

## Фазовый переход в $Y_3Fe_5O_{12}$ при высоких давлениях по данным спектроскопии комбинационного рассеяния

С. Н. Аксенов<sup>+</sup>, А. А. Миронович<sup>+</sup>, И. С. Любутий<sup>\*</sup>, А. Г. Иванова<sup>+,\*</sup>, И. А. Троян<sup>+,\*×</sup>, Р. А. Садыков<sup>+</sup>, Сиддхартха С Саксена (Монту)<sup>° 1)</sup>, А. Г. Гаврилюк<sup>+,\*× 2)</sup>

<sup>+</sup>Институт ядерных исследований РАН, 117312 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

<sup>×</sup>Балтийский федеральный университет им. И. Канта, 236041 Калининград, Россия

<sup>°</sup>Cavendish Laboratory, University of Cambridge, J. J. Thomson Avenue, Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

Поступила в редакцию 7 ноября 2021 г.

После переработки 10 ноября 2021 г.

Принята к публикации 10 ноября 2021 г.

Колебательные свойства железо-иттриевого граната ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) исследованы при высоком квази-гидростатическом давлении методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Рамановские спектры измерялись в камере высокого давления с алмазными наковальнями в диапазоне давлений 0–72 ГПа при комнатной температуре. В области  $\sim 50$  ГПа обнаружено кардинальное изменение характера спектров с исчезновением острых пиков. Это подтверждает фазовый переход из кристаллического в аморфное состояние, который ранее был обнаружен другими экспериментальными методами. При этом переходе также происходит спиновый кроссовер в ионах железа  $Fe^{3+}$ , которые переходят из высокоспинового состояния (HS,  $S = 5/2$ ) в низкоспиновое (LS,  $S = 1/2$ ). По результатам измерений подробно документированы барические зависимости фононных мод в  $Y_3Fe_5O_{12}$  от атмосферного давления до критического давления фазового перехода.

DOI: 10.31857/S1234567821240046

**1. Введение.** Железо-иттриевый гранат  $Y_3Fe_5O_{12}$  (ЖИГ или YIG) относится к хорошо известному классу редкоземельных ферритов-гранатов, которые являются ферромагнетиками [1–3]. YIG обладает интересными магнитными и резонансными свойствами, которые определили его широкое применение в радио- и микроэлектронике [4, 5]. Также в нем наблюдается разнообразие других явлений, которые важны для применения этого кристалла в прикладных целях [6–8]. Фундаментальные электронные, магнитные и структурные свойства этого материала чрезвычайно важны как для понимания строения сильно коррелированных электронных систем, так и для исследований свойств внутренних слоев Земли, поскольку оксиды железа являются наиболее распространенными в составе минералов [9–11].

YIG имеет кубическую кристаллическую структуру с пространственной группой  $Ia\bar{3}d$ ; параметр элементарной ячейки при нормальных условиях со-

ставляет  $a_0 = 12.3738 \text{ \AA}$  [12]. В элементарной ячейке ионы  $Fe^{3+}$  занимают две структурные позиции с октаэдрическим и тетраэдрическим кислородным окружением. Полиэдры образуют чередующуюся трехмерную сеть, в которой все углы тетраэдров являются общими углами ближайших соседних октаэдров и наоборот. Эти ионы железа образуют две магнитные подрешетки с противоположными направлениями намагниченности. Формула феррита-граната с учетом распределения катионов по подрешеткам записывается в виде  $(Y_3)[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ . Два иона  $Fe^{3+}$  из октаэдрических узлов частично компенсируют намагниченность трех ионов  $Fe^{3+}$  из тетраэдрических узлов, давая  $5\mu_B$  полной намагниченности на формульную единицу [1]. Его температура Нееля составляет около 559 К при атмосферном давлении.

Ранее при высоких давлениях при комнатной температуре в ЖИГ были исследованы кристаллическая структура [13], электронные [14] и магнитные [15] свойства. При давлении около 50 ГПа в ЖИГ наблюдается сложный фазовый переход, при котором кардинально меняется кристаллическая структура с переходом в аморфное состояние [13] и наблюдается

<sup>1)</sup>Siddharth S Saxena (Montu).

<sup>2)</sup>e-mail: gavriiliuk@mail.ru

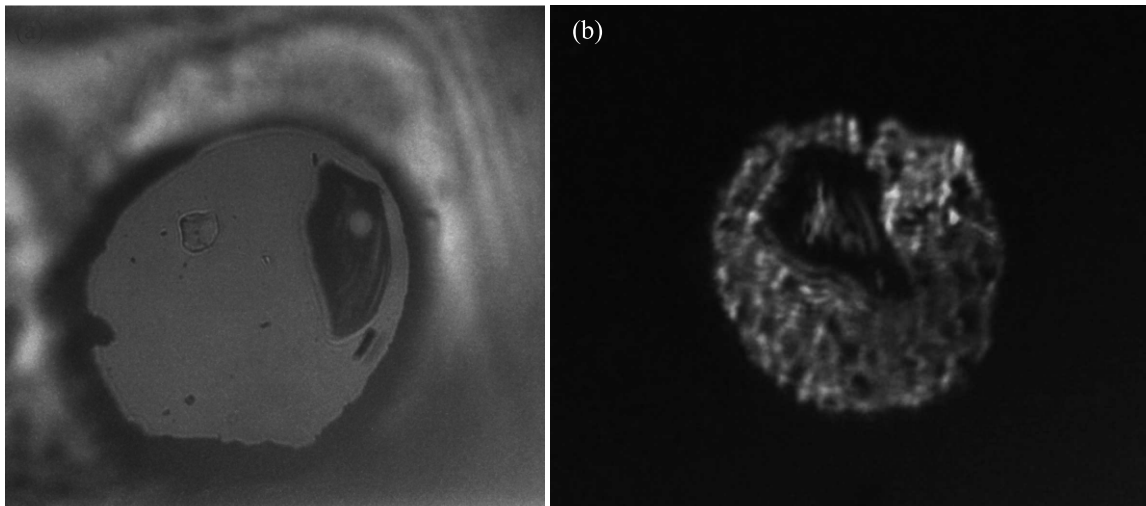


Рис. 1. (Цветной онлайн) Фотографии кристаллов образца  $Y_3Fe_5O_{12}$  толщиной  $\sim 10$  мкм в двух сериях эксперимента: (a) – серия gun1, среда ПЭС-5, размер наковален 500 микрон, атмосферное давление (b) – серия gun2, среда  $NH_3BH_3$ , размер наковален 300 микрон, давление 2.8 ГПа. Для измерения рамановских спектров использовался красный лазер Cobolt с длиной волны 660 нм

коллапс магнитного момента [15], который является результатом перехода ионов  $Fe^{3+}$  из высокоспинового (HS,  $S = 5/2$ ) в низкоспиновое (LS,  $S = 1/2$ ) состояние (спиновый кроссовер). Также по оптическим спектрам был обнаружен электронный переход с возможной металлизацией в диапазоне давлений 40–50 ГПа [14]. При этом переходе оптическая щель в ЖИГ резко уменьшается с  $\sim 2.3$  эВ до, практически, нулевого значения.

