Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 3, с. 190 – 196 © 2022 г. 10 февраля

Магнитные необратимости и невзаимность микроволнового поглощения шпинели $FeCr_2O_4$ [1)]

Р. В. Юсупов[2)], *М. А. Черосов, Б. Ф. Габбасов, К. В. Васин, Р. Г. Батулин, А. Г. Киямов, М. В. Еремин*

Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 1 декабря 2021 г.
После переработки 20 декабря 2021 г.
Принята к публикации 20 декабря 2021 г.

Методом зонной плавки с оптическим нагревом выращен монокристалл $FeCr_2O_4$ со структурой шпинели. По зависимостям теплоемкости и магнитной восприимчивости от температуры определены критические температуры установления орбитального упорядочения $T_{OO} = 138$ K, формирования состояния коллинеарного ферримагнетика $T_N = 65$ K и формирования спиральной модуляции магнитной структуры при $T_s = 38$ K. Аномалия восприимчивости при $T \sim 21$ K, ниже которой кривые гистерезиса приобретают бабочкоподобный вид, вероятно, обусловлена изменением магнитной анизотропии. Обнаружено, что спектр магнитного резонанса в микроволновом X-диапазоне (~ 9.4 ГГц) при $T = 30$ K меняется при переключении направления внешнего магнитного поля на противоположное (явление невзаимности). Проведены теоретические оценки магнитных и индуцированных электрических дипольных переходов. Обнаруженная невзаимность объясняется интерференцией этих переходов.

DOI: 10.31857/S1234567822030090

Кристаллы со структурой шпинели давно привлекают повышенное внимание как в прикладном аспекте, так и с точки зрения фундаментальных исследований. Подробное обсуждение проведенных исследований недавно подытожено в обзоре [1]. Современные исследования соединений со структурой шпинели стимулированы обнаружением в них магнитоэлектрических эффектов. Обзор по этой проблеме представлен в работе [2]. Среди разнообразия соединений со структурой шпинели ярко выделяются ферримагнетики $FeCr_2S_4$, $FeCr_2O_4$ и FeV_2O_4. Магнитоэлектрические эффекты, пока еще не вполне ясного происхождения, в ферримагнитной фазе $FeCr_2S_4$ обнаружены в работах [3, 4]. Температурные зависимости электрической поляризации в $FeCr_2O_4$ и FeV_2O_4, индуцированной магнитным упорядочением, приведены в работах [5, 6] и [7], соответственно.

Обнаруженные магнитоэлектрические эффекты в [3–7] можно квалифицировать как статические. Тензор магнитоэлектрической связи не зависит от частоты. Зависимость тензора магнитоэлектрической связи от частоты обуславливает новые эффекты. Так явление изменения интенсивности прохождения света через пластинку CuB_2O_4, при переключении направления магнитного поля на обратное получило название невзаимности (или *nonreciprocal directional dichroism*) [8]. Явление невзаимности в области терагерцовых частот наблюдено в кристаллах $Ba_2CoGe_2O_7$ [9]. Описание магнитоэлектрических эффектов в редкоземельных парамагнетиках $Ho_xLa_{3-x}Ga_5SiO_{14}$ недавно подытожено в работе [10].

В данной работе приводятся результаты исследования магнитных свойств монокристаллов $FeCr_2O_4$, выращенных по оригинальной методике. Приводятся результаты измерений температурных зависимостей теплоемкости и магнитной восприимчивости, зависимостей намагниченности от температуры при разных значениях приложенного магнитного поля, кривых перемагничивания, спектров магнитного резонанса.

При комнатной температуре кристаллическая структура соединения $FeCr_2O_4$ кубическая с пространственной группой симметрии Fd-3m [11]. Ионы Fe^{2+} имеют тетраэдрическое окружение из ионов кислорода и находятся в орбитально-вырожденных состояниях ^5E. Ионы Cr^{3+} занимают октаэдрические позиции. Они находятся в орбитально-невырожденных состояниях $^4A_2$. При $T \simeq 135$ K происходит структурный переход в тетрагональную фазу с пространственной группой $I41/amd$ [12, 13]. Кооперативное упорядочение орбитальных состояний иона Fe^{2+} обусловлено их взаимодействием через поле деформаций, а также влиянием электростатических квадруполь-квадрупольных вза-

