

# Орбитальное упорядочение в магнетике выше температуры Вервея, индуцируемое давлением

© С.С. Аплеснин, Г.И. Баринов

Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева,  
660014 Красноярск, Россия

E-mail: barinov@sibsau.ru

(Поступила в Редакцию 13 октября 2006 г.  
В окончательной редакции 14 марта 2007 г.)

Обнаружен термомагнитный гистерезис намагниченности в магнетите после термической обработки при внешнем давлении 37.5 kbar. Данный эффект наблюдается в области температур  $T < 640$  К, и его величина не зависит от условий синтеза. Уменьшение спонтанной намагниченности объясняется ферромагнитным упорядочением магнитных моментов орбиталей вследствие действия давления.

PACS: 75.50.-y, 75.60.Nt

## 1. Введение

Магнетит привлекает повышенное внимание в связи с интересными электронными, магнитными и транспортными свойствами и возможным использованием этих материалов в спинтронике. Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обнаруживает переход металл–диэлектрик при температуре Вервея  $T_V \sim 120$  К с изменением величины сопротивления на два порядка. Магнетит относится к системам со смешанной валентностью и при комнатной температуре кристаллизуется в инвертированную кубическую шпинельную структуру  $Fd\bar{3}m$  с тетраэдрическими  $A$ -узлами, занятыми  $\text{Fe}^{3+}$ -катионами, и октаэдрическими  $B$ -узлами с равным числом случайно распределенных  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Fe}^{2+}$ -катионов. Магнетит является ферромагнетиком с высокой температурой Кюри  $T_c \sim 860$  К. Спины в  $A$ -узлах расположены антипараллельно спинам в  $B$ -узлах. Ниже температуры Вервея происходит упорядочение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в плоскости  $(001)_c$  по октаэдрическому узлам.

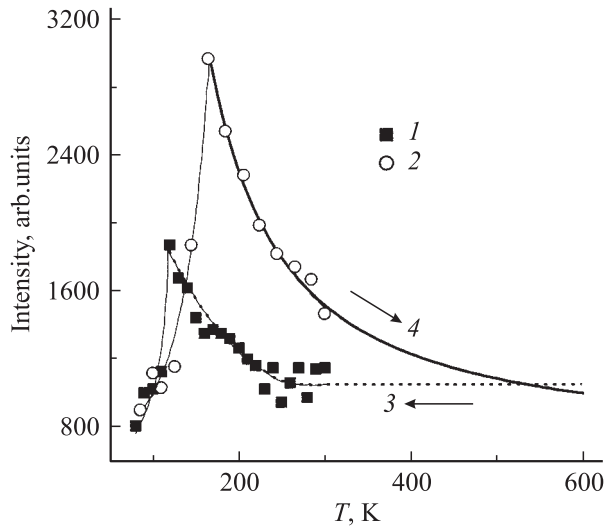
В области температуры Вервея кубическая структура переходит в моноклинную, состоящую из четырех ромбоэдрически искаженных кубических ячеек [1]. Мессбауровские спектры [2], наблюдаемые на  $^{57}\text{Fe}$  в монокристаллах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в нулевом внешнем магнитном поле, а также при разных ориентациях внешнего поля, лучше всего подгоняются с помощью пяти магнитных компонент, вызванных структурными свойствами оксидов. Используя нейтроны с высоким разрешением, авторы [3] нашли дисперсию среднего расстояния  $\text{Fe}-\text{O}$  в октаэдре, которая составляет только 20% от идеального  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  зарядового упорядочения ( $CO$ ). Рентгеноструктурный анализ [4] показал образование моноклинных искажений при переходе через температуру Вервея с  $Pmca$ -псевдосимметрией, отличной от симметрии элементарной ячейки, образованной при зарядовом упорядочении.

В то же время электронная дифракция и рентгеновская спектроскопия с высоким разрешением обнару-

жили зарядовую диспропорцию с вектором модуляции  $q = (001)_c$  и  $q = (00\frac{1}{2})_c$  [5] вдоль оси  $c$  в единицах  $2\pi/a$  и два типа октаэдра  $BO_6$  с распределением расстояний  $B-B$  [6]. Измерение резонансного рассеяния на  $K$ -линии поглощения кислорода обнаружило упорядочение зарядов и  $2p$ -орбиталей кислорода в окрестности уровня Ферми с пространственным периодом, соответствующим двум постоянным решетки при  $T_V \sim 118$  К с образованием моноклинных искажений в решетке [7].

