

Изменение критического индекса намагниченности маггемита в области структурного фазового перехода

© Г.И. Баринов*, С.С. Аплеснин**

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

** Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: makuha_e@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 января 2005 г.)

Проведены измерения зависимости намагниченности тонких пленок маггемита и магнетита от температуры и ориентации пленок. Обнаружены отклонение низкотемпературного поведения намагниченности от закона Блоха и линейное поведение спонтанной намагниченности $M/M_s = 2.2(1 - T/T_c)$ ниже температуры Кюри (T_c), которое объясняется изменением величины спина иона железа в тетраэдрических позициях вследствие локальных деформаций решетки.

PACS: 64.60.Fg, 64.70.Kb, 75.40.Cx

Исследованию окислов железа уделяется интенсивное внимание в связи с возможным применением в качестве записывающих устройств в спинтронике, где они используются в виде тонких пленок или мультислоев. Понижение размерности значительно модифицирует упругие и магнитные свойства этих окислов. Так, в объемном образце маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) при температуре выше 560 К необратимо превращался в гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), имеющий гексагональную кристаллическую структуру. Введение небольшого количества примесей двухвалентных ионов или осаждение на подложку из кристалла окиси магния приводит к резкому увеличению температуры кристаллического перехода до $T = 680\text{--}780$ К и к сохранению кубической фазы вплоть до $T < 680$ К (согласно рентгеноструктурным данным, фотоэлектронным спектрам и измерениям, выполненным на электронном микроскопе [1]). Магнетит образует волну зарядовой плотности в направлении [001] совместно с орбитальным упорядочением в области низких температур [2]. Зарядовая щель между занятыми и свободными узлами ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях составляет 0.14 eV [3].

Изменение размера образца вдоль волны зарядовой плотности может привести к „выталкиванию“ заряда на поверхность и соответственно к изменению электрических и магнитных свойств на поверхности. Это стимулировало исследование магнитных свойств тонких пленок магнетита.

Структуру $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно рассматривать как составленную из трех шпинельных решеток, наложенных друг на друга в направлении оси c . Тетраэдрические и октаэдрические позиции заполнены трехвалентными ионами железа. Замещение трехвалентного иона железа четырехвалентным рутением приводит к образованию дырок на ионах железа и к их селективному замещению по октаэдрам (согласно данным рентгеновского поглощения [4]). Дырки локализованы в окрестности примеси замещения и приводят к скосу магнитного момента иона железа на угол 24° в октаэдрических позициях и на угол 33° в тетраэдрических позициях. При температуре

выше 600 К распределение локального магнитного поля на ионах Fe^{3+} , определенное из мессбауровских спектров, является неоднородным в области 15 nm, и при 700 К наблюдаются линии, характерные для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [4]. Эти эффекты указывают на частичную делокализацию дырок. Качественным подтверждением этому служат большие диэлектрические потери, наблюдаемые в этой области температур в чистом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5].

Отмеченные выше эффекты, возможно, приведут к необычному температурному поведению намагниченности в области температуры Кюри. Цель настоящей работы состояла в определении температурной зависимости спонтанной намагниченности тонких пленок окислов железа.

Необходимые для исследований тонкие монокристаллические слои (толщиной 0.1–1.0 μm) магнетита и маггемита эпитаксиально осаждались на подложки из кристаллов окиси магния (MgO) методом химических транспортных реакций. Подложки в виде тонких пластин скальвались в плоскости (100) из монокристалла кубической сингонии с параметром элементарной ячейки, равным 4.21 Å. Необходимо отметить, что особенностью эпитаксиального осаждения является ориентированный рост кристалла на кристаллической подложке [6], вследствие чего монокристаллические слои магнетита и маггемита растут в плоскости (100). Параметры решетки полученных образцов определялись методом рентгеноструктурного анализа и составили 8.37 Å для магнетита и 8.35 Å для маггемита.