[1)] См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

[2)] e-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru

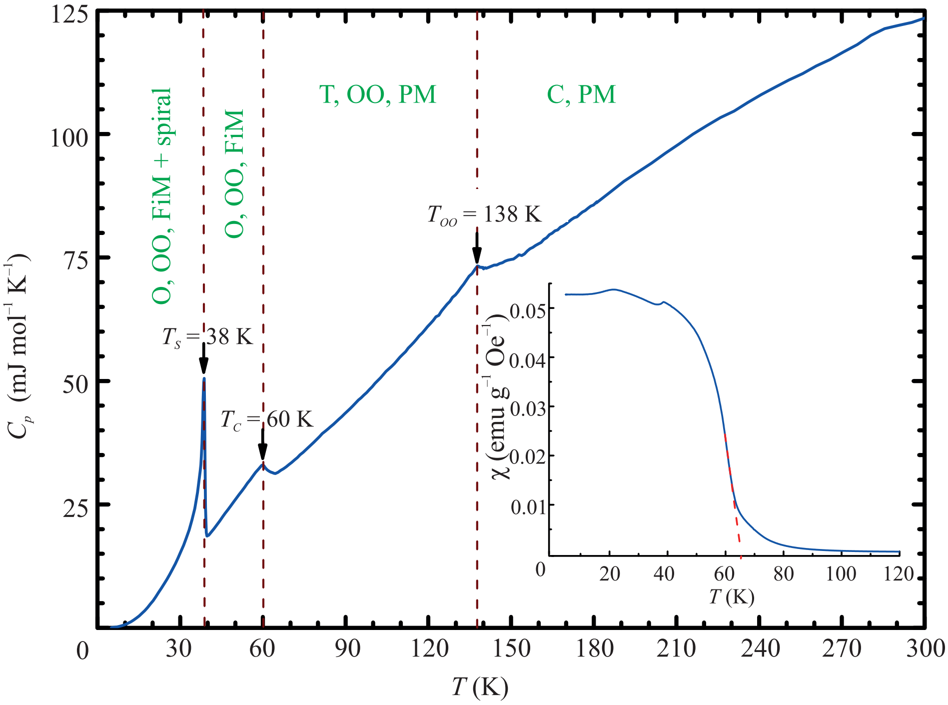

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость молярной теплоемкости монокристаллического образца $FeCr_2O_4$. На вставке показана зависимость магнитной восприимчивости от температуры, измеренная в поле 100 Э. Обозначения, использованные на рисунке: C – кубическая кристаллическая структура, T – тетрагональная, O – орторомбическая; OO – орбитально-упорядоченное состояние; PM – парамагнитное состояние, FiM – ферримагнитное, FiM + spiral – ферримагнитное со спиральной модуляцией

имодействий [14, 15]. При понижении температуры до $T \simeq 75$ K появляются орторомбические искажения кристаллической решетки. Пространственная группа симметрии $Fddd$ [16]. Одновременно с этим из-за обменных взаимодействий происходит упорядочение спинов. Отметим, что температура этого перехода сильно зависит от содержания ионов Fe^{3+}, зачастую образующихся в образце в ходе синтеза, и возрастает по мере увеличения их концентрации.

Кристаллы были выращены методом зонной плавки с оптическим нагревом из заготовки, полученной твердофазным синтезом. В качестве исходных компонент использовались оксид хрома Cr_2O_3 и двухводный оксалат железа $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ чистоты не хуже 99.995 % (Alfa Aesar). Синтез осуществлялся в атмосфере особо чистого аргона при атмосферном давлении. Основной сложностью получения соединения $FeCr_2O_4$, в котором ионы железа находятся в состоянии Fe^{2+}, является легкое окисление последних до состояния Fe^{3+}. Во избежание такого окисления другие авторы проводят синтез в слегка восстановительной атмосфере, содержащей водород [17] либо монооксид углерода CO [18]. При использовании оксалата железа последний распадается в области температур 470–570 K на оксид железа FeO, углекислый газ CO_2 и монооксид углерода CO, который автоматически создает в нужный момент восстановительную атмосферу в камере печи. Рост кристалла выполнялся со скоростью 4 мм/ч на поликристаллическую затравку при вращении затравки и заготовки с частотой 10 оборотов в минуту в противоположных направлениях. Детальное описание синтеза монокристаллов $FeCr_2O_4$ будет предметом отдельной публикации. Кристаллическая структура и фазовый состав контролировались методом порошковой рентгеновской дифракции (Bruker D8 Advance), присутствие ионов Fe^{3+} – методом мессбауэровской спектроскопии. Ориентация монокристаллических образцов выполнялась на том же рентгеновском дифрактометре, оснащенном столиком Эйлера.