Роль решетки в формировании  $CO$  под воздействием электрон-фононного взаимодействия также обсуждалась в литературе [8]. Только одна из трех упругих констант  $C_{44}$  испытывает значительное смягчение при понижении температуры и имеет минимум при  $T = T_V$ . Сильная электрон-фононная связь с  $T_{2g}$ -оптическими фонами найдена в рамановских исследованиях [9]. Изменение энтропии  $\Delta \sim 6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  в области температуры Вервея, определенное из теплоемкости [10], практически в 2 раза меньше по сравнению с конфигурационной энтропией для полностью разупорядоченного зарядового состояния  $S_{\text{max}} = 2R \ln 2 \approx 11.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . Это указывает на существование ближнего порядка, который вызывает локальные структурные искажения решетки, наблюдаемые в высокотемпературной фазе.

Фотоэмиссионная спектроскопия с высоким разрешением выявила две особенности в плотности электронных состояний, возникающих от  $\text{Fe}^{3+}(e_g)$  и  $\text{Fe}^{2+}(t_{2g})$ , сливающихся в одну при  $T > 300$  К [11], что коррелирует с изменением типа проводимости от неметаллического поведения к металлическому при 305 К. Корреляция между электронной и упругой подсистемами обнаруживается в бриллюэновском рассеянии света на продольных акустических волнах ( $LA$ ) [12]. Частота  $LA$ -моды практически не меняется с температурой, в то время как интенсивность моды обнаруживает широкий температурный гистерезис, изображенный на рис. 1, при нагревании и охлаждении образца. Эти значительные изменения в интенсивности продольной моды авторы связывают с упорядочением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в окта-



**Рис. 1.** Температурная зависимость интенсивности продольной LA-моды  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в направлении [100] при охлаждении (1) и нагревании (2) [12]. 3, 4 — интерполяционные функции  $I = I_0 \exp(\omega_i/T)$  с  $\omega_1 = 0.01 \text{ eV}$  и  $\omega_2 = 0.025 \text{ eV}$  соответственно.

эдрических узлах выше температуры Вервея под действием упругого напряжения, создаваемого LA-модой. В гематите оптические моды связаны с акустическими вследствие электрон-фононного взаимодействия, которое может вызвать перестройку электронной структуры и изменение плотности фононов соответствующих мод колебаний. Изменение интенсивности от температуры хорошо укладывается на экспоненциальную зависимость  $I = I_0 \exp(\omega_i/T)$  с энергией активации, равной частоте оптических фононов  $\omega_1 = 0.01 \text{ eV}$ ,  $\omega_1^{\text{exp}} = 0.0123 \text{ eV}$ ,  $\omega_2 = 0.025 \text{ eV}$ ,  $\omega_2^{\text{exp}} = 0.0277 \text{ eV}$  [12], изображенных линиями на рис. 1.

Таким образом, наблюдаемое локальное упорядочение электронов на  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбиталях в области комнатных температур совместно с гистерезисом интенсивности LA-моды в зависимости от предыстории указывают на сильную связь орбиталей с упругой подсистемой. Цель нашей работы заключалась в исследовании влияния внешнего давления на возможное изменение орбитального порядка и намагниченности насыщения в магнетите, т.е. исследовалась возможность перевода наблюдаемого ближнего порядка под действием внешнего давления и различных условий синтеза в дальний порядок с орбитальным упорядочением гибридизированных  $\text{Fe}3d$ – $\text{O}2p$ -орбиталей ионов кислорода и железа.

## 2. Эксперимент

Опыты при высоких давлениях осуществлялись в камерах типа „наковален“. Синтез и термообработка исследуемых объектов проводились под давлением 37.5 kbar при температурах 1423 и 1523 K. Длительность синтеза составляла 15 h, а термообработка — 7 h.