При давлениях выше перехода край поглощения в оптическом спектре приобретает “урбаховскую форму” (*Urbach shape of the absorption edge*), что является подтверждением аморфизации кристалла [14, 16, 17]. При декомпрессии обратный электронный переход не является полностью обратимым.

Мессбауэровские спектры при высоком давлении указывают на магнитный коллапс при  $P \approx 50$  ГПа [15], а в немагнитной фазе высокого давления ЖИГ спектры аналогичны спектрам в аморфном состоянии ЖИГ при нормальных условиях [15].

В данной работе представлены результаты исследований ЖИГ с помощью спектров комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) при высоких давлениях до 72 ГПа, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями при комнатной температуре.

**2. Методика эксперимента.** Методом из расплава в расплаве были выращены объемные монокристаллы ЖИГ. Для рамановских исследований из объемного монокристалла выкалывались пластинки с характерными размерами  $80 \times 40 \times 10$  мкм<sup>3</sup> и  $40 \times 20 \times 10$  мкм<sup>3</sup>.

Исследования проводились в камерах с алмазными наковальнями, в основу конструкции которых положены идеи из работы [18]. Были проведены две серии измерений gun1 и gun2. В эксперименте использовались наковальни с плоскими рабочими площадками диаметром  $\sim 500$  мкм в серии gun1 и  $\sim 300$  мкм в gun2. В прокладке (гаскете) из рения с помощью лазера высверливалось отверстие диаметром около 150 мкм для gun1 и 80 мкм для gun2, которое служило рабочим объемом. Образец помещался в рабочий объем камеры, который затем заполнялся средой, передающей давление. В серии (gun1) использовалась кремний-органическая жидкость ПЭС-5, а в серии (gun2) боран аммония  $NH_3BH_3$ .

Величина давления измерялась по сдвигу линии люминесценции рубина. Для этого, кроме образца, в камеру помещалось несколько кусочков рубина размером около 1–5 мкм, которые располагались на различных расстояниях от центра, чтобы иметь возможность оценить градиент давления. Установлено, что разброс давления на образце даже при максимальном давлении в каждой серии был не больше 2 ГПа, что свидетельствует о хорошей степени гидростатичности применяемых сред. На рисунке 1 приведена фотография сборок для двух серий эксперимента при начальных давлениях.

Рамановские спектры снимались при комнатной температуре на высокочувствительной рамановской установке с высоким пространственным разрешением, предназначенной для исследований при высоких давлениях в камерах с алмазными наковальнями. В установке используется монохроматор Acton SP2558

с детектором CCD PIXIS-100f фирмы “Princeton Instruments”. Характерное время накопления спектра составляло 1–2 мин. Для возбуждения спектров рамановского рассеяния использовался твердотельный DPSS лазер с длиной волны 660 нм производства фирмы SOVOLT с высокостабильной узкой линией.

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение.

**3.1. Аттестация исходного образца при нормальном давлении.** Аттестация исходного образца была проведена методом рентгеновской монокристаллической дифракции. Исследование кристаллической структуры  $Y_3Fe_5O_{12}$  выполнено методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра XtaLAB Synergy-DW и  $Ag-K\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$ ). Уточнение позиционных и анизотропных тепловых параметров атомов в кубической структуре  $Y_3Fe_5O_{12}$  выполнено в программе ShelxL [19] по 583 независимым рефлексам [ $I > 2\sigma(I)$ ] до значения фактора расходимости  $R = 1.9\%$  с остаточными пиками на разностной карте электронной плотности  $\Delta\rho_{\max} = 0.86 \text{ \AA}^{-3}$  и  $\Delta\rho_{\min} = -0.90 \text{ \AA}^{-3}$ . По результатам уточнения структуры установлены следующие параметры:  $a = 12.3749(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1895.07(9) \text{ \AA}^3$  (пространственная группа –  $Ia\bar{3}d$ ,  $Z = 8$ ).

Кристаллическая структура  $Y_3Fe_5O_{12}$  показана на рис. 2. Катионы  $Fe^{3+}$  занимают две независимые

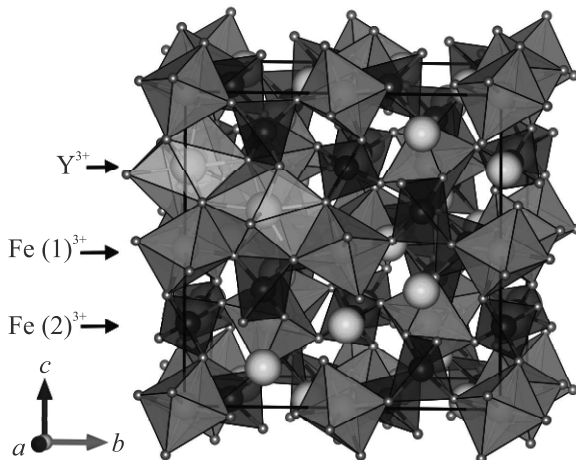


Рис. 2. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Ионы  $Fe(1)^{3+}$  и их координационные полиэдры показаны голубым цветом, ионы  $Fe(2)^{3+}$  – темно-красным и  $Y^{3+}$  – желтым цветом; атомы кислорода показаны светло-красными шарами

кристаллографические позиции:  $Fe(1)$  ( $16a: 0, 0, 0$ ) с октаэдрической координацией атомов кислорода и

$Fe(2)$  ( $24d: 0.375, 0, 0.25$ ) с тетраэдрической координацией атомов кислорода. Чередующиеся октаэдры  $Fe(1)O_6$  и тетраэдры  $Fe(2)O_4$  связаны общими вершинами, образуя трехмерный каркас (рис. 2). Каждый катион  $Y^{3+}$  занимает кристаллографическую позицию ( $24c: 0.125, 0, 0.25$ ) с 8-кратной координацией атомов кислорода, через которые связан с двумя соседними ионами  $Y^{3+}$ , тремя ионами  $Fe(1)^{3+}$  и шестью ионами  $Fe(2)^{3+}$ .

