

УДК 537.312:538.245

И.И. Макоед

КОРРЕЛЯЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНЕТИТА

Экспериментально изучены температурные зависимости электрических и магнитных свойств моно- и поликристаллических минералов магнетита. На основании анализа полученных данных установлены корреляции электропроводности, диэлектрической проницаемости и магнитных свойств образцов.

Материалы, называемые мультиферроиками, привлекают к себе интерес благодаря наличию в них магнитоэлектрического эффекта, суть которого заключается во взаимном влиянии магнитного (электрического) поля на поляризацию (намагниченность) материала [1]. Исследование веществ, проявляющих свойства мультиферроиков и сильную взаимосвязь между магнитной, электронной и упругой подсистемами, представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Мультиферроики являются перспективными материалами для создания элементной базы современной микроэлектроники и спинтроники, где используются преимущества как энергонезависимой магнитной памяти, так и быстродействующих электрических систем обработки информации. К числу веществ с выраженными корреляциями магнитных и электрических свойств можно отнести магнетит (Fe_3O_4) [2; 3]. Магнетит представляет собой оксид железа Fe_3O_4 и принадлежит к большому классу магнитоупорядоченных ионных кристаллов со структурой шпинели типа AB_2O_4 , где А, В – катионы металлов, О – анион кислорода. Катионное распределение в шпинелях влияет на условия возникновения и существования косвенных (через анионы кислорода) обменных взаимодействий, которые определяют тип и интенсивность магнитных и зарядовых упорядоченных состояний. Интерес к магнетиту вызван наличием в нем сосуществования упорядоченных ферримагнитной [3] и сегнетоэлектрической [4] фаз.

На основании известных данных есть основания полагать, что именно $3d^6$ электроны атома железа благодаря сильному корреляционному взаимодействию в значительной степени оказывают влияние на формирование уникальных физических особенностей магнетита. Одной из них является наличие фазового перехода «металл–диэлектрик», который называют переходом Мотта–Хаббарда [5]. В последнее время появился ряд работ, в которых были теоретически исследованы зонная структура и магнитоэлектрические взаимодействия в магнетите [6; 7]. Активно исследуются физические эффекты в наноразмерных тонкопленочных структурах на основе Fe_3O_4 [8]. В то же время окончательно не выяснены условия возникновения и сосуществования спинзарядовых состояний в данном соединении, и актуальны их исследования как в минералах, так и в искусственно синтезированных изоструктурных образцах.

Целью работы является определение взаимосвязи особенностей фазовых переходов и обнаружение корреляций магнитных и электрических свойств в моно- и поликристаллических образцах магнетита.

Трудностью изучения минералов магнетита является то, что в зависимости от температуры и парциального давления в окружающей среде в них происходят различные физико-химические изменения, связанные с изменением валентных состояний катионов, с нарушением стехиометрии соединения по кислороду и с появлением дефек-

тов, которые оказывают влияние на его электрические и магнитные свойства. Анализ химического состава образцов проводили на основании результатов сканирующей электронной спектроскопии (SEM, Hitachi S-3000N). Элементный анализ составов изучали методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX). Типы и параметры кристаллических решеток определяли на основании дифрактограмм, измеренных при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН 3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) излучения. Полученные результаты подтверждают химическую и фазовую чистоту образцов и соответствие их составов заданным. В работе были экспериментально исследованы поли- и монокристаллические образцы минералов магнетита, а также искусственно синтезированный по керамической технологии поликристаллический образец $\text{Fe}_{1.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$. На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов поликристаллического магнетита. Полученные данные подтверждают фазовую чистоту исследуемого образца.