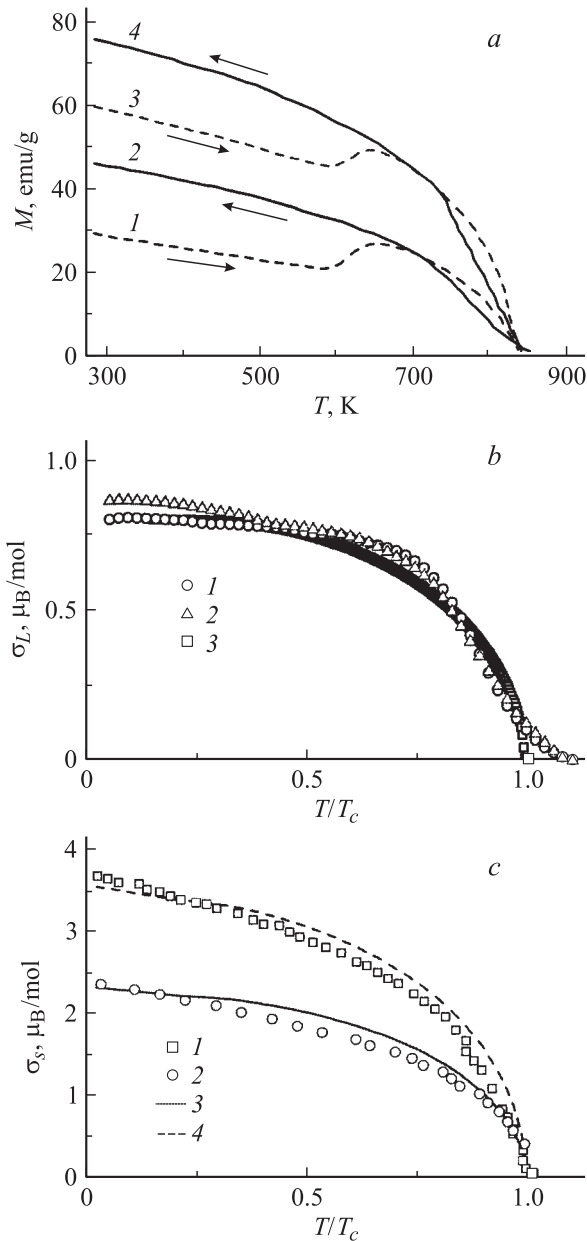
Для синтеза использовалась шихта из окислов железа. Для термообработки брались образцы из контрольной партии, приготовленные по обычной керамической технологии. Образцы, подвергаемые воздействию высоких давлений и температур, предварительно изолировались в платиновых ампулах, которые помещались внутри таблетки из смеси окиси магния и гексагонального нитрида бора. Выбор этой смеси обусловлен ее химической инертностью, тугоплавкостью, низкой сжимаемостью и достаточно высокой теплопроводностью. Таблетка с ампулой плотно вкладывалась в графитовый нагреватель ячейки высокого давления, изготовленного из пиррофиллита. Летучесть кислорода внутри данной ячейки при используемых давлениях и температурах близка кислородному буферу Ni/NiO. В ходе исследований образцы подвергались рентгеноструктурному анализу на дифрактометре ДРОН-3. Термомангнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре в полях до 9 кОе. При измерении температурной зависимости намагниченности насыщения образцы нагревались до 873 K и отжигались в течение 20 min при этой температуре. Затем они вновь подвергались рентгеноструктурному анализу.

## 3. Результаты и обсуждение

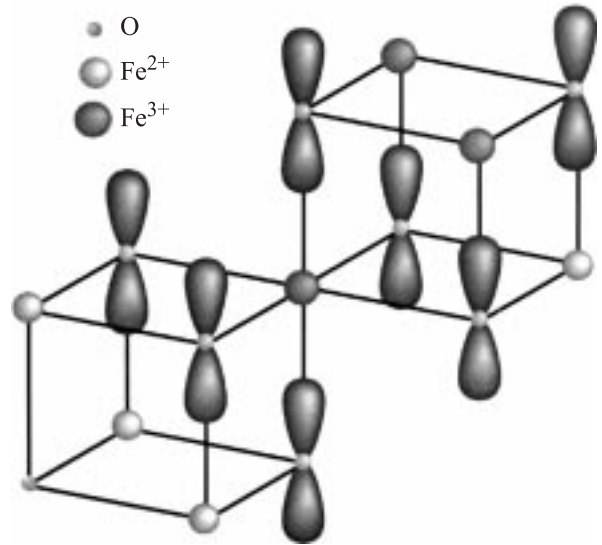
В образцах, термообработанных под давлением при  $T = 1523 \text{ K}$ , рентгеноструктурным анализом установлено образование фазы вюститита ( $\text{FeO}$ ), что отражается на величине намагниченности насыщения (вюстит-антиферромагнетик) и постоянной решетки. Увеличение параметра решетки магнетита объясняется тем, что параметр решетки исходного образца ( $8.39 \text{ \AA}$ ) не совпадает с удвоенным параметром решетки вновь образовавшейся фазы вюститита ( $8.60 \text{ \AA}$ ). Поскольку формирование вюститита происходит в матрице магнетита, кристаллическая решетка растягивается. На графике температурной зависимости намагниченности  $M(T)$ , представленной на рис. 2, а, намагниченность резко возрастает и после охлаждения имеет величину 44 emu/g. Рост намагниченности сопровождается изменением постоянной решетки до величины  $\alpha = 8.394 \text{ \AA}$ .