Координаты атомов и некоторые межатомные расстояния, полученные по результатам уточнения структуры, приведены в табл. 1 и 2.

Также первоначально были проведены измерения рамановских спектров исходного монокристаллического объемного образца при нормальном давлении для его аттестации и сравнения с литературными данными. На рисунке 3 показан спектр  $Y_3Fe_5O_{12}$  в различных диапазонах частот. В диапазоне 0–750  $1/\text{см}$  в спектре наблюдается набор острых фоновых пиков. В диапазоне 800–1500  $1/\text{см}$  ряд пиков существенно уширены, что, по-видимому, указывает на их соответствие 2-фононным полосам.

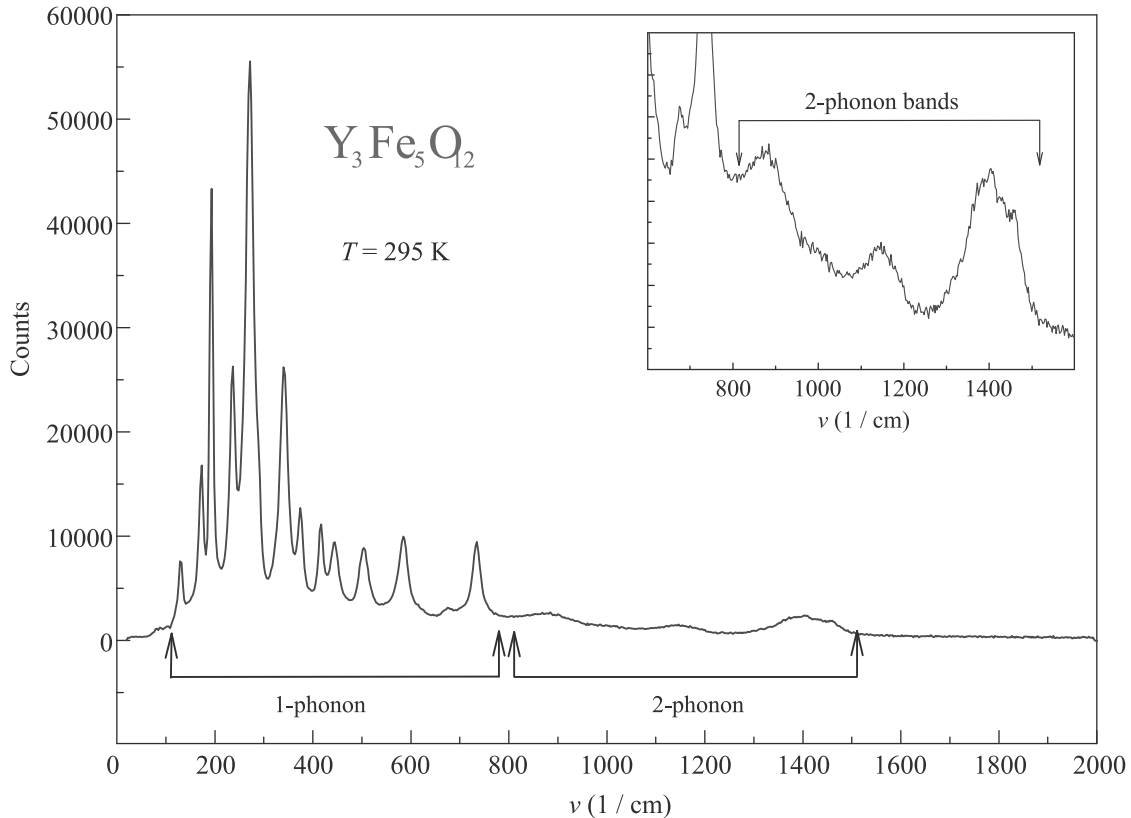
На рисунке 4 приведен спектр нашего образца в сравнении со спектром из работы [20]. Очевидно, что набор линий спектра полностью соответствует линиям спектра, полученным ранее [20]. Довольно узкая ширина линий свидетельствует о хорошем качестве кристалла. Значение (величина) энергий (частот) фононных мод при комнатной температуре немного меньше, чем при 80 К. Это обусловлено сжатием решетки и эффективным ростом энергий колебательных мод при охлаждении кристалла. В данном случае падение температуры действует эффективно как рост давления. В таблице 3 приведены численные значения частот наиболее интенсивных линий спектра в сравнении с частотами из работы [20]. Эти линии являются одно- и двухфононными линиями рамановского рассеяния кристалла ЖИГ.

**3.2. Рамановская спектроскопия  $Y_3Fe_5O_{12}$  в среде ПЭС-5 при давлениях до 33 ГПа.** Эволюция рамановских спектров при высоких давлениях  $P$  до  $\sim 33$  ГПа исследовалась при комнатной температуре в квази-гидростатических условиях с использованием кремний-органической жидкости ПЭС-5 в качестве среды, передающей давление (см. рис. 5а). Установлено, что частоты всех фононных мод растут непрерывно с давлением.

Предварительная аттестация исходного образца позволяет отстроиться от паразитных пиков, обусловленных рамановским рассеянием на среде (ПЭС-5) и паразитной люминесценцией от кристаллов рубина (см. рис. 5).