Измерения теплоемкости и статическая магнитометрия проводились с использованием универсальной системы исследования физических свойств PPMS-9 компании Quantum Design. В зависимости теплоемкости полученного образца от температуры (рис. 1) проявляются три аномалии при температурах $T_{OO} = 138$ K, $T_N = 65$ K и $T_s = 38$ K, отвеча-

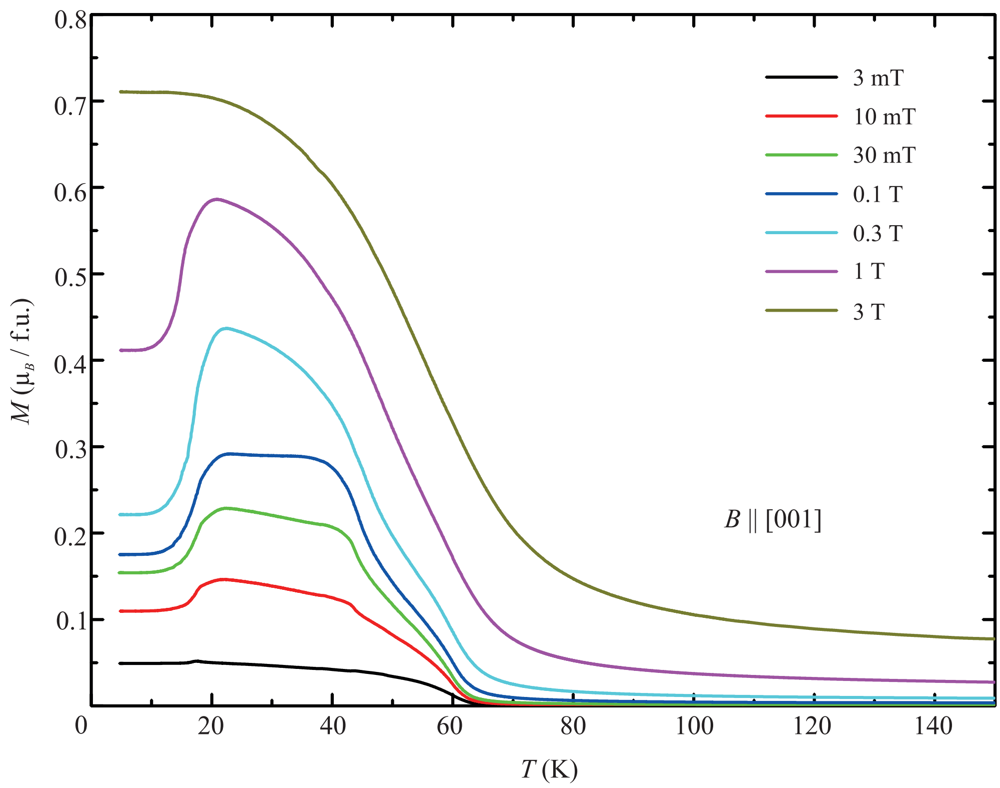

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности монокристаллического образца $FeCr_2O_4$ при различных значениях магнитного поля, приложенного вдоль кубической оси [001]. Зависимости измерены в процессе охлаждения образца от комнатной температуры в магнитных полях обозначенной на рисунке величины

ющих известным фазовым переходам в состояние с дальним орбитальным порядком в подрешетке железа [12, 13], состояние с ферримагнитной структурой и состояние со спиральной модуляцией магнитной структуры, соответственно [11]. Магнитные переходы проявляются также в температурной зависимости магнитной восприимчивости от температуры, показанной на вставке рис. 1. Кроме перечисленных выше, в данных по магнитной восприимчивости отметим широкий максимум при ~ 20 K, природу которого мы обсудим позже. Определенная для нашего образца температура Нееля в 65 K является одной из самых низких для подобных образцов, что указывает на минимальное содержание ионов Fe^{3+} в нем. В целом, полученные величины критических температур согласуются с результатами предшествующих исследований [11–13, 17], которые выполнены на поликристаллических порошковых образцах. Однако, имеются и новые результаты, в частности, детализирующие температурные зависимости среднего магнитного момента на одну формульную единицу и форму петли гистерезиса.