Синтез под давлением при  $T = 1523 \text{ K}$  не привел к столь значительным изменениям, как в случае термообработки, хотя рентгеноструктурный анализ также указывает на образование незначительной доли фазы вюститита в образце и изменение параметра решетки при циклировании нагрев–охлаждение составляет  $\Delta\alpha = 0.004 \text{ \AA}$ . Область температур увеличения намагниченности не изменилась, т.е. не зависит от условий синтеза образца. Нормированная величина намагниченности, определенная из разности кривых  $M(T)$  при охлаждении и нагреве ( $\sigma = M_{\text{cool}} - M_{\text{heat}}$ ), практически не зависит от содержания фазы вюститита и представлена на рис. 2, б (кривые 1, 2). Обе зависимости  $\sigma(T)$  хорошо описываются бриллюэновской функцией  $\sigma = B_S(2S^2 z J g \sigma / k_B T)$ , где

$\sigma = M/Ng\mu_B S$  — приведенная намагниченность,  $M$  — магнитный момент образца из  $N$  атомов,  $g = 1$  — спектроскопический фактор расщепления, величина спина  $S = 1$ ,  $T$  — температура,  $J$  — параметр обменного взаи-



**Рис. 2.** *a* — температурная зависимость (охлаждение, нагрев) намагниченности насыщения магнетита, термообработанного (1, 2) и синтезированного (3, 4) под давлением при  $T = 1523$  К; *b* — величина намагниченности  $\sigma_L$ , определенная из разности кривых  $M(T)$  при охлаждении и нагреве  $\sigma_L = M_{\text{cool}} - M_{\text{heat}}$  для образцов термообработанных (1) и синтезированных (2) под давлением, и теоретическая зависимость намагниченности (3) для спина  $S = 1$ ,  $g = 1$ ,  $Q = (\pi/5, \pi/5, \pi/5)$  от нормированной температуры; *c* — экспериментальные (1, 2) и вычисленные значения намагниченности ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в магнетите с концентрацией вюстита  $x = 0.38$  (3), 0.15 (4) в зависимости от нормированной температуры  $T/T_c$ .



**Рис. 3.** Расположение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом окружении ионов кислорода и распределение электронной плотности  $2p$ -орбиталей кислорода.

модействия между ближайшими соседями,  $z$  — число ближайших соседей. Намагниченность хорошо описывается волновым вектором орбитального упорядочения  $Q = (\pi/5, \pi/5, \pi/5)$ . В отсутствие давления упорядочение кислородных орбиталей в области температуры Вервея соответствует антиферромагнитному порядку, изображенному на рис. 3 [7].

Возможно, при температуре  $T^* \sim 640$  К в магнетите формируется орбитальное стекло, которое характеризуется ближним порядком, наблюдаемым в ряде экспериментов. Прилагая к образцу внешнее напряжение, мы тем самым упорядочиваем  $2p-3d$ -орбитали ионов кислорода и ионов железа. Константа спин-орбитального взаимодействия иона железа отрицательна, и поэтому намагниченность, создаваемая орбитальными моментами, направлена в противоположную сторону относительно спинового момента.

