

УДК 537.622.6

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НАНОПРОВОЛОК МАГНЕТИТА $\text{Fe}_3\text{O}_4$

© 2019 г. А. И. Дмитриев<sup>1,2,\*</sup>, С. И. Алексеев<sup>3</sup>, С. А. Костюченко<sup>4</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
Россия, 142432 Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1<sup>2</sup>Российский университет транспорта, Россия, 127994 Москва, ул. Образцова, 9, стр. 9<sup>3</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Россия, 117997 Москва, Стремянный пер., 36<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

\*e-mail: aid@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.10.2018 г.

После доработки 11.12.2018 г.

Принята к публикации 27.12.2018 г.

В массиве упорядоченных нанопроволок магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , выращенных внутри пор мембраны анодированного оксида алюминия, разделены вклады изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и ферримагнитной подсистемы в общую намагниченность. Определено поле магнитной анизотропии нанопроволок, значение которого на порядок меньше ожидаемого значения анизотропии формы. Уменьшение магнитной анизотропии в нанопроволоках может объясняться диполь-дипольным взаимодействием между отдельными нанопроволоками в массиве. В спектрах электронного спинового резонанса нанопроволок идентифицирована инвертированная линия на фазе линии, отвечающая микроволновому магнетосопротивлению. Обнаружено подавление перехода Вервея в нанопроволоках магнетита, связанное с нарушением стехиометрии и ограничением размерности.

**Ключевые слова:** нанопроволоки магнетита, магнитная анизотропия, диполь-дипольное взаимодействие, электронный спиновый резонанс, микроволновое магнетосопротивление

DOI: 10.1134/S0002337X19060034

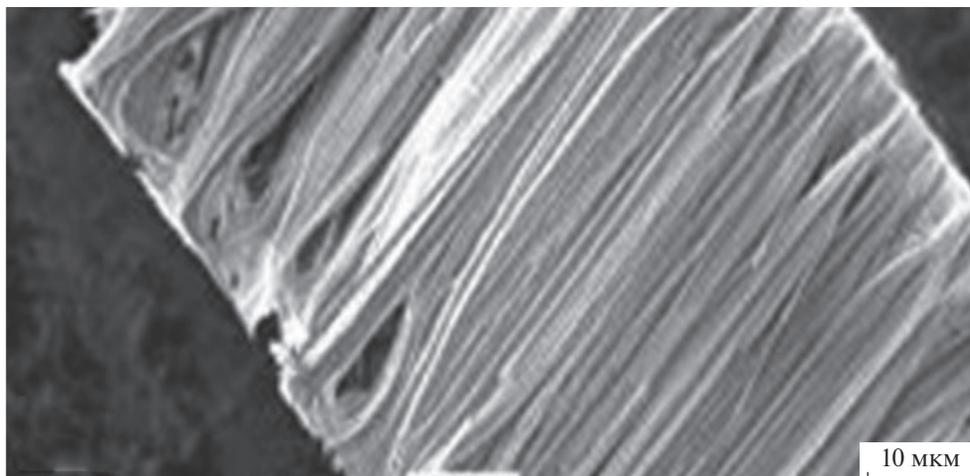
### ВВЕДЕНИЕ

Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеет кубическую структуру типа обратной шпинели с симметрией  $Fd\bar{3}m$ . Магнитные катионы  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ,  $S = 2$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ,  $S = 5/2$ ) расположены в кристаллической решетке следующим образом: восемь ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических узлах (А-позиции) и по восемь хаотически распределенных ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических узлах (В-позиции). Катионы А- и В-типов образуют две магнитные подрешетки. Конкуренция отрицательного межподрешеточного суперобменного взаимодействия и положительного внутримолекулярного двойного обменного взаимодействия приводит к формированию ферримагнитной структуры с магнитным моментом  $4 \mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора) на формульную единицу [1]. Высокая температура Кюри  $T_C \sim 850$  К, а также высокая спиновая поляризация электронов, участвующих в прыжковой проводимости, определяют практическое значение магнетита для спинтроники. Фундаментальный интерес обусловлен тем, что не все существующие особенности низкотемпературного поведе-

ния магнетита находят объяснение в рамках известной модели Вервея. Это объясняется влиянием отрицательного обменного взаимодействия на  $3d$ -электроны, участвующие в прыжковой проводимости.