На рисунке 2 показан набор температурных зависимостей намагниченности, измеренных при разных величинах приложенного к образцу магнитного поля. Поле прикладывалось вдоль кубической оси [001] образца. Форма зависимостей изменяется с величиной поля. При увеличении напряженности поля все более выраженной оказывается аномалия в области 20 K, проявляющаяся в резком спаде величины магнитного момента. Интересным фактом здесь является то, что эта аномалия слабо проявляется в зависимости $M(T)$, измеренной в поле 3 мT и вообще отсутствует при измерении в поле 3 T. Обращает на себя внимание, что величина магнитного момента на одну формульную единицу даже при охлаждении в поле 3 T достаточно невелика, $\sim 0.7\,\mu_B$.

Для дальнейшего выяснения особенностей магнитных свойств соединения $FeCr_2O_4$ были исследованы кривые перемагничивания того же образца при температурах 10 и 23 K (рис. 3), ниже и выше температуры аномалии, проявляющейся в зависимостях $M(T)$ на рис. 2. Наблюдаемые кривые качественно различаются. При $T = 23$ K зависимость квазиобратимая с коэрцитивной силой ~ 48 мT и выходом на почти линейную в полях выше 3 T. При $T = 10$ K наблюдается бабочкоподобная кривая с выраженной необратимостью в диапазоне полей вплоть до 5 T,

