



# תרחישים חדשים של מעברי מבודד-מתכת בתחמוצות ברזל תחת לחץ

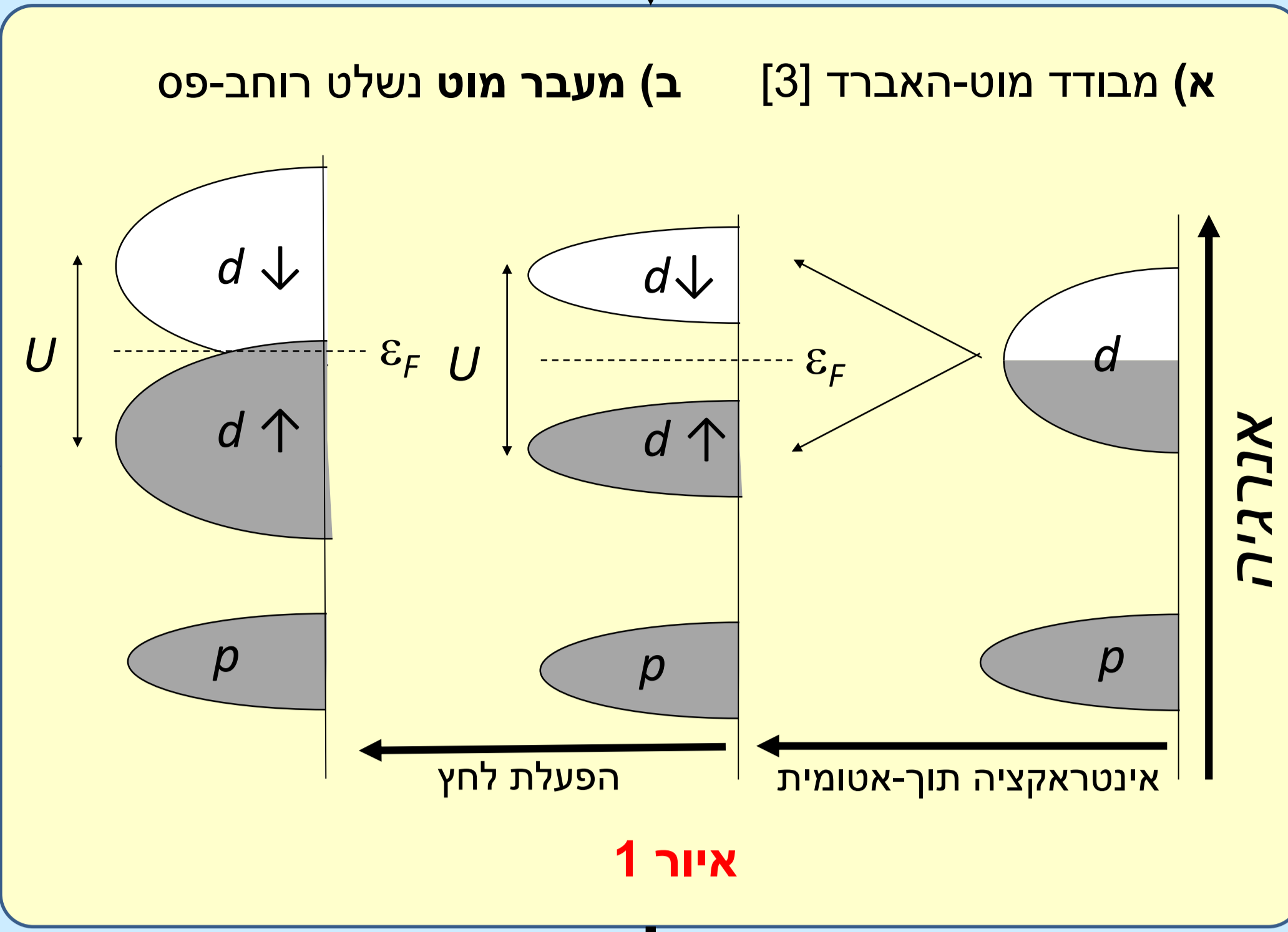
ערן גרינברג<sup>1</sup>, גרגורי רוזנברג<sup>1</sup>, ווימינג קסו<sup>1</sup>, משה פז פסטרנק<sup>1</sup>, לאוניד דוברובינסקי<sup>2</sup>, ילנה ביקובה<sup>2</sup>  
1) Tel-Aviv University, Israel, 2) Bayerisches Geoinstitut, Germany