Ранее было показано, что при переходе от массивных к наноразмерным кристаллам в магнетите происходит изменение магнитных и электронно-транспортных свойств [2, 3]. Причина этого остается непонятной, так как множество факторов могут вызывать эти изменения: модификация зонной структуры, структурный беспорядок, поверхностные дефекты и пр.

Цель работы заключалась в разделении вкладов различных магнитных подсистем в общую намагниченность нанопроволок; а также создании экспериментальных условий для исследования и анализа магнитных и электронно-транспортных свойств магнетита в мезоскопическом состоянии, в котором диаметр нанопроволок сравним или меньше характерных масштабов магнитных и электронных процессов: длины фазовой когерентности носителей заряда, корреляционной магнитной длины.



**Рис. 1.** Изображение упорядоченного массива нанопроволок магнетита в мембране АОА, полученное на просвечивающем электронном микроскопе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопроволоки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  диаметром  $D = 100$  нм со средним расстоянием между ними  $S = 200$  нм (рис. 1) были выращены внутри пор мембраны анодированного оксида алюминия (АОА) в результате распада додекакарбонила железа в сверхкритическом состоянии  $\text{CO}_2$  [4]. Синтез протекал в течение 30 мин при температуре 673 К и давлении 37.5 МПа. Структурные и химические характеристики нанопроволок определяли с помощью электронной просвечивающей микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и др. Совокупность перечисленных методов позволила установить, что нанопроволоки состоят из поликристаллического магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , другие оксиды железа отсутствуют в образце [4].

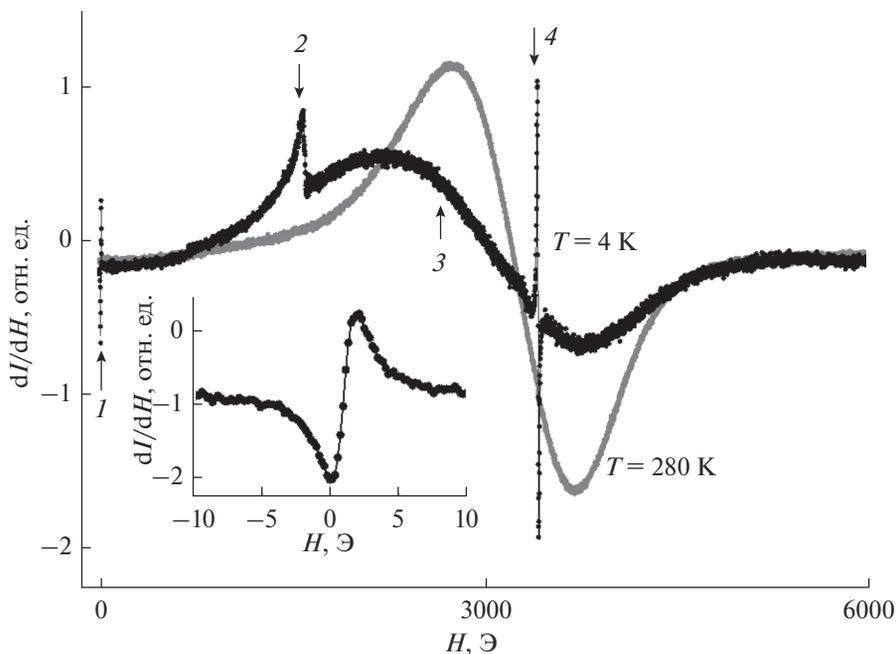
Измерения намагниченности выполнены с помощью СКВИД-магнитометра MPMS 5XL, Quantum Design. Магнитное поле было приложено вдоль оси нанопроволок, а полученные значения магнитного момента  $M$  образца были скорректированы с учетом диамагнитного момента мембраны. Спектры электронного спинового резонанса в виде зависимости первой производной микроволнового поглощения  $dI/dH$  получены с помощью спектрометра Bruker EMX в  $X$ -диапазоне частоты сверхвысокочастотного (СВЧ) поля  $\nu = 9.589$  ГГц при частоте модуляции 100 кГц.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр электронного спинового резонанса нанопроволок при  $T = 4$  К состоит из четырех линий 1–4 (рис. 2). При повышении температуры интенсивность линий убывает и при  $T > 15$  К инвертированная по фазе линия 1 вблизи нулевого маг-

