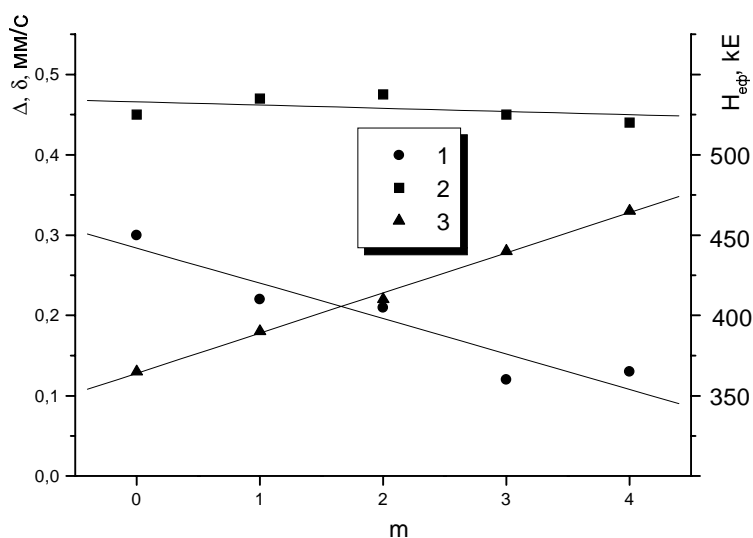


Рис. 5. Залежність квадруольного розщеплення (1), ізомерного зсуву (2), ефективних магнітних полів (3) для d-іонів Fe^{3+} від кількості магнітних сусідів в найближчому катіонному оточенні для ферит-гранату складу $Y_3Fe_4ScO_{12}$.

На рис. 4 та рис. 5 для феритів з $x = 0,5$ і $1,0$ відповідно показані залежності ізомерного зсуву, квадрупольного розщеплення і ефективного магнітного поля на ядрах для d-іонів Fe^{3+} від кількості магнітних сусідів (m) у ближньому катіонному оточенні. Видно, що для обох складів ізомерні зсуви не залежать від кількості іонів Fe^{3+} або Sc^{3+} і залишаються незмінними. Із зменшенням кількості іонів Fe^{3+} в першій катіонній координаційній сфері ефективне магнітне поле лінійно зменшується, а квадрупольне розщеплення зростає, вказуючи на зростання ступеня спотворення кисневих тетраедрів. Для тетраедричної і октаедричної підрешіток гранату $Y_3Fe_{4,5}Sc_{0,5}O_{12}$ при $T = 80$ К отримані такі значення ефективних магнітних полів та ізомерних зсувів: $H_{ef}(d) = 462 \pm 5$ кЕ, $H_{ef}(a) = 537 \pm 5$ кЕ; $\delta(d) = 0,47 \pm 0,02$ мм/с, $\delta(a) = 0,68 \pm 0,02$ мм/с.

Нееквівалентним а-положенням відповідають різні значення H_{ef} на ядрах іонів Fe^{3+} (таблиця), а значення ізомерних зсувів є однаковими в межах похибки вимірювання.

Параметри ЯГР спектрів ферит-гранатів складу
 $Y_3Fe_{4,5}Sc_{0,5}O_{12}$ та $Y_3Fe_4ScO_{12}$ для іонів заліза в а-положеннях

Склад	$Y_3Fe_{4,5}Sc_{0,5}O_{12}$		$Y_3Fe_4ScO_{12}$		
Температура, К	295		80		
Нееквівалентне положення	a'	a''	a'	a''	a'''
δ , мм/с	0,53±0,02	0,51±0,02	0,63±0,02	0,63±0,02	0,58±0,02
Δ , мм/с	0,00	0,10±0,02	0,00	0,21±0,02	0,00±0,02
H_{ef} , кЕ	464±2	441±2	535±2	513±2	487±2

Отже, виявлені магнітно нееквівалентні положення тетраедричних та октаедричних іонів Fe^{3+} в Y-Fe-Sc-гранатах. Неekвівалентність тетраедричних іонів Fe^{3+} зумовлена статистичним розподілом іонів Fe^{3+} та Sc^{3+} в найближчому октаедричному оточенні. Неekвівалентність октаедричних іонів при постійному тетраедричному оточенні спостерігається вперше та зумовлена, на наш погляд, неколінеарністю магнітних моментів іонів заліза в найближчому тетраедричному оточенні.

1. Любутин И.С., Беляев Л.М., Вишняков Ю.С. и др. Магнитные и электрические сверхтонкие взаимодействия ядер Fe^{57} в ванадиевых и кремниевых гранатах // ЖЭТФ. 1969. Т. 58. № 4. С. 1204-1208. 2. Bokov V.A., Yushchuk S.I., Popov G.V. Non-equivalency of the octahedral site Fe^{3+} ions in substituted ferrite-garnet // Solid State Com. 1969. Vol. 7. P. 373-378. 3. Geller S., Williams H.J., Espinosa G.P., Sherwood R.C. Impotence of intrasub-lattice magnetic interactions and substitutional ion type in the behavior of substituted yttrium iron garnet // Bell. Syst. Techn. J. 1964. Vol. 43. P. 565-623. 4. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. М., 1980. 5. Бельський Л.Е., Юрьев С.А., Юскевич Ю.Г., Ющук С.И. Обнаружение и исследование уменьшения намагниченности феррит-граната $Y_3Fe_{4,5}Sc_{0,5}O_{12}$ в области низких температур // Тезисы докладов V Всесоюзной конференции "Термодинамика и технология ферритов". Ивано-Франковск. 1981. С. 65. 6. Huang Nai Li, Orbach R. Contribution to the hyperfine field from cation-cation interactions // Phys. Rev. Lett. 1967. Vol. 17. № 3. P. 134-139.