**Таблица 1.** Координаты базисных атомов и изотропные параметры смещения атомов  $U_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) для  $Y_3Fe_5O_{12}$

| Атом | Позиция Вайкоффа | $x$          | $y$         | $z$         | $U_{eq}$     |
|------|------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| Y1   | 24c              | 0.125000     | 0.000000    | 0.250000    | 0.00510 (5)  |
| Fe1  | 16a              | 0.000000     | 0.000000    | 0.000000    | 0.00545 (6)  |
| Fe2  | 24d              | 0.375000     | 0.000000    | 0.250000    | 0.00519 (6)  |
| O1   | 96h              | -0.02696 (5) | 0.05685 (5) | 0.15074 (5) | 0.00674 (10) |



**Рис. 3.** (Цветной онлайн) Спектр комбинационного рассеяния света в кристалле  $Y_3Fe_5O_{12}$  в различных диапазонах частот при нормальных условиях (атмосферное давление и комнатная температура). Для возбуждения КР спектров использовался лазер производства фирмы SOVOLT с длиной волны 660 нм. На вставке показан спектр в диапазоне 600–1600 1/см, соответствующий 2-фононным полосам

**Таблица 2.** Выбранные межатомные расстояния в  $Y_3Fe_5O_{12}$

| Связь      | Длина, d Å |
|------------|------------|
| 6 x Fe1–O1 | 2.0214 (6) |
| 4 x Fe2–O1 | 1.8643(6)  |
| 4 x Y1–O1  | 2.3537(6)  |
| 4 x Y1–O1  | 2.4343(7)  |

На рисунке 5b показана зависимость от давления рамановских частот в кристалле ЖИГ. Идентификация колебательных мод в фазе низкого давления ( $P < P_{cr}$ ) указана в соответствии с данными из работы [20]. В диапазоне давлений 0–33.6 ГПа на-

блюдается плавный рост частот всех колебаний соответствующих мод, обусловленный сжатием решетки при изменении давления. Характерная форма спектра остается неизменной, что свидетельствует о сохранении симметрии кристаллической решетки до давления ~ 33 ГПа.

*3.3. Рамановская спектроскопия  $Y_3Fe_5O_{12}$  в среде  $NH_3BH_3$  при давлениях до 72 ГПа.* При измерении рамановских спектров при высоких давлениях  $P$  до ~ 72 ГПа мы определили значение критического давления фазового перехода ( $P_k \sim 50$  ГПа) в  $Y_3Fe_5O_{12}$  при комнатной температуре в квази-гидростатических условиях с использованием боран

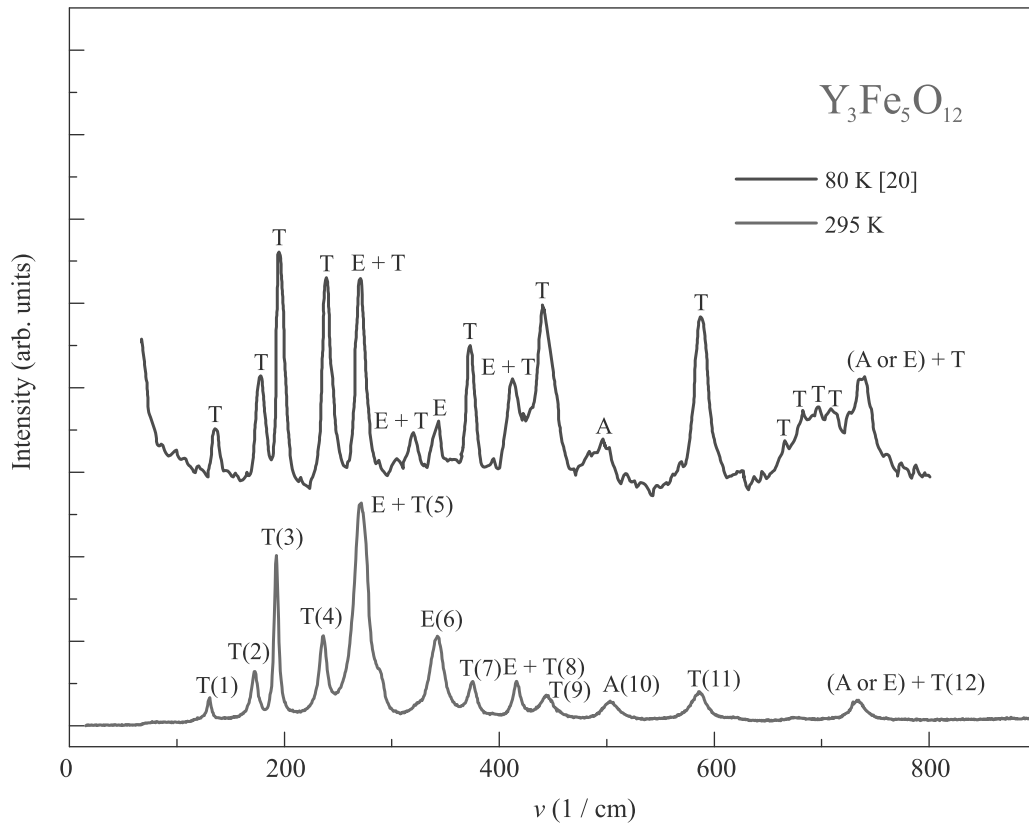


Рис. 4. (Цветной онлайн) Рамановский спектр объемного кристалла  $Y_3Fe_5O_{12}$ , измеренный при нормальном давлении при температуре 295 К (красная линия). Для сравнения показан спектр из работы [20], измеренный при 80 К (синяя линия). Для измерения рамановских спектров использовался красный лазер COBOLT с длиной волны 660 нм. В работе [20] использовался лазер с длиной волны 1064 нм. Обозначения Т, Е и А относятся к модам  $T_{2g}$ ,  $E_g$  и  $A_{1g}$  соответственно

аммония ( $NH_3BH_3$ ) в качестве среды, передающей давление. Как видно из рис. 6, в области 42–50 ГПа форма спектра кардинально меняется, указывая на фазовый переход.

Область давлений 42–50 ГПа коррелирует с областью электронного перехода в ЖИГ, который мы наблюдали по оптическим спектрам поглощения в работе [14]. При этом переходе оптическая щель вначале падает от  $\sim 2.25$  эВ (при 40 ГПа) до  $\sim 0.25$  эВ (при 50 ГПа), а затем окончательно схлопывается до нуля около 54 ГПа, демонстрируя переход диэлектрика в металл [14]. Значение давления 54 ГПа как раз соответствует полному исчезновению рамановского спектра в ЖИГ (см. рис. 6а). При давлении около 47 и 50 ГПа, несмотря на сильное искажение спектра, еще присутствуют следы фоннных мод, и для некоторых мод еще можно определить их частоту. Однако при давлении  $\sim 54$  ГПа интенсивность рамановского сигнала полностью подавлена и в спектре уже отсутствуют пики, соответствующие фоннным модам ЖИГ.

Таким образом, по результатам рамановского эксперимента можно локализовать фазовый переход в ЖИГ в диапазоне 47–54 ГПа.