нитного поля перестает наблюдаться в спектре. Небольшое отклонение максимума этой линии от нулевого значения магнитного поля может быть вызвано остаточным магнитным полем электромагнита в спектрометре. Линии 2 и 4 перестают наблюдаться при  $T > 90$  К и  $T > 240$  К соответственно. При комнатной температуре спектр состоит из одной широкой линии 3. Линии 3 и 4 анизотропные, в то время как линии 1 и 2 изотропные.

Инвертированные линии вблизи нулевого магнитного поля, подобные линии 1, наблюдались ранее в спектрах электронного спинового резонанса самых различных систем. Они могут быть обусловлены резонансом синглетных состояний некрамерсовых Ян-Теллеровских ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [5]. Ее происхождение также может быть связано с нерезонансными электрическими потерями в образце, зависящими от магнитного поля, т.е. с магнетосопротивлением образца [6]. Форма этой линии, ее изотропность, отсутствие гистерезиса поглощения и другие признаки свидетельствуют о том, что ее возникновение не связано с возбуждением магнитного резонанса. Поглощение микроволновой мощности в спектрометре зависит от добротности резонатора с образцом, которая в свою очередь зависит от сопротивления образца в магнитном поле. При наличии магнетосопротивления развертка магнитного поля в спектрометре приводит к появлению в спектре нерезонансной линии. Фаза этой линии зависит от знака магнетосопротивления. В наших экспериментах (рис. 2) фаза соответствует отрицательному магнетосопротивлению. Ранее в кристаллах магнетита при низких температурах в режиме постоянного тока наблюдалось отрицательное магнетосопротивление [1]. Однако закономерности магнетосопротивления в режиме постоянного тока обычно отлича-



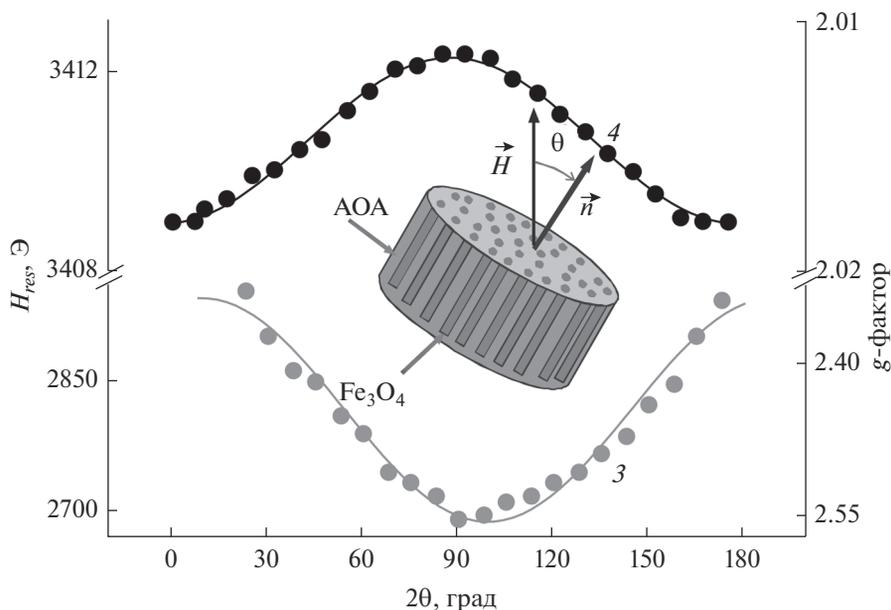
**Рис. 2.** Спектры электронного спинового резонанса в нанопроволоках при  $T = 4$  и  $280$  К (постоянное магнитное поле спектрометра направлено вдоль нанопроволок; цифрами пронумерованы линии в спектре); на вставке показана инвертированная линия  $1$  вблизи нулевого магнитного поля.