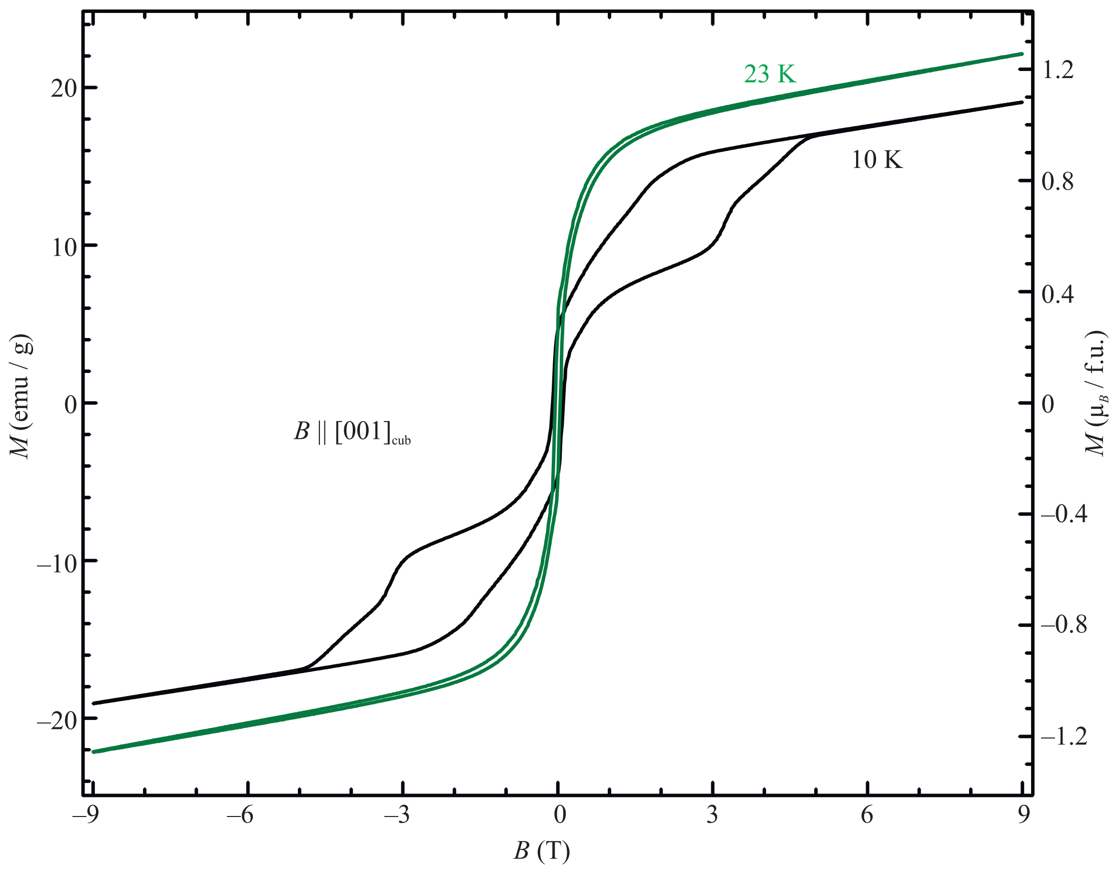

Рис. 3. (Цветной онлайн) Кривые перемагничивания монокристаллического образца $FeCr_2O_4$ при температурах 10 и 23 K в поле, приложенном вдоль "кубической" оси [001]

также выходящая на почти линейную с малым положительным наклоном; при этом коэрцитивная сила в области малых магнитных полей остается сравнительно небольшой, ~ 98 мТ. Медленное линейное нарастание намагниченности в области больших полей, скорее всего, связано со скашиванием относительных направлений спинов в подрешетках хрома и железа. Возможным объяснением существенной необратимости в кривых перемагничивания при 10 K может быть формирование доменной структуры, приводящее в зависимостях $M(T)$ на рис. 2 к спаду намагниченности при $T \sim 20$ K. В пользу этого факта говорят отсутствие аномалий в температурных зависимостях теплоемкости, измеренных в ненулевом приложенном магнитном поле и исчезновение скачка намагниченности в зависимости $M(T)$, измеренной в поле 3 T. В реальности, ситуация может быть более сложной, поскольку помимо спада намагниченности при 20 K, в кривых $M(T)$ на рис. 2 проявляется также положительный скачок намагниченности при ~ 44 K, происхождение которого трудно связать с формированием магнитных доменов. Поэтому наблюдаемые на рис. 2 аномалии при 20 и 44 K, а также существенную необратимость в кривых перемагничивания на рис. 3 с большей вероятностью следует связать с индуцированной магнитным полем перестройкой магнитной структуры или магнитокристаллической анизотропии. О качественно сходном наблюдении в изоструктурном сульфидном соединении $FeCr_2S_4$ сообщалось в недавней статье [19]. Третий вариант интерпретации может быть связан с динамикой структурных доменов (двойникования), возникающих при понижении симметрии кристаллической структуры (как до тетрагональной при 138 K, так и до ромбической при 65 K), обусловленной магнитоупругими эффектами. Однако такое объяснение нам представляется маловероятным, поскольку в этом случае трудно ожидать симметричной относительно знака поля кривой перемагничивания $M(B)$.

Повышенного внимания, на наш взгляд, заслуживает величина магнитного момента соединения $FeCr_2O_4$ в магнитоупорядоченном состоянии, не превышающая в полях до 9 T величины $1.25\,\mu_B$ на формульную единицу (рис. 3). 90-градусное суперобменное взаимодействие спинов Cr^{3+} через ионы кислорода способствует их ферромагнитному упорядочению. Обменная связь спинов Fe^{2+} ($S = 2$) со спинами Cr^{3+} ($S = 3/2$) носит антиферромагнитный характер, но является относительно слабой. В результате этих взаимодействий можно ожидать установления коллинеарной ферримагнитной структуры. При идеальном ферримагнитном упорядочении средний магнитный момент на одну формульную единицу ожидается быть равным $2 \cdot 3\mu_B(\mathrm{Cr}^{3+}, S = 3/2) - 4\mu_B(\mathrm{Fe}^{2+}, S = 2) = 2\mu_B$. Однако, согласно данным работы [17] и нашим результатам (рис. 2, 3), его реальная величина значительно меньше. Если не подвергать сомнению экспериментально установленного факта коллинеарной ферримагнитной структуры, то для объяснения наблюдаемого отличия измеренного магнитного момента от вышеприведенной оценки, следует допустить, что магнитные моменты (по крайней мере, частично) имеют не чисто спиновую природу. В самом деле, в приведенной выше оценке не учитывается роль орбитального момента иона железа. Рассчитав энергетическую схему уровней, мы нашли, что в эффективный магнитный момент нижайшего состояния терма $\mathrm{Fe}^{2+}(^5E)$ значительный вклад дает орбитальный момент, причем этот вклад его анизотропный (см. дополнительный материал). Для исследования магнитной структуры $FeCr_2O_4$ недавно были предприняты исследования мессбауэровских спектров [20] на предварительно слегка сжатых образцах при температурах ниже 75 K. Однако, авторы отметили, что для определения спиновой структуры требуются дополнительные исследования.