Довольно широкая “размытость” перехода по давлению, установленная по рамановским спектрам, принципиально отличается от характера перехода по кристаллической структуре [13] и по магнитным свойствам, установленным из мессбауэровского эксперимента [15], где фазовый переход по давлению был довольно резкий. Однако наблюдаемое барическое поведение рамановских спектров полностью соответствует электронному переходу, наблюдаемому по барическому поведению оптической щели в ЖИГ [14].

На рисунке 6б показана зависимость от давления рамановских частот в кристалле ЖИГ. Идентификация колебательных мод в фазе низкого давления ( $P < P_{cr}$ ) указана в соответствии с данными [20]. В диапазоне 42–50 ГПа наблюдается исчезновение части пиков и сильное уширение и подавление интенсивности оставшихся пиков. Особенно наглядно это

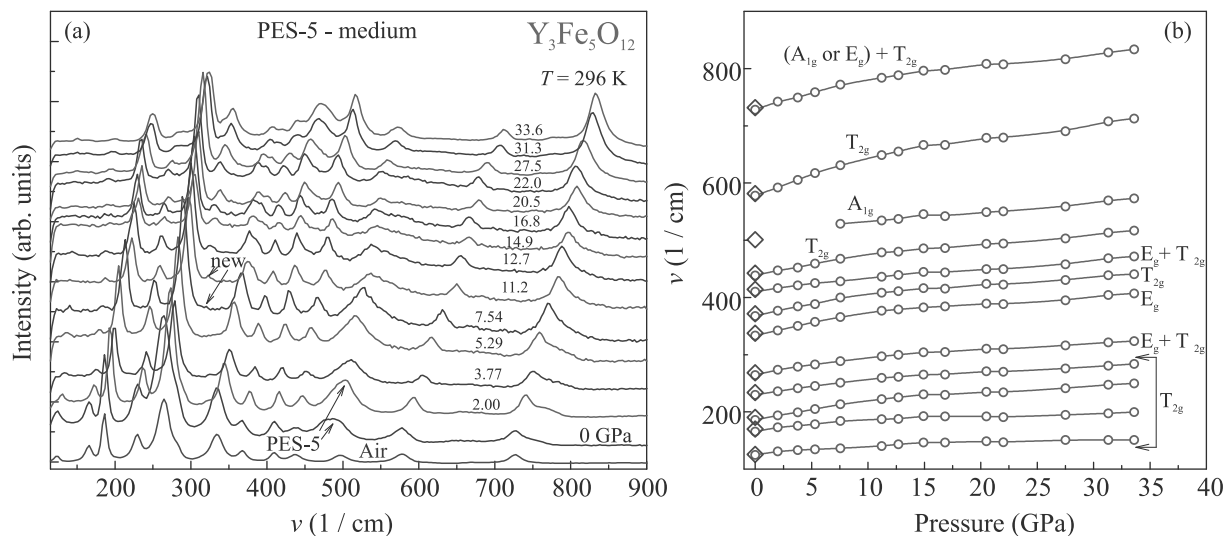


Рис. 5. (Цветной онлайн) Эволюция рамановских спектров кристалла железо-иттриевого граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  с ростом давления в квази-гидростатической среде ПЭС-5 (а), и зависимость от давления рамановских частот до 33.6 ГПа (б). Идентификация колебательных мод в фазе низкого давления на рис. (б) указана в соответствии с данными [20]. Для измерения рамановских спектров использовался красный лазер Cobolt с длиной волны 660 нм

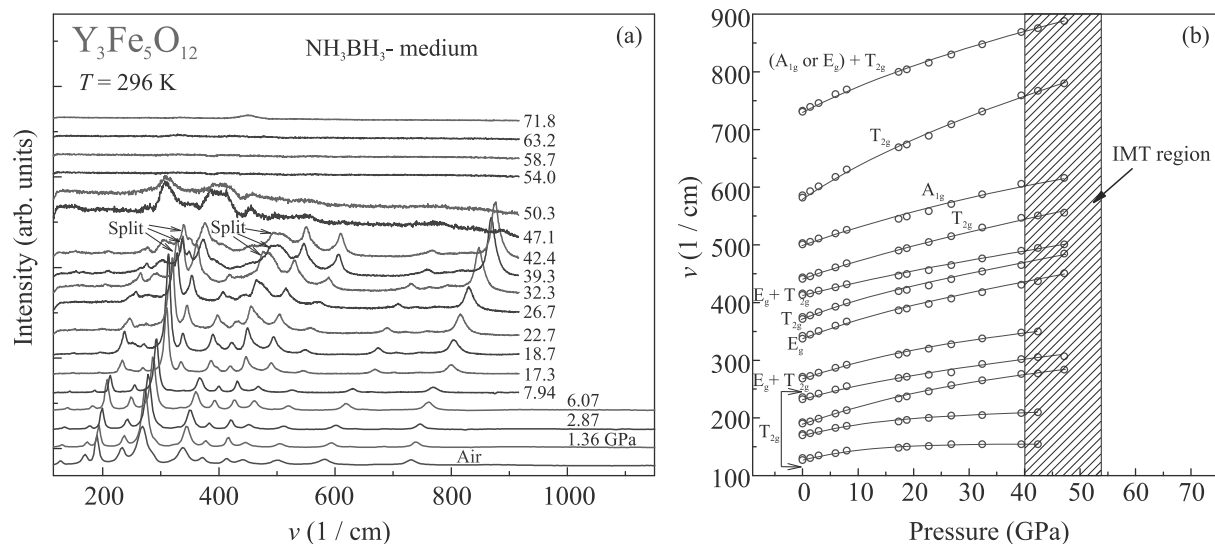


Рис. 6. (Цветной онлайн) Эволюция рамановских спектров (а) кристалла железо-иттриевого граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  с ростом давления в квази-гидростатической среде  $NH_3BH_3$ , и (б) – зависимость от давления рамановских частот. Идентификация колебательных мод в фазе низкого давления указана в соответствии с данными [20]. Заштрихованным прямоугольником показана область предполагаемого перехода диэлектрик-металл (см. ссылку [14]). При давлении  $\sim 47$  ГПа вид спектра кардинально изменяется, указывая на начало фазового перехода. Окончательно новый вид спектра устанавливается после 54 ГПа

видно на примере моды в области  $\sim 800$  1/см. В начале ее интенсивность сильно растет с повышением давления от нормального до 42.4 ГПа (см. рис. 6а), затем она сильно подавляется при 47 ГПа, а при 50 ГПа исчезает полностью. Выше 54 ГПа проявляется новый спектр от фазы высокого давления, который является практически плоским и очень похож

на спектры от металлов. Таким образом, из рамановского эксперимента следует, что при комнатной температуре фазовый переход по давлению начинается при  $P = 42$  ГПа. В диапазоне 42–50 ГПа наблюдается некое переходное состояние, и при давлениях выше 54 ГПа стабилизируется фаза высокого давления, которая, по-видимому, является металлической.