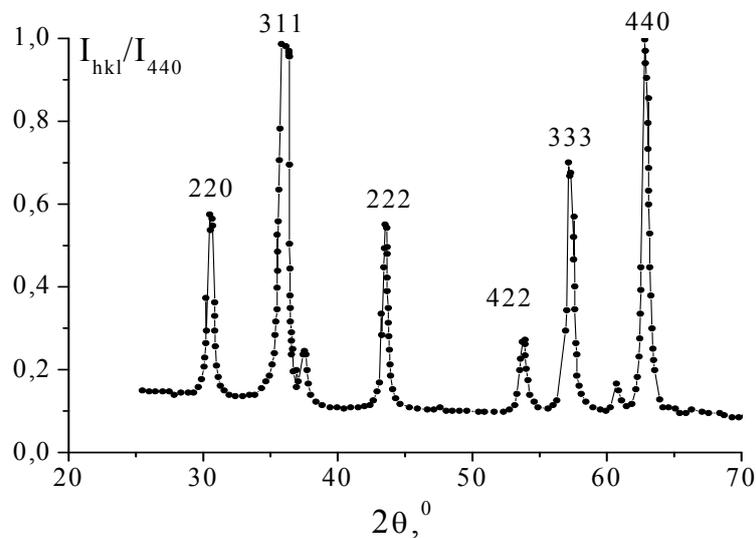


Рисунок 1 – Дифрактограмма поликристаллического Fe_3O_4

На рисунке 2 приведено изображение поверхности монокристаллического образца. Результаты количественного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного (EDX) анализа состава монокристалла представлены в таблице 1. Полученные результаты подтверждают высокое качество исследуемого монокристалла. Малые количества углерода и кремния – следствие полировки образца.

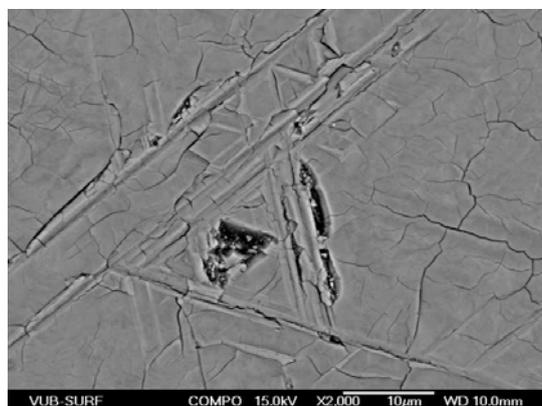


Рисунок 2 – Топография поверхности монокристалла Fe_3O_4

Таблица 1 – Данные EDX анализа химического состава монокристалла Fe₃O₄

Элемент	Массовые %	Весовые %
O K	43.97	70.30
Fe K	53.25	24.39
Si K	0.18	0.16
C K	2.40	5.12
La L	0.20	0.04
Сумма	100	100

Температурные исследования диэлектрических характеристик при $T > 300$ К выполнены в измерительной ячейке с латунными электродами, находящейся внутри нагревательной печи. Измерения проводили на ВМ – 560 при медленном (1 К/мин) охлаждении на частоте 1 кГц. Температуру образца контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары с точностью $\pm 0,5$ К. Термопара градуирована по реперным точкам кипения азота, воды, плавления льда и испарения углекислоты.

Для измерений при $T < 273$ К использовали кварцевый стакан с герметичной пробкой, в который помещали ячейку. Понижение температуры до 77 К достигали плавным погружением стакана в сосуд с жидким азотом. Энергию активации E_ϵ релаксационной составляющей диэлектрической поляризации, отвечающую участку экспоненциального роста ϵ' , определяли по наклону прямой $\lg(\Delta\epsilon) = f(1/T)$:

$$E_\epsilon = \frac{\lg(\Delta\epsilon_2) - \lg(\Delta\epsilon_1)}{\frac{1}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \lg e \quad (1)$$

Величина $\Delta\epsilon_i$ – разность между измеренной диэлектрической проницаемостью и ее температурно-независимой частью, экстраполированной на область высоких температур. Величину энергий активации проводимости E_σ ($\sigma = 1/\rho$, где ρ – величина удельного сопротивления) определяли по соотношению

$$E_\sigma = \frac{d \lg \sigma}{d \left(\frac{10^3}{T} \right)}. \quad (2)$$

На рисунке 3 приведены результаты экспериментального исследования действительной компоненты диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления поликристаллического магнетита. Величина ϵ' в области низких температур достигает 10^4 единиц.