Анизотропные свойства образцов исследовались на магнитометре в горизонтальном магнитном поле напряженностью 1–7 кОе при двух положениях образца: плоскостью горизонтально и плоскостью вертикально. В первом случае обнаружены две оси легкого намагничивания вдоль кристаллографических направлений типа [110] (на рис. 1 кривая 3). Во втором случае намагниченность в магнетите ориентирована в плоскости образца (кривая 1), а в маггемите намагниченность направлена перпендикулярно плоскости образца (кривая 2).

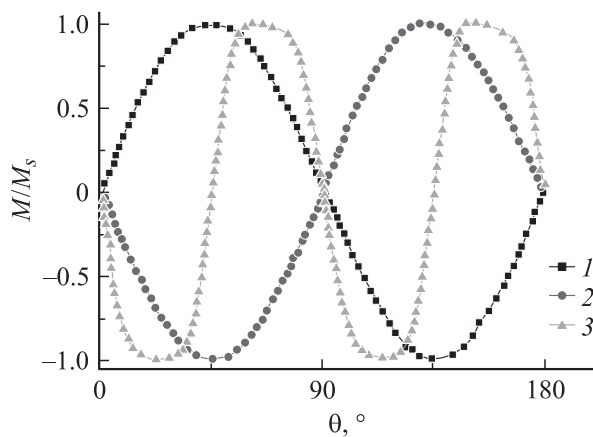


Рис. 1. Ориентационные зависимости намагниченности в плоскости (1) и перпендикулярно плоскости для маггемита (2) и магнетита (3).

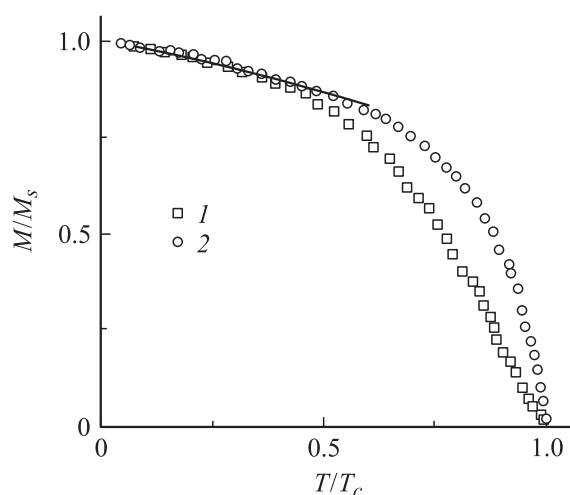


Рис. 2. Зависимость нормированной намагниченности M/M_s маггемита (1) и магнетита (2) от температуры T/T_c . Сплошной линией изображена степенная функция $M/M_s = 1 - 0.3(T/T_c)^{1.2}$.

На рис. 2 приведены зависимости спонтанной намагниченности, нормированной на намагниченность насыщения при комнатной температуре, от температуры, нормированной на температуру Кюри, которая составляет 685 К для маггемита и 860 К для магнетита. Следует отметить, что характер кривых температурной зависимости спонтанной намагниченности и температуры Кюри маггемита оставались неизменными после проведения многократных циклов нагрева-охлаждения. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются степенной зависимостью для магнетита $M/M_s = 1.5\sqrt{\tau}$, $\tau = 1 - T/T_c < 0.1$ и укладываются в область критических значений β , полученных в приближении среднего поля. Для маггемита нормированная намагниченность хорошо описывается линейной зависимостью $M/M_s = 2.2(1 - T/T_c)$ в области температур $600 < T < 685$ К, как видно из рис. 3.