**Таблица 3.** Частоты фононных мод граната  $Y_3Fe_5O_{12}$ , измеренные в данной работе в сравнении с данными из работы [20]

| Мода                                    | Частота (1/см)               | Частота (1/см)                       |
|---|------------------------------|--------------------------------------|
|   | $T = 80 \text{ K}$ (из [20]) | $T = 295 \text{ K}$<br>Данная работа |
| $T_{2g}(1)$                             | 131                          | 130.4                                |
| $T_{2g}(2)$                             | 174                          | 172.4                                |
| $T_{2g}(3)$                             | 194                          | 192.5                                |
| $T_{2g}(4)$                             | 238                          | 236.1                                |
| $E_g + T_{2g}(5)$                       | 274                          | 271.3                                |
| $E_g$                                   | 319                          |                                      |
| $T_{2g}$                                | 324                          |                                      |
| $E_g(6)$                                | 346                          | 342.4                                |
| $T_{2g}(7)$                             | 378                          | 375.2                                |
| $E_g(8)$                                | 416                          | 416.0                                |
| $T_{2g}$                                | 419                          |                                      |
| $T_{2g}(9)$                             | 445                          | 443.8                                |
| $E_g$                                   | 456                          |                                      |
| $A_{1g}(10)$                            | 504                          | 503.2                                |
| $T_{2g}(11)$                            | 592                          | 585.7                                |
| $E_g$                                   | 624                          | 622.4                                |
| $E_g + T_{2g}$                          | 685                          | 674.7                                |
| $E_g + T_{2g}$                          | 692                          |                                      |
| $A_{1g}$                                | 704                          |                                      |
| $T_{2g}$                                | 711                          |                                      |
| $(A_{1g} \text{ or } E_g) + T_{2g}(12)$ | 736                          | 732.7                                |

Следует отметить, что при росте давления происходит непрерывное эволюционное изменение спектра. Так, например, при давлениях 7 ГПа и выше проявляется пик между пиками фононных мод  $E_g + T_{2g}(5)$  и  $E_g(6)$ , и его интенсивность с ростом давления сильно нарастает (см. рис. 5а и 6а). Одновременно интенсивность пиков фононных мод  $T_{2g}(1)$  и  $T_{2g}(2)$  сильно ослабевает с ростом давления (см. рис. 5а и 6а). Ряд пиков претерпевает существенное расщепление  $T_{2g}(1)$ ,  $E_g + T_{2g}(5)$ ,  $E_g(6)$  и другие, которое становится сильно заметным при давлениях выше 30 ГПа (см. рис. 5а и 6а).

Однако эти изменения, по-видимому, не связаны со структурными переходами, так как согласно рентгеновским данным кристаллическая структура граната в этой области давлений остается неизменной [13, 21]. Эволюция рамановских спектров скорее всего является результатом различного барического поведения соответствующих фононных мод, так как каждый пик изначально является совокупностью нескольких колебательных мод с близкими энергиями. Более подробно такие эффекты рассмотрены в работе [22].

Измеренные барические зависимости для характерных фононных мод приведены на рис. 6б. Очевид-

но, что эти зависимости нелинейные и для их аппроксимации необходимо использовать квадратичные и более высокие степени в разложении по малому параметру ( $P$ ) давления. Мы установили, что экспериментальные точки можно хорошо описать (аппроксимировать) кубическим полиномом вида:

$$v = v_0 + k \cdot P + b \cdot P^2 + c \cdot P^3. \quad (1)$$

Результаты подгонки приведены в табл. 4.

**4. Обсуждение результатов.** Колебательные моды оксида дают информацию о его кристаллической структуре, которая может быть сопоставлена с данными рентгеновской дифракции. Из анализа пространственной группы кристалла можно предсказать, сколько колебательных мод активны в рамановской спектроскопии [23]. Для кубической структуры граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  с пространственной группой  $Ia\bar{3}d$  предсказывают 25 рамановских активных мод, которые могут быть представлены как  $\Gamma = 3A_{1g} + 8E_g + 14F_{2g}$  [24, 25]. В рамановском спектре присутствуют 14 мод ( $2v_1, 4v_2, 4v_3$  и  $4v_4$ ), которые соответствуют внутренним колебаниям молекулярной группы железных тетраэдров  $FeO_4$  [24]. Моды в области менее  $300 \text{ cm}^{-1}$  связаны с трансляционными смещениями (сдвигами) додекаэдрических комплексов иттрия  $YO_8$ , тогда как моды от группы октаэдров  $FeO_6$  оказываются неактивными [24].

Ранее по рентгеноструктурным исследованиям в работе нашей группы [13] было обнаружено, что при давлении 50 ГПа в гранате  $Y_3Fe_5O_{12}$  происходит резкий структурный переход первого рода, диффузионного типа, в аморфное состояние. При этом выше критического давления из кислородных полиэдров прослеживаются только октаэдрические комплексы железа  $FeO_6$  [13].

Явление аморфизации граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  при высоком давлении наблюдалось также в работе [21] методом синхротронной рентгеновской дифракции. Было установлено, что при последующем отжиге образца при высокой температуре аморфная фаза может рекристаллизоваться по схеме ( $Y_3Fe_5O_{12} \rightarrow 3YFeO_3 + Fe_2O_3$ ). Интересно, что в обеих новых фазах перовскита ( $YFeO_3$ ) и гематита ( $Fe_2O_3$ ) ионы железа находятся в октаэдрических кислородных координациях.