ются от особенностей микроволнового магнетосопротивления. Магнетосопротивление магнетита описывают в рамках модели, согласно которой наложение внешнего магнитного поля приводит к уменьшению степени перекрытия  $t_{2g}$ -орбиталей в парах катион-катион [1]. Это в свою очередь приводит к частичной делокализации электронов и, следовательно, к отрицательному магнетосопротивлению, которое описывается интерференционным механизмом для прыжковой проводимости [1]. Модель прыжковой проводимости в настоящее время применяется для сильнолегированных неупорядоченных полупроводников с локализованными состояниями носителей заряда. Магнетит можно причислить к неупорядоченным системам, так как ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  хаотически распределены по В-позициям. В магнетите обменное взаимодействие является дополнительной причиной возникновения локализованных состояний.

Линии  $2$  и  $4$  с  $g$ -факторами  $g \approx 4.3$  и  $g \approx 2.0$  соответственно наблюдались ранее в различных железосодержащих системах и были отнесены к отдельным ионам железа  $\text{Fe}^{3+}$  [7, 8]. Изотропная линия  $2$  может отвечать переходам  $M_s = +1/2 \leftrightarrow M_s = -1/2$  в отдельных ионах  $\text{Fe}^{3+}$  в сильном кристаллическом поле ромбической симметрии с широким разбросом параметров. Для описания наблюдаемых переходов ранее был предложен феноменологический спин-гамильтониан  $\hat{H} = g\mu_B HS + D[S_z^2 - 1/3S(S + 1)] + E[S_x^2 - S_y^2]$ , где  $g\mu_B HS$  – член, учитываю-

щий зеемановское взаимодействие;  $D, E$  – параметры, описывающие влияние аксиальной и ромбической составляющих кристаллического поля [9]. В рамках такого подхода изотропный сигнал с  $g = 30/7$  ( $g = 4.28$ ) соответствует значению  $D/E = 1/3$ . Анизотропная линия  $4$  может отвечать переходам  $M_s = -1/2 \leftrightarrow M_s = +1/2$  в ионах  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в координации, близкой к октаэдрической.

Из аппроксимации ориентационной зависимости  $g$ -фактора линии  $4$  (рис. 3) стандартной формулой для аксиальной симметрии кристаллического поля  $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta$  были определены компоненты  $g_{\parallel} = 2.018$  и  $g_{\perp} = 2.011$ . Сумма интегральных интенсивностей линий  $2$  и  $4$ , полученная двойным интегрированием спектров электронного спинового резонанса, пропорциональна вкладом ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитную восприимчивость  $\chi$ . Из рис. 4а следует, что зависимости  $\chi(T)$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  подчиняются закону Кюри. Температурная зависимость интегральной интенсивности линии  $3$  (рис. 4а) отличается от соответствующих зависимостей для линий  $2$  и  $4$ . Это может означать, что линия  $3$  отвечает другой магнитной подсистеме. Подсчет количества спинов, отвечающих линии  $3$ , путем вычисления площади под кривой (второго интеграла) и сравнение с этой же величиной для калибровочного образца  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  показали, что число спинов ионов железа на два порядка превышает расчетное значение, полученное в предпо-



**Рис. 3.** Ориентационные зависимости  $g$ -факторов линий 3 и 4 при 15 К и их аппроксимации соответствующими выражениями (см. текст); на вставке изображена схема вращения мембраны АОА с нанопроволоками в резонаторе спектрометра.