Повышение температуры приводит при достижении определенных значений величин T к близкому к экспоненциальному росту величины ϵ' . Как видно на рисунке 3, имеют место выраженные корреляции в поведении температурных зависимостей величин ϵ' и ρ образцов. А именно – с уменьшением ρ увеличивается ϵ' и наоборот.

На данных зависимостях можно выделить два участка (100–120 К) и (250–300 К) термически активируемого роста величины диэлектрической проницаемости. Первый наблюдается в области перехода Вервея [9].

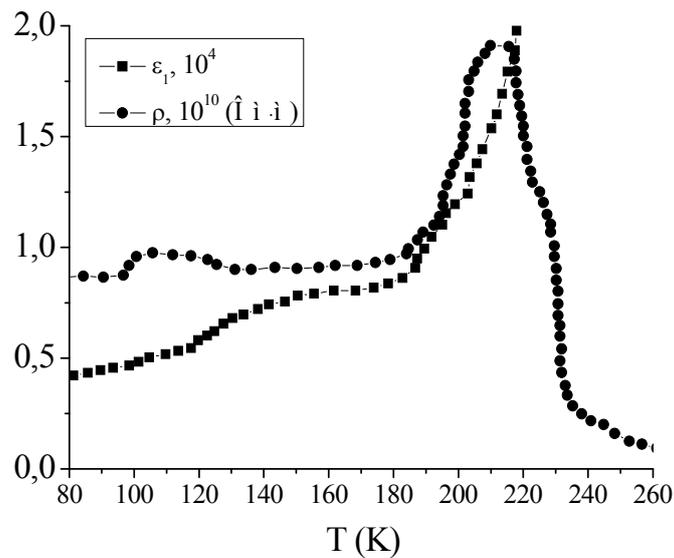


Рисунок 3 – Температурные зависимости действительной составляющей диэлектрической проницаемости и величины удельного электрического сопротивления поликристаллического Fe_3O_4

Это указывает на возможную роль в формировании диэлектрического отклика механизма перескоков электронов, происходящих между неэквивалентными ионами железа, занимающими одинаковые кристаллографические положения. В пользу данного предположения свидетельствует близость значений энергий активации $E_\epsilon \approx E_\sigma = E_\rho$, характеризующих участки экспоненциального изменения ϵ' и ρ .

При низких температурах большее количество связанных носителей заряда не может участвовать в поляризации образца, ориентируясь по отношению к направлению приложенного поля, поэтому они обеспечивают малый вклад в поляризацию и диэлектрическую проницаемость. С ростом температуры носители заряда получают достаточно тепловой энергии возбуждения для того, чтобы иметь возможность участвовать в электронной поляризации, что вызывает экспоненциальный рост ϵ' . При дальнейшем повышении температуры наступает момент, когда хаотические тепловые колебания ионов препятствуют установлению полярного состояния и диэлектрическая проницаемость, достигнув максимального значения, начинает убывать при одновременном уменьшении величины удельного сопротивления.

Как показывают результаты измерений, выполненных на синтезированном поликристаллическом образце $\text{Fe}_{1.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$, подобное поведение обнаруживает удельное сопротивление катион замещенного материала (рисунок 4). Полученные данные указывают на возможность целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами при замещении части катионов Fe^{3+} в исходном магнетите изовалентными катионами переходных элементов, а также катионами редкоземельных элементов [10]. При этом возможно варьировать как абсолютные величины электрофизических характеристик, так и температурные, а в общем случае – и частотные диапазоны их существенного относительного изменения.