Здесь можно провести аналогию со спиновым стеклом, когда охлаждение во внешнем слабом магнитном поле индуцирует в образце намагниченность. Возможно, в магнетите существует квазивырождение по зарядово-орбитальному упорядочению и для перехода из одного состояния в другое системе необходимо преодолеть потенциальный барьер, величина которого определяется растягивающими модами колебаний октаэдра с частотой  $\omega_{\text{stretch}} = 0.067$  eV [13]. Поскольку взаимодействие между орбиталями пропорционально величине  $\sim g^2/\omega_k$  ( $g$  — электрон-фононное взаимодействие,  $\omega_k$  — частота оптического фонона), под действием внешнего давления, возможно, происходит перераспределение спектральной интенсивности оптической моды к середине зоны, что приведет соответственно и к смене знака взаимодействия между орбиталями. Орбитальное упорядочение сопровождается незначительным увели-

чением постоянной решетки и уменьшением кулоновской энергии между электронами, расположенными на разных узлах и орбиталях. Это приведет к росту коэффициента туннелирования и падению сопротивления вследствие уменьшения энергии активации  $E_{\text{pol}}$  под действием давления  $d \ln(E_{\text{pol}})/dp \approx -3 \cdot 10^{-3} (\text{kbar})^{-1}$  [14], что согласуется с моделью прыжковой проводимости поляронов малого радиуса.

Из температурных зависимостей намагниченности, приведенных на рис. 2, *c*, можно оценить вес фазы вюстита. Поскольку намагниченность антиферромагнетика FeO во внешнем магнитном поле мала, экспериментальные данные подгоняются с помощью функции Бриллюэна  $\sigma = B_S(2S^2 z J g \sigma / k_B T)$  с заданным весом и магнитными моментами величиной  $\sigma = 4.0 \mu_B$  для ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . В образцах, термообработанных под давлением при  $T = 1523 \text{ K}$ , фаза вюстита составляет 38%, а в синтезированных под давлением — около 15%, что согласуется с данными по рентгеноструктурному анализу.

#### 4. Заключение

Найденный эффект термомагнитного гистерезиса намагниченности, индуцируемого внешним давлением при понижении температуры, можно использовать для записи информации на нанокристаллах магнетита, помещенного между пьезоэлектрическими кристаллами путем варьирования его температуры, например, воздействуя на нанокристаллы импульсным током или лазерным излучением.

Таким образом, при охлаждении под давлением до комнатной температуры как в процессе синтеза, так и в процессе термообработки намагниченность насыщения уменьшается на постоянную величину. Температурный гистерезис намагниченности ниже  $T < 640 \text{ K}$  объясняется в модели орбитального спинового стекла, когда приложенное внешнее давление в области высоких температур индуцирует дальний орбитальный порядок ферромагнитного типа.

#### Список литературы

- [1] J.M. Zuo, J.C.H. Spence, W. Petuskey. Phys. Rev. B **42**, 8451 (1990).
- [2] F.J. Berry, F. Skinner, M.F. Thomas. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 215 (1998).
- [3] M. Iizumi, J. Shrane. Solid State Commun. **17**, 433 (1975).
- [4] J. Yoshida, S. Iida. J. Phys. Soc. Jap. **47**, 1627 (1979).
- [5] J.P. Wright, J.P. Attfield, P.G. Radaelli. Phys. Rev. B **66**, 214 422 (2002).
- [6] J.P. Wright, J.P. Attfield, P.G. Radaelli. Phys. Rev. Lett. **87**, 266 401 (2001).
- [7] D.J. Huang, H.-J. Lin, J. Okamoto, K.S. Chao, H.-T. Jeng, G.Y. Guo, C.-H. Hsu, C.-M. Huang, D.C. Ling, W.B. Wu, C.S. Yang, C.T. Chen. Phys. Rev. Lett. **96**, 096 401 (2006).
- [8] N.F. Mott. Phil. Mag. B **42**, 237 (1980).
- [9] R. Gupta, A.K. Sood, P. Metcalf, J.M. Honig. Phys. Rev. B **65**, 104 430 (2002).
- [10] J.P. Shepherd, J.W. Koenitzer, R. Aragón, C.J. Sandberg, J.M. Honig. Phys. Rev. B **31**, 1107 (1985).
- [11] A. Chainani, T. Yokoya, T. Morimoto, T. Takahashi, S. Todo. Phys. Rev. B **51**, 17 976 (1995).
- [12] Md. Motin Seikh, C. Narayana, P.A. Metcalf, J.M. Honig, A.K. Sood. Phys. Rev. B **71**, 174 106 (2005).
- [13] L. Degiorgi, P. Wachter, D. Ihle. Phys. Rev. B **58**, 9262 (1987).
- [14] G.A. Samara. Phys. Rev. Lett. **21**, 795 (1968).