Новые результаты были получены при исследовании ориентационной зависимости спектра ЭПР/ФМР монокристаллического образца $FeCr_2O_4$. Спектры измерялись на серийном спектрометре Bruker ESP300 непрерывного действия. Соединение $FeCr_2O_4$ является магнитоконцентрированной системой, поэтому вследствие сильного диполь-дипольного уширения в парамагнитном состоянии каких-либо выраженных спектров магнитного резонанса в микроволновом X-диапазоне (частота 9.4 ГГц) обнаружено не было. Достаточно широкополосное поглощение появляется при температурах ниже 60 K. Наиболее ярко структура спектров выражена при магнитном поле, направленном вдоль квазикубических осей $\langle 100 \rangle$. При понижении температуры ниже 20 K спектры снова не наблюдаются, что может быть связано как с формированием магнитной доменной структуры, так и с перестройкой ферримагнитного состояния, обсуждавшейся выше.

Ориентационная зависимость спектров при $T = 30$ K показана на рис. 4 в двумерном интенсивностном представлении (верхняя панель) и в традиционном виде для избранных углов, отвечающих направлениям кубических осей $\langle 100 \rangle$. Важная особенность заключается в неидентичности спектров при повороте образца на 180 градусов (для пар спектров 0–180, 90–270 и 180–360 градусов на нижней панели рис. 4) при практически идентичной их структуре для пары 0–360 градусов. Это нехарактерно как для парамагнитных, так и магнитоупорядоченных систем, обладающих симметрией по отношению к обращению знака времени [21]. Система $FeCr_2O_4$, согласно фазовой диаграмме, при 30 K имеет орторомбическую симметрию, т.е. каждая из кубических осей четвертого порядка при этой температуре становится осью второго порядка. Образец представлял собой прямоугольный параллелепипед с гранями, перпендикулярными осям $\langle 100 \rangle$ в кубической фазе, поэтому фактор размагничивания также характеризуется симметрией второго порядка. Иначе говоря, симметрия кристаллической структуры и формы описанного явления не объясняет.

В нашем случае образец находился в прямоугольном СВЧ-резонаторе с модой TEM_{210} в линейно-поляризованном квазиоднородном СВЧ-поле (его магнитной компоненте B_1), и при повороте образца на 180 градусов вокруг направления поля B_1 ситуация по отношению к последнему не изменяется. Изменяется лишь направление внешнего постоянного магнитного поля B. Подобная зависимость спектра поглощения от направления намагниченности была описана в последнее время для мультиферроиков $Ca_2CoSi_2O_7$, $Sr_2CoSi_2O_7$, $Ba_2CoGe_2O_7$ [9], $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ [22]. Эффекту присваивались названия "односторонней прозрачности", "квадхроизма", "магнитоуправляемого оптического диода" и "невзаимного дихроизма по отношению к направлению распространения". Как следует из названий, явление может лежать в основе функциональных устройств [23, 24]. Для соединения $FeCr_2O_4$, насколько нам известно, о таком эффекте ранее не сообщалось.