Маггемит имеет ферримагнитную структуру с ферромагнитным упорядочением ионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям; подрешетки связаны между собой антиферромагнитным обменом. Как следует из мессбауровских и структурных данных, наибольшее искажение претерпевает тетраэдрическое окружение ионов железа при переходе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Возможно, к основному терму $\text{Fe}^{3+}(2e_g3t_{2g})$ со спином $S = 5/2$ примешивается терм $(1e_g4t_{2g})$ со спином $S = 3/2$. Разница энергий этих термов сравнима с шириной щели в спектре электронных возбуждений, которая составляет 2.04 eV [5] для кубической структуры. Локальные искажения структуры могут вызвать флуктуации кулоновского потенциала и привести к образованию локализованных состояний на дне верхней хаббардовской t_{2g} зоны. Образование терма $(1e_g4t_{2g})$ способствует также формированию одноосной анизотропии вследствие спин-орбитального взаимодействия. Так, наблюдаемая перпендикулярная кристаллографическая магнитная анизотропия значительно превышает анизотропию формы тонких монокристаллических слоев маггемита. По этой же причине имеет место экспериментально наблюдаемый эффект образования легкой оси намагничивания перпендикулярно плоскости слоя у образцов магнетита в процессе их окисления до маггемита, сопровождающийся тетрагональным искажением кубической решетки магнетита [7]. Исследование ориентационной зависимости остаточной намагниченности от направления внешнего магнитного поля дает критическую величину $H_c = 5.3$ кОе, когда вектор намагниченности лежит в плоскости. Это качественно согласуется с результатами, полученными на наночастицах, где величина коэрцитивного поля возрастает в 1.5 раза по сравнению с объемными образцами [8].

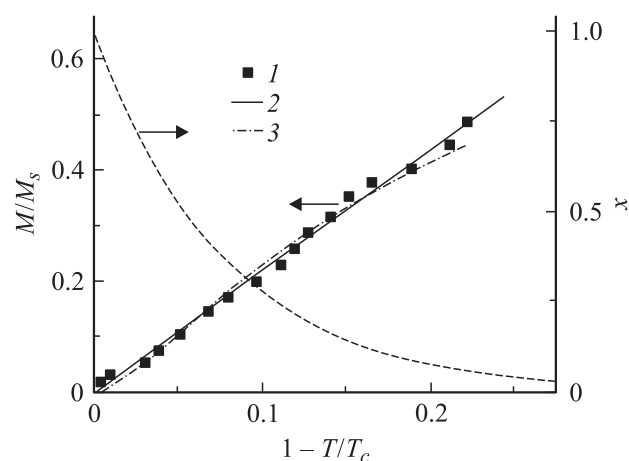


Рис. 3. Зависимость намагниченности маггемита от нормированной температуры $\tau = 1 - T/T_c$ ниже температуры Кюри: эксперимент (1), линейная $M/M_s = 2.2\tau$ (2) и нелинейная $M/M_s = (1 - 0.6x)\sqrt{\tau}$ (3) аппроксимации экспериментальных данных. Зависимость концентрации ионов железа со спином $S = 3/2$ (правая ось ординат).

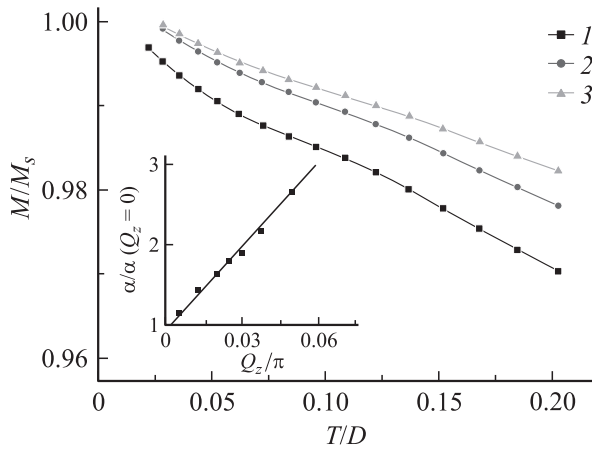


Рис. 4. Вычисленная зависимость намагниченности от температуры, нормированной на константу спиновой жесткости, с обрезанием длинноволновых магнонов $Q_z/\pi = 0.007$ (1), 0.02 (2), 0.038 (3). На вставке линейная зависимость $\alpha/\alpha(Q_z = 0) = 1 + 35Q_z/\pi$ показателя степени в степенной зависимости $M/M_s = 1 - A(T/D)^\alpha$, D — константа спиновой жесткости.