ложении о том, что спины ионов железа не взаимодействуют. Этот факт указывает на то, что широкая линия 3 отвечает ферромагнитному резонансу. На рис. 3 показана аппроксимация ориентационной зависимости эффективного  $g$ -фактора  $g = hv/\mu_B H_{res}$  линии 3 выражением  $(hv/\mu_B g)^2 = [H_{res} \cos(\theta - \theta_a) + H_a \cos^2(\theta)][H_{res} \cos(\theta - \theta_a) + H_a \cos(2\theta)]$ , учитывающим поле анизотропии  $H_a$ , его направление по отношению к оси нанопроволоки  $\theta_a$ , а также величину  $g$ -фактора, принятую нами равной 2 [10]. В результате аппроксимации получено значение поля анизотропии  $H_a = 175$  Э при 15 К и определен угол  $\theta_a = 0$ , показывающий, что ось легкого намагничивания направлена вдоль оси нанопроволоки. Из равенства  $H_a = 2K/M_s$  [39] (здесь  $M_s = 400$  ед. СГСМ/см<sup>3</sup> – намагниченность насыщения [4]) можно оценить константу анизотропии  $K = 3.9 \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>. Ниже мы определим поле магнитной анизотропии из статических данных, полученных на СКВИД-магнетометре, и сравним его со значением, определенным из высокочастотных экспериментов.

На рис. 4б представлены температурные зависимости намагниченности нанопроволок. Температурная зависимость магнитного момента нанопроволок свидетельствует о суперпозиции двух подсистем: ферромагнитная подсистема с суперпарамагнитным переходом вблизи температуры блокировки  $T_b \approx 200$  К и парамагнитная подсистема изолированных ионов  $Fe^{3+}$ , вклад которой становится существенным при  $T < 25$  К.

Обсудим температурные зависимости ферромагнитной подсистемы при  $T > 25$  К, когда парамагнитным вкладом можно пренебречь. При охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) ниже температуры блокировки  $T_b \approx 200$  К магнитные моменты нанопроволок направлены вдоль осей легкого намагничивания как по полю, так и против него. Из-за магнитной анизотропии включение магнитного поля не может переориентировать магнитные моменты, направленные против поля. В результате суммарный магнитный момент нанопроволок близок к нулю при  $T \approx 25$  К. При повышении температуры ( $T > 25$  К) высота потенциального барьера уменьшается, а частота термических флуктуаций, ориентирующих магнитный момент, увеличивается. В результате возникает возможность ориентировать магнитные моменты нанопроволок магнитным полем. При этом суммарная намагниченность массива нанопроволок растет (рис. 4б). При охлаждении в магнитном поле 10 кЭ (FC) при  $T > 200$  К последнее ориентирует магнитный момент нанопроволок по полю, и в интервале  $25 < T < 200$  К магнитный момент остается постоянным (рис. 4б).

Для определения магнитной анизотропии нанопроволок мы аппроксимировали полуаналитическую моделью [11] температурные зависимости магнитного момента при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле 10 кЭ (FC) (рис. 4б). Температурные зависимости маг-

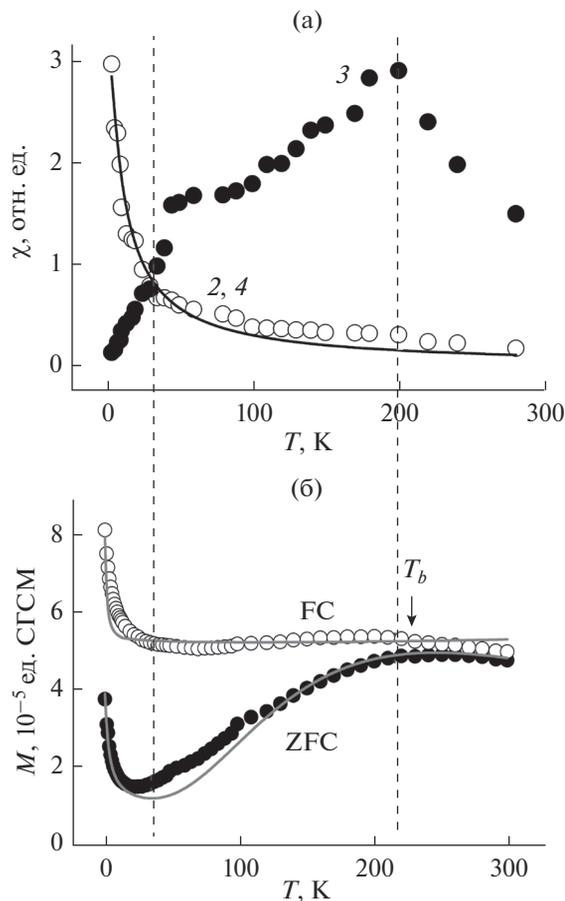
нитных моментов  $M_{ZFC}$  и  $M_{FC}$  удовлетворительно аппроксимированы (рис. 4б) выражениями [11]:

$$M_{ZFC}(T) = N \int_0^\infty \frac{M_s^2 H}{3KV} \left[ e^{-v(T)\delta t(T)} + \frac{KV}{k_B T} \times \right. \\ \left. \times (1 - e^{-v(T)\delta t(T)}) \right] f(D) dD + \frac{C}{T},$$

$$M_{FC}(T) = N \int_0^\infty \left( \frac{M_s^2 H}{3KV} e^{-v(T)\delta t(T)} + \right. \\ \left. + \frac{M_s^2 H}{3k_B T} (1 - e^{-v(T)\delta t(T)}) f(D) \right) dD + \frac{C}{T}.$$

Здесь  $N$  – число нанопроволок в мембране ААО;  $v(T)$  – частота термических флуктуаций магнитного момента нанопроволоки;  $\delta t$  – скорость изменения температуры;  $M_s$  – магнитный момент нанопроволок в насыщении;  $H$  – напряженность магнитного поля;  $K$  – константа магнитной анизотропии;  $V$  – объем нанопроволоки;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $f(D)$  – функция логнормального распределения нанопроволок по диаметру  $D$ ;  $C/T$  – слагаемое, учитывающее парамагнитный вклад изолированных ионов  $Fe^{3+}$ , описываемый законом Кюри. С помощью аппроксимации была определена константа анизотропии  $K = 1.2 \times 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>, что по порядку величины согласуется со значением, полученным из данных по ферримагнитному резонансу.

Обсудим тип и величину магнитной анизотропии нанопроволок магнетита. Основной вклад в магнитную анизотропию нанопроволок вносит анизотропия формы. Ее величину можно оценить по формуле  $H_a = 2\pi M_s$ . Оценка для анизотропии формы дает значение 2.5 кЭ, что заметно выше величины, экспериментально определенной выше. Возможным объяснением понижения магнитной анизотропии в нанопроволоках является диполь-дипольное взаимодействие между отдельными нанопроволоками в мембране. Так, в [10] из простых магнитостатических соображений было установлено, что величина диполь-дипольного взаимодействия между отдельными нанопроволоками в мембране определяется фактором формы и заполнения  $f = \pi D^2 / 2S^2$  ( $D$  – диаметр нанопроволок,  $S$  – расстояние между нанопроволоками). Увеличение фактора  $f$  ведет к уменьшению поля анизотропии формы  $H_a$ , поскольку последнее с учетом диполь-дипольной поправки определяется выражением  $H_a = 2\pi M_s(1 - 3f)$  [10]. В исследуемом нами случае  $f = 0.25$ , что для намагниченности насыщения 400 ед. СГСМ/см<sup>3</sup>, взятой из [4], дает поле анизотропии  $H_a = 200$  Э.



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  (суммы интегральных интенсивностей) линий 2, 4 и 3, полученной двойным интегрированием спектров электронного спинового резонанса, сплошной линией показана аппроксимация по закону Кюри (а) и температурные зависимости намагниченности  $M$  нанопроволок, охлажденных в нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле 10 кЭ (FC) (магнитное поле направлено вдоль нанопроволок; сплошными линиями показаны аппроксимации (см. текст)) (б).