В заключение отметим, что для наблюдения обнаруженной нами невзаимности в спектре ферромагнитного резонанса не требуется предварительной процедуры поляризации образца внешним электрическим полем, как это делалось в работе [6] для наблюдения статического магнитоэлектрического эффекта в $FeCr_2O_4$. Мы склонны считать, что обнаруженное нами явление динамической невзаимности обусловлено интерференцией магнитных и элек-

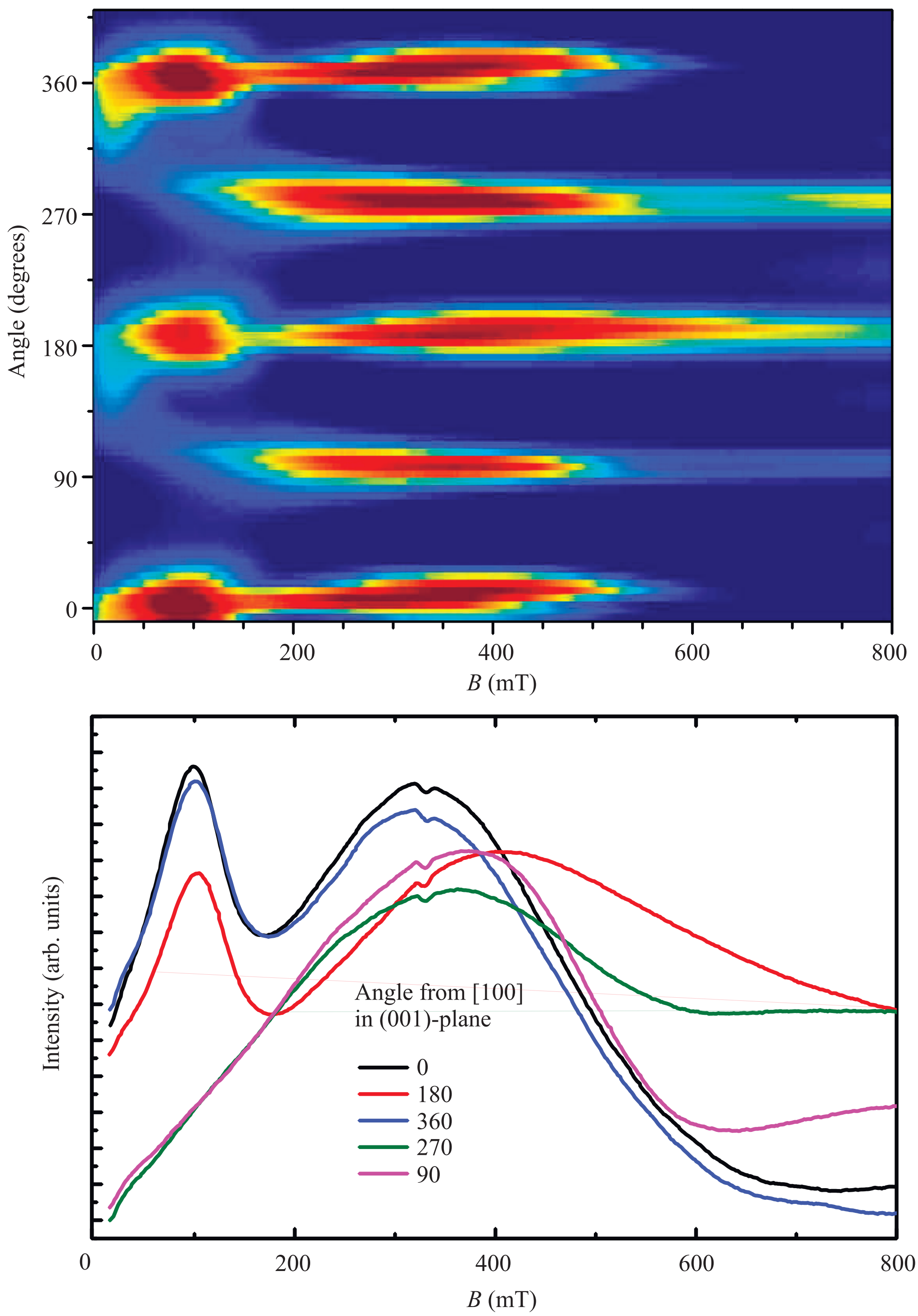

Рис. 4. (Цветной онлайн) Ориентационная зависимость спектра ЭПР/ФМР монокристаллического образца $FeCr_2O_4$, измеренная при $T = 30$ К при вращении в квазикубической плоскости (001); частота СВЧ 9.414 ГГц. Угол отсчитывается от одного из направлений $\langle 100 \rangle$ в плоскости (001). Верхняя панель – интенсивностное представление ориентационной зависимости, измеренной при вращении образца более чем на полный оборот с шагом 5 градусов; нижняя панель – избранные спектры из измеренной ориентационной зависимости для углов 0, 90, 180, 270 и 360 градусов

трических дипольных переходов между состояниями иона Fe^{2+}. При этом мы полагаем, что взаимодействие спиновых моментов с электрическим полем связано с совместным действием нечетного кристаллического поля на ионах Fe^{2+}, спин-орбитального и обменных взаимодействий, как это обсуждалось в работе [25]. Основания для такого предположения приведены в дополнительном материале.