Важная роль октаэдрической координации железа обсуждалась также в работе [15], где с помощью мессбауэровской спектроскопии был обнаружен коллапс магнитного момента в гранате  $Y_3Fe_5O_{12}$  при высоких давлениях около 50 ГПа (при комнатной температуре). Было установлено, что магнитный коллапс является результатом перехода ионов  $Fe^{3+}$ ,

**Таблица 4.** Подгонка экспериментальных точек (рис. 6b) к аналитической функции (1). Приведены численные значения (подгоночных) коэффициентов  $k$ ,  $b$  и  $c$ , описывающие барические зависимости частоты фононных мод в  $Y_3Fe_5O_{12}$ , измеренные в данной работе при высоких давлениях в интервале 0–42 ГПа и  $T = 295$  К

| Мода                                    | $\nu_0$ | $k$     | $b$      | $c$                      |
|---|---------|---------|----------|--------------------------|
| $T_{2g}(1)$                             | 130.4   | 1.68255 | -0.039   | $3.01281 \cdot 10^{-4}$  |
| $T_{2g}(2)$                             | 172.4   | 1.87727 | -0.03585 | $2.91689 \cdot 10^{-4}$  |
| $T_{2g}(3)$                             | 192.5   | 2.45617 | 0.00418  | $-3.29601 \cdot 10^{-4}$ |
| $T_{2g}(4)$                             | 236.1   | 2.13775 | -0.0159  | $7.31296 \cdot 10^{-5}$  |
| $E_g + T_{2g}(5)$                       | 271.3   | 2.5772  | -0.01862 | $4.93535 \cdot 10^{-5}$  |
| $E_g(6)$                                | 342.4   | 3.13825 | -0.03923 | $4.22619 \cdot 10^{-4}$  |
| $T_{2g}(7)$                             | 375.2   | 3.10245 | -0.03783 | $4.52515 \cdot 10^{-4}$  |
| $E_g(8)$                                | 416.0   | 1.60325 | 0.01474  | $-2.14285 \cdot 10^{-4}$ |
| $T_{2g}(9)$                             | 443.8   | 2.58887 | 0.01486  | $-3.94686 \cdot 10^{-4}$ |
| $A_{1g}(10)$                            | 503.2   | 2.28021 | 0.0208   | $-3.72211 \cdot 10^{-4}$ |
| $T_{2g}(11)$                            | 585.7   | 5.35773 | -0.03173 | $1.37402 \cdot 10^{-4}$  |
| $(A_{1g} \text{ or } E_g) + T_{2g}(12)$ | 732.7   | 4.67369 | -0.05095 | $4.74215 \cdot 10^{-4}$  |

находящихся в октаэдрической координации граната, из высокоспинового (HS,  $S = 5/2$ ) в низкоспиновое (LS,  $S = 1/2$ ) состояние (спиновый кроссовер). Этот переход является необратимым, и магнитные свойства не восстанавливаются после уменьшения давления до нормального.

Из-за большого различия в ионных радиусах ионов  $Fe^{3+}$  в HS и LS состояниях (для октаэдрических узлов  $r^{HS} = 0.645 \text{ \AA}$  и  $r^{LS} = 0.55 \text{ \AA}$ ), кроссовер между ними приводит к сильной связи электронных состояний и локальных колебаний ионов кислорода (электрон-вибронное взаимодействие) [26]. Как показано в работе [27], при давлениях вблизи кроссовера амплитуда вибронных колебаний резко подавляется.

Явление спинового кроссовера при высоком давлении было обнаружено в целом ряде оксидов на основе железа [9], в которых, однако ионы  $Fe^{3+}$  всегда находились в октаэдрической кислородной координации. Характерный диапазон давлений, где происходит HS  $\rightarrow$  LS переход, находится в пределах 45–55 ГПа [9]. Недавний обзор свойств кристалла  $FeVO_3$ , где ионы  $Fe^{3+}$  в октаэдрической кислородной координации также демонстрируют спиновый кроссовер в том же диапазоне давлений, приведен в работе [28].

Как показано в работах [29, 30], низкоспиновое состояние ионов  $Fe^{3+}$  не может быть создано в тетраэдрических кислородных узлах при таких “низких” давлениях, поскольку энергия LS-терма намного выше, чем энергия HS-терма. По некоторым оценкам [30, 31] для HS-LS перехода в тетраэдрических узлах требуется очень высокое давление более, чем на порядок выше, чем для такого перехода в октаэдрических узлах.

Третий экспериментальный метод наблюдения фазового перехода в гранате  $Y_3Fe_5O_{12}$  при высоких

давлениях связан с исследованием спектров оптического поглощения [14]. В диапазоне давлений 40–50 ГПа был обнаружен электронный переход с резким уменьшением оптической щели от  $\sim 2.3$  эВ до почти нулевого значения, что указывает на возможную металлизацию. Окончательное уменьшение оптической щели до нуля происходит примерно при 55 ГПа [14]. Сделано заключение, что это фазовое превращение при 40–55 ГПа является переходом типа диэлектрик-металл [14].

При теоретическом анализе механизмов металлизации в соединениях  $3d$  элементов с сильными электронными корреляциями С. Г. Овчинниковым установлена важная роль эффективного параметра Хаббарда  $U_{\text{eff}}$ , поведение которого сильно зависит от спинового состояния электронов в  $3d$  оболочке [32, 33]. В частности, спиновый HS-LS кроссовер в  $3d^5$  ионах, находящихся в окружении лигандов с октаэдрической симметрией, приводит к значительному понижению эффективного параметра кулоновского взаимодействия  $U_{\text{eff}}$  Хаббарда. При этом 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 [34]. Эти результаты показывают, что октаэдрические структурные комплексы  $[FeO_6]$ , которые присутствуют в кристаллической структуре граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  и продолжают доминировать после трансформации структуры при воздействии высокого давления, являются необходимым условием для реализации целого ряда фазовых превращений.

В настоящей работе нами использован уже четвертый экспериментальный метод для изучения фазовых превращений в гранате  $Y_3Fe_5O_{12}$  при высоких давлениях. Проведенные исследования подтвердили



наличие фазовых превращений (и общую концепцию их трактовки) и дали новую важную информацию о поведении колебательных спектров граната в широкой области давлений до 72 ГПа.