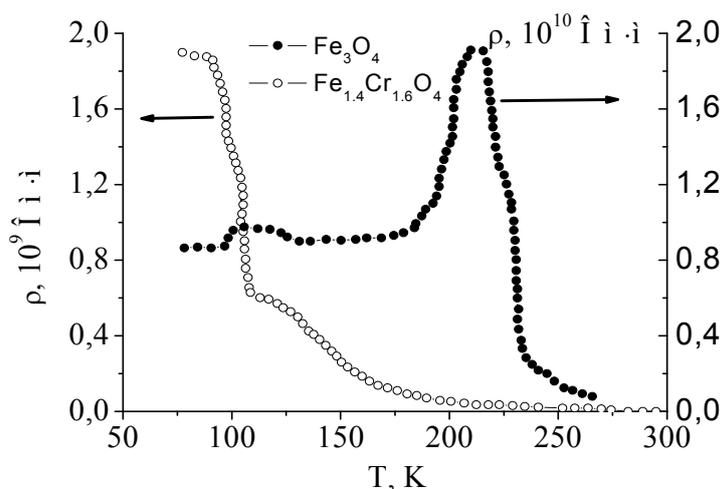


Рисунок 4 – Температурные зависимости величин удельного электрического сопротивления поликристаллических образцов Fe_3O_4 и $\text{Fe}_{1,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$.

С целью исследования в Fe_3O_4 ферримагнитного порядка и изучения возможного его влияния на диэлектрические и проводящие свойства проведены измерения температурного хода магнитной восприимчивости образцов. Измерения проводили в режиме остывания. Результаты исследований представлены на рисунке 5.

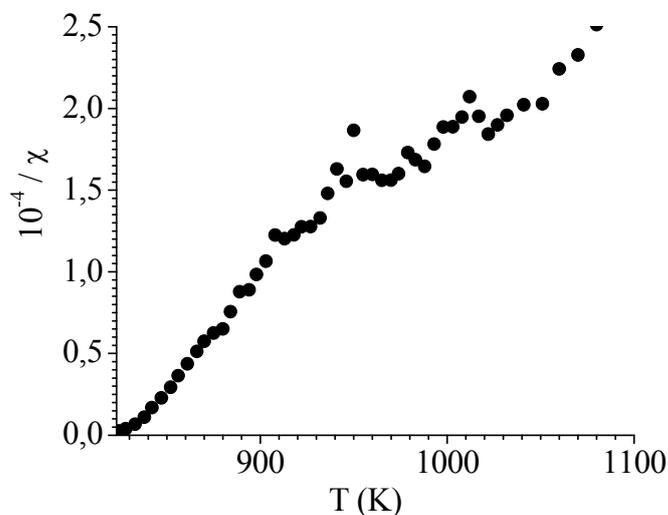


Рисунок 5 – Температурная зависимость величины обратной температурной зависимости магнитной восприимчивости монокристалла Fe_3O_4

Кривая имеет вид, характерный ферримагнетикам. Из графиков температурных зависимостей величин удельных намагниченностей поли и монокристаллических образцов, изображенных на рисунке 6, видно, что магнетит обладает высокой температурой Кюри (~ 850 K), что свидетельствует о том, что в нём А-В-межподрешёточное обменное взаимодействие велико по сравнению с внутри подрешёточными А-А и В-В взаимодействиями, а это является условием существования ферримагнитной структуры.

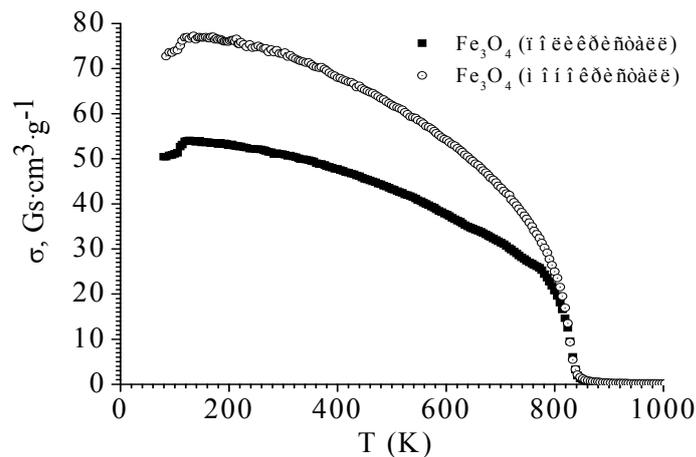


Рисунок 6 – Температурные зависимости величин удельных намагниченностей образцов Fe_3O_4