Это хорошо согласуется со значением  $H_a = 175$  Э, полученным из ориентационной зависимости.

Необходимо отметить также, что на температурной зависимости интегральной интенсивности линии 3 (рис. 4а) и магнитного момента нанопроволок (рис. 4б) отсутствуют какие-либо особенности в окрестности перехода Вервея при  $T \sim 120$  К, обнаруженного ранее в объемных образцах магнетита [1]. Подобные результаты наблюдались для наночастиц магнетита [12]. Отсутствие аномалий вблизи  $T \sim 120$  К в наноструктурах магнетита может быть связано с подавлением кристаллографического перехода, обусловленным размерными эффектами, изменением стехиометрии, наличием кислородных вакансий или антифазных границ в наноструктурах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах электронного спинового резонанса идентифицированы линии, отвечающие изолированным ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , ферримагнитной подсистеме, а также инвертированный сигнал вблизи нулевого магнитного поля, отвечающий микроволновому магнетосопротивлению нанопроволок. Отсутствие перехода Вервея вблизи  $T \sim 120$  К в нанопроволоках может быть связано с размерными эффектами, изменением стехиометрии, наличием кислородных вакансий или антифазных границ.

Определено поле магнитной анизотропии нанопроволок, величина которого заметно меньше расчетного значения анизотропии формы. Уменьшение магнитной анизотропии может быть связано с диполь-дипольным взаимодействием между отдельными нанопроволоками в массиве.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по теме государственного задания 0089-2019-0011 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Авторы благодарят О.Л. Казакову за предоставленные образцы нанопроволок и электронные микрофотографии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов К.П. Электронные процессы в магнетите (“Загадки магнетита”) // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 5. С. 53–66.
2. Margulies D.T., Parker F.T., Spada F.E., Goldman R.S., Li J., Sinclair R., Berkowitz A.E. Anomalous Moment and Anisotropy Behavior in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Films // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 14. P. 9175–9187.
3. Ziese M., Blythe H.J. Magnetoresistance of magnetite // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. № 1. P. 302–315.
4. Kazakova O., Daly B., Holmes J.D. Tunable Magnetic Properties of Metal/Metal Oxide Nanoscale Coaxial Cables // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 18. P. 184413–184421.
5. Тарасов В.Ф. Особенности широкополосной ЭПР спектроскопии синглетных состояний в малых магнитных полях // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. № 5. С. 370–375.
6. Golosovsky M., Monod M., Muduli P.K. et al. Nonresonant Microwave Absorption in Epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Films and Its Relation to Colossal Magnetoresistance // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 18. P. 184414–184423.
7. Sastry M.D., Nagar Y.C., B. Bhushan B. et al. An Unusual Radiation Dose Dependent EPR Line at  $g_{\text{eff}} = 2.54$  in Feldspars: Possible Evidence of  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_2^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}\text{O}^-$  and Exchange Coupled  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}-n\text{O}^-$  // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. № 2. P. 025224.
8. Singhal A., Achary S.N., Manjanna J. et al. Colloidal Fe-Doped Indium Oxide Nanoparticles: Facile Synthesis, Structural, and Magnetic Properties // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 9. P. 3600–3606.
9. Castner T., Newell G.S., Holton W.C., Slichter C.P. Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 3. P. 668–673.
10. Ramos C.A., Vassallo Brigneti E., Vázquez M. Self-organized NWs: Evidence of Dipolar Interactions from Ferromagnetic Resonance Measurements // Physica B. 2004. V. 354. P. 195–197.
11. Tamion A., Hillenkamp M., Tournus F. et al. Accurate Determination of the Magnetic Anisotropy in Cluster-Assembled Nanostructures // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. № 6. P. 062503.
12. Goya G.F., Berquo T.S., Fonseca F.C., Morales M.P. Static and Dynamic Magnetic Properties of Spherical Magnetite Nanoparticles // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 5. P. 3520–3528.