По нашему мнению, для дальнейшего изучения электронного состояния граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  при давлениях выше перехода необходимо измерение электро-сопротивления при высоких давлениях и криогенных температурах. При этом следует отметить, что аморфное состояние [13] и перекристаллизованная фаза со структурой перовскита [21] являются принципиально различными стабильными фазовыми состояниями. Возможно, что металлическое состояние обусловлено именно аморфизацией, а не процессом по сценарию падения энергии Мота-Хаббарда  $U_{\text{eff}}$  при спиновом кроссовере в ионах железа  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2 \rightarrow 1/2$ ) [9, 33, 35]. Это требует отдельных резистивных исследований как для аморфной фазы, так и для перовскитовой.

В целом, результаты данного исследования очень важны, как для физики систем с сильной корреляцией электронов, так и для геофизики, где различные окислы железа рассматриваются как одни из составляющих мантии Земли.

Авторы благодарят С. Г. Овчинникова за продуктивное обсуждение работы и комментарии.

Работа была выполнена главным образом при поддержке гранта Российского научного фонда # 21-12-00344. Юстировочная система рамановской установки была создана при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту # 075-15-2021-1362.

При подготовке зарядки образцов для эксперимента использовалось оборудование ЦКП “Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины” Института ядерных исследований РАН.

Рентгеноструктурные исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035).

1. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4 ed., John Wiley and Sons, Inc., N.Y., London, Sydney, Toronto (1971).
2. L. Neel, R. Pauthenet, and B. Dreyfus, *Progress in Low Temperature Physics* **4**, 344 (1964).
3. S. Geller, J. P. Remeika, R. C. Sherwood, H. J. Williams, and G. P. Espinosa, *Phys. Rev.* **137**, A1034 (1965).

4. K. P. Belov and M. A. Zaoitseva, in *Ferrites*, ed. by J. Smit and H. P. J. Wijn, Wiley, N.Y. (1959).
5. A. S. Pakhomov, *Magnetic and Crystal Chemical Studies of Ferrites*, Mosk. Gos. Univ., Moscow (1971).
6. A. N. Kuzmichev, P. M. Vetoshko, G. A. Knyazev, V. I. Belotelov, and Y. M. Bunkov, *JETP Lett.* **112**, 710 (2021).
7. A. A. Voronov, D. O. Ignatyeva, D. Karki, M. A. Kozhaev, A. N. Kalish, M. Levy, and V. I. Belotelov, *JETP Lett.* **112**, 720 (2020).
8. Y. M. Bunkov, P. M. Vetoshko, A. N. Kuzmichev, G. V. Mamin, S. B. Orlinskii, T. R. Safin, V. I. Belotelov, and M. S. Tagirov, *JETP Lett.* **111**, 62 (2020).
9. I. S. Lyubutin and A. G. Gavriliuk, *Phys.-Uspekhi* **52**(10), 989 (2009).
10. S. G. Ovchinnikov, *JETP Lett.* **94**, 192 (2011).
11. S. G. Ovchinnikov, T. M. Ovchinnikova, P. G. Dyad'kov, V. V. Plotkin, and K. D. Litasov, *JETP Lett.* **96**, 129 (2012).
12. D. Rodic, M. Mitric, R. Tellgren, H. Rundloef, and A. Kremenovic, *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 137 (1999).
13. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, M. I. Eremets, I. A. Trojan, and V. V. Artemov, *JETP Lett.* **83**, 41 (2006).
14. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, and I. A. Trojan, *JETP Lett.* **82**, 682 (2005).
15. I. S. Lyubutin, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, and R. A. Sadykov, *JETP Lett.* **82**, 702 (2005).
16. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1979).
17. E. M. Gyorgy, K. Nassau, M. Eibschutz, J. V. Waszczak, C. A. Wang, and J. C. Shelton, *J. Appl. Phys.* **50**, 2883 (1979).
18. A. G. Gavriliuk, A. A. Mironovich, and V. V. Struzhkin, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 043906 (2009).
19. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3 (2015).
20. J.-J. Song, P. B. Klein, R. L. Wadsack, M. Selders, S. Mroczkowski, and R. K. Chang, *Opt. Soc. Am.* **63**, 1135 (1973).
21. C. V. Stan, J. Wang, I. S. Zouboulis, V. Prakapenka, and T. S. Duffy, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 405401 (2015).
22. W.-H. Hsu, K. Shen, Y. Fujii, A. Koreeda, and T. Satoh, *Phys. Rev. B* **102**, 174432 (2020).
23. P. M. O. Silva, T. S. M. Fernandes, R. M. G. Oliveira, M. A. S. Silva, and A. S. B. Sombra, *Mater. Sci. Eng. B* **182**, 37 (2014).
24. S. Khanra, A. Bhaumik, Y. D. Kolekar, P. Kahol, and K. Ghosh, *J. Magn. Magn. Mater.* **369**, 14 (2014).
25. P. B. A. Fachine, E. N. Silva, A. S. D. Menezes, J. Derov, J. W. Stewart, A. J. Drehman, I. F. Vasconcelos, A. P. Ayala, L. P. Cardoso, and A. S. B. Sombra, *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 202 (2009).

26. Y.S. Orlov, S.V. Nikolaev, S.G. Ovchinnikov, and A.I. Nesterov, *JETP Lett.* **112**, 250 (2020).
27. Ю.С. Орлов, С.В. Николаев, А.И. Нестеров, С.Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **159**(3), 479 (2021) [Y.S. Orlov, S.V. Nikolaev, A.I. Nesterov, and S.G. Ovchinnikov, *JETP* **132**(3), 399 (2021)]; DOI:10.1134/S1063776121030079.
28. С.Г. Овчинников, В.В. Руденко, Н.В. Казак, И.С. Эдельман, В.А. Гавричков, *ЖЭТФ* **158**, 184 (2020).
29. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 753 (1954).
30. A.G. Gavriliuk, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, A.A. Mironovich, S.G. Ovchinnikov, I.A. Trojan, Y. Xiao, P. Chow, S.V. Sinogeikin, and V.V. Struzhkin, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 162402 (2013).
31. К.А. Лобач, С.Г. Овчинников, and Т.М. Овчинникова, *ЖЭТФ* **120**, 132 (2015).
32. С.Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **134**, 172 (2008).
33. I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov, A.G. Gavriliuk, and V.V. Struzhkin, *Phys. Rev. B* **79**, 085125 (2009).
34. R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, *Science* **275**, 654 (1997).
35. A.G. Gavriliuk, V.V. Struzhkin, I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov, M.Y. Hu, and P. Chow, *Phys. Rev. B* **77**, 155112 (2008).