Возможность сосуществования в магнетите спонтанной намагниченности и спонтанной электрической поляризации не находится в противоречии с общими критериями возникновения ферромагнетизма и сегнетоэлектричества. Магнитное упорядочение в таких веществах возникает в результате обменного взаимодействия, а зарядовое – в результате смещения катионов. Зарядовое и магнитное взаимодействие не могут быть совершенно независимыми. Между ними существует достаточно сильная взаимосвязь. Данные, полученные на поли- и монокристаллах, отличаются абсолютными величинами, главным образом, в области низких температур и практически совпадают в высокотемпературном пределе. При этом в области перехода Вервея обе кривые обнаруживают качественное сходство и отражают выраженные корреляции электрических и магнитных характеристик

На основании анализа температурных зависимостей выявлены участки существенного изменения абсолютных величин действительных компонент комплексной диэлектрической проницаемости и удельных намагниченностей образцов Fe_3O_4 корреляции электрических и магнитных свойств. Величина ϵ' в поликристаллических образцах магнетита в низкочастотном пределе достигает 10^4 единиц. Корреляция температурной зависимости низкочастотной ϵ' магнетита с поведением $\rho(T)$ указывает на наличие связи релаксационных механизмов диэлектрической поляризации с миграцией носителей заряда в решетке и перескоками электронов, проходящими между разновалентными ионами железа, занимающими неэквивалентные кристаллографические положения структуре шпинели. Изменения зарядового состояния образцов в области перехода Вервея приводит к изменению интенсивности, а возможно, и типа магнитных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott // Nature. – 2006. – Vol. 442 (17). – P. 759–765.
2. Изюмов, Ю.А. Материалы с сильными электронными корреляциями / Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев // УФН. – 2008. – Т. 78. – № 1. – С. 25–60.
3. Ziese, M. Magnetite (Fe_3O_4): a new variant of relaxor multiferroic / M. Ziese, P.D. Esquinazi, D. Pantel et al // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – Vol. 24. – P. 086007–086015.

4. Yu-Qiang, W. The Evidence for Ferroelectricity on Magnetite Ceramics below the Verwey Transition / W. Yu-Qiang, W. Hong-Ying, Z. Jie et al // Chinese Phys. Lett. – 2011. – Vol. 28. – P. 127701–086015.
5. Мотт, Н.Ф. Переходы металл–изолятор / Н.Ф. Мотт // М. : Наука, 1979. – 342 с.
6. Yamauchi, K. Ferroelectricity in multiferroic magnetite Fe_3O_4 driven by noncentrosymmetric $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ charge-ordering: first-principles study / K. Yamauchi, T. Fukushima, and S. Picozzi // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 21, № 79. – P. 212404–212408.
7. Piekarz, P. Origin of the Verwey transition in magnetite: Group theory, electronic structure, and lattice dynamics study // P. Piekarz, K. Parlinski, and A. M. Oles. / Phys. Rev. – 2007. – Vol. B 76, № 16. – P. 165124.
8. Alexe, M. Ferroelectric switching in multiferroic magnetite (Fe_3O_4) thin films Advanced Materials / M. Alexe, M. Ziese, D. Hesse et al. // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21, № 44. – P. 4452–4455.
9. Verwey, E. J. W. Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperature // Nature. – 1939. – Vol. 144. – P. 327–328.
10. Cvejic, Z. Influence of heavy rare earth ions substitution on microstructure and magnetism of nanocrystalline magnetite / Z. Cvejic, B. Antic, A. Kremenovic // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 472. – P. 571–575.

1.1. Maked Correlation of Dielectric and Magnetic Properties of Magnetite

The temperature dependence of the electric and magnetic properties of mono- and polycrystalline magnetite minerals was studied experimentally. Based on the analysis of the received data the correlations of conductivity, permittivity and magnetic properties of samples were set.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 05.11.2014