Появление одноосной анизотропии приведет к изменению низкотемпературного поведения намагниченности. Аппроксимация экспериментальных результатов степенной функцией $1 - M/M_s = A(T/T_c)^\alpha$, изображенной на рис. 2 сплошной линией, дает степень $\alpha = 1.2$, отличную от закона Блоха, для всех тонких пленок магнетита и маггемита. Эти изменения могут быть вызваны обрезанием длинноволновых спиновых возбуждений с уменьшением толщины пленки. Среднее число магнонов, вычисленное с обрезанием длинноволнового импульса по оси z ($Q_z \neq 0$) в области низких температур $k_B T \ll D$ (D — константа спиновой жесткости) по формуле

$$n = \int_0^\pi dk_x \int_0^\pi dk_y \int_{Q_z}^\pi dk_z \frac{1}{e^{D(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/k_B T} - 1},$$

уменьшается с увеличением импульса Q_z . Вычисленные температурные зависимости $M/M_s(T)$ изображены на рис. 4. Аппроксимация степенной зависимостью приводит к линейному росту показателя степени $\alpha/\alpha(Q_z = 0) \approx 1 + 35Q_z/\pi$ (вставка на рис. 4). В наших пленках толщина варьируется в пределах $120a < L < 1000a$ (a — постоянная решетки), и волновой вектор изменяется соответственно в области $0.002 < Q_z/\pi < 0.017$, что должно привести к существенному увеличению показателя степени. Однако эксперимент дает уменьшение показателя степени. Возможно, это связано с изменением электронной структуры на поверхности пленок, в результате чего может появиться негейзенберговский обмен.

Модель с изменением спина иона железа в тетраэдрических позициях хорошо объясняет линейную зависимость $M/M_s(T)$ в маггемите от нормированной температуры ниже температуры Кюри. Так, спонтанный

момент маггемита со структурой шпинели, содержащей ионы Fe^{3+} со спином $S = 5/2$ в октаэдрических позициях с весом $y_B = 1/4$ и в тетраэдрических позициях с весом $y_A = 3/4$, равен $M_s(x) = y_A[5/2(1-x) + x3/2] - y_B5/2$, где x — концентрация ионов железа со спинами $S = 3/2$, расположенных в тетраэдрических позициях (функция температуры). Используем выражение для температурной зависимости намагниченности, полученное из разложения свободной энергии в ряд по параметру порядка: $M/M_s(x=0) = (1 - 0.6x)(1 - T/T_c)^{0.5}$, где $M_s(x=0) = 2.5\mu_B$. Наилучшее согласие с экспериментальными результатами (рис. 3) из трех используемых функций — степенной, логарифмической и экспоненциальной — дает функция $x(\tau) = \exp(-13\tau)$, изображенная на рис. 3 штриховой линией.

Итак, линейным температурное поведение намагниченности маггемита ниже температуры Кюри хорошо объясняется в рамках модели с изменением спина на ионах железа в тетраэдрических позициях вследствие сильных локальных деформационных искажений, которые при $T > T_c$ приводят к изменению кристаллической структуры. Низкотемпературное поведение намагниченности пленок окислов железа отличается от закона Блоха и не описывается моделью обрезания длинноволновых магнонных возбуждений вследствие размерных эффектов.

Список литературы

- [1] M. Aronniemi, J. Lahtinen, P. Hamtojarvi. Surface and Interface Analysis **36**, 8, 1004 (2003).
- [2] I. Leonov, A.N. Yaresko, V.N. Antonov and et. al. Phys. Rev. Lett. **93**, 14, 146 404 (2004).
- [3] S.K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura. Phys. Rev. B **58**, 7, 3717 (1998).
- [4] O. Helgason, J.M. Greneche, F.J. Berry, F. Mosselmans. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 17, 2907 (2003).
- [5] Y. Suzuki. Ann. Rev. **31**, 265 (2001).
- [6] К. Гудман. Рост кристаллов. Мир, М. (1977). Т. 1. С. 12.
- [7] Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн. Энергия, М. (1968). С. 145.
- [8] X. Batlle, A. Labarta. J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 17, R15 (2002).