Работа была поддержана Российским научным фондом, проект # 19-12-00244.

1. V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, Phys. Rep. **926**, 1 (2021).
2. A. Sundaresan and N. V. Ter-Oganessian, J. Appl. Phys. **129**, 060901 (2021).
3. J. Bertinshaw, C. Ulrich, A. Günther, F. Schrettle, M. Wohlauer, S. Krohns, M. Reehuis, A. J. Studer, M. Avdeev, D. V. Quach, J. R. Groza, V. Tsurkan, A. Loidl, and J. Deisenhofer, Sci. Rep. **4**, 6079 (2014).
4. L. Lin, H. X. Zhu, X. M. Jiang, K. F. Wang, S. Dong, Z. B. Yan, Z. R. Yang, J. G. Wan, and J.-M. Liu, Sci. Rep. **4**, 6530 (2014).
5. K. Singh, A. Maignan, C. Simon, and C. Martin, Appl. Phys. Lett. **99**, 172903 (2011).
6. A. Maignan, C. Martin, K. Singh, C. Simon, O. I. Lebedev, and S. Turner, J. Solid State Chem. **195**, 41 (2012).
7. Q. Zhang, K. Singh, F. Guillou, C. Simon, Y. Breard, V. Caignaert, and V. Hardy, Phys. Rev. B **85**, 054405 (2012).
8. S. Toyoda, N. Abe, S. Kimura, Y. H. Matsuda, T. Nomura, A. Ikeda, S. Takeyama, and T. Arima, Phys. Rev. Lett. **115**, 267207 (2015).
9. I. Kézsmárki, D. Szaller, S. Bordács, V. Kocsis, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Tokura, H. Engelkamp, T. Rõõm, and U. Nagel, Nat. Commun. **5**, 3203 (2014).
10. L. Weymann, L. Bergen, T. Kain et al. (Collaboration), Quantum Materials **5**, 1 (2020).
11. G. Shirane, D. E. Cox, and S. J. Pickart, J. Appl. Phys. **35**, 954 (1964).
12. A. Wold, R. J. Arnott, E. Whipple, and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. **34**, 1085 (1963).
13. K. Tsuda, D. Morikawa, Y. Watanabe, S. Ohtani, and T. Arima, Phys. Rev. B **81**, 180102 (2010).
14. K. V. Vasin and M. V. Eremin, J. Phys.: Condens. Matter **33**, 225501 (2021).
15. К. В. Васин and М. В. Еремин, ЖЭТФ **156**, 1129 (2019).
16. S. Kawaguchi, H. Ishibashi, K. Nagami, and Y. Kubota, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 296001 (2016).
17. S. Ohtani, Y. Watanabe, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi, H. Sagayama, T. Arima, M. Watanabe, and Y. Noda, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 176003 (2010).
18. H. J. Levinstein, M. Robbins, and C. Capio, Mater. Res. Bull. **7**, 27 (1972).
19. L. Prodan, S. Yasin, A. Jesche, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, F. Mayr, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, A. Loidl, and V. Tsurkan, Phys. Rev. B **104**, L020410 (2021).
20. S. Nakamura and A. Fuwa, Physics Procedia **75**, 747 (2015).
21. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Oxford University Press, Oxford (2012), 911 p.
22. Y. Iguchi, Y. Nii, and Y. Onose, Nature Commun. **8**, 1 (2017).
23. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Физматлит, М. (1994), 464 с.
24. А. В. Садовников, К. В. Бубликов, Е. Н. Бегинин, С. Е. Шешукова, Ю. П. Шараевский, С. А. Никитов, Письма в ЖЭТФ **102**, 167 (2015).
25. М. В. Еремин, Письма в ЖЭТФ **109**, 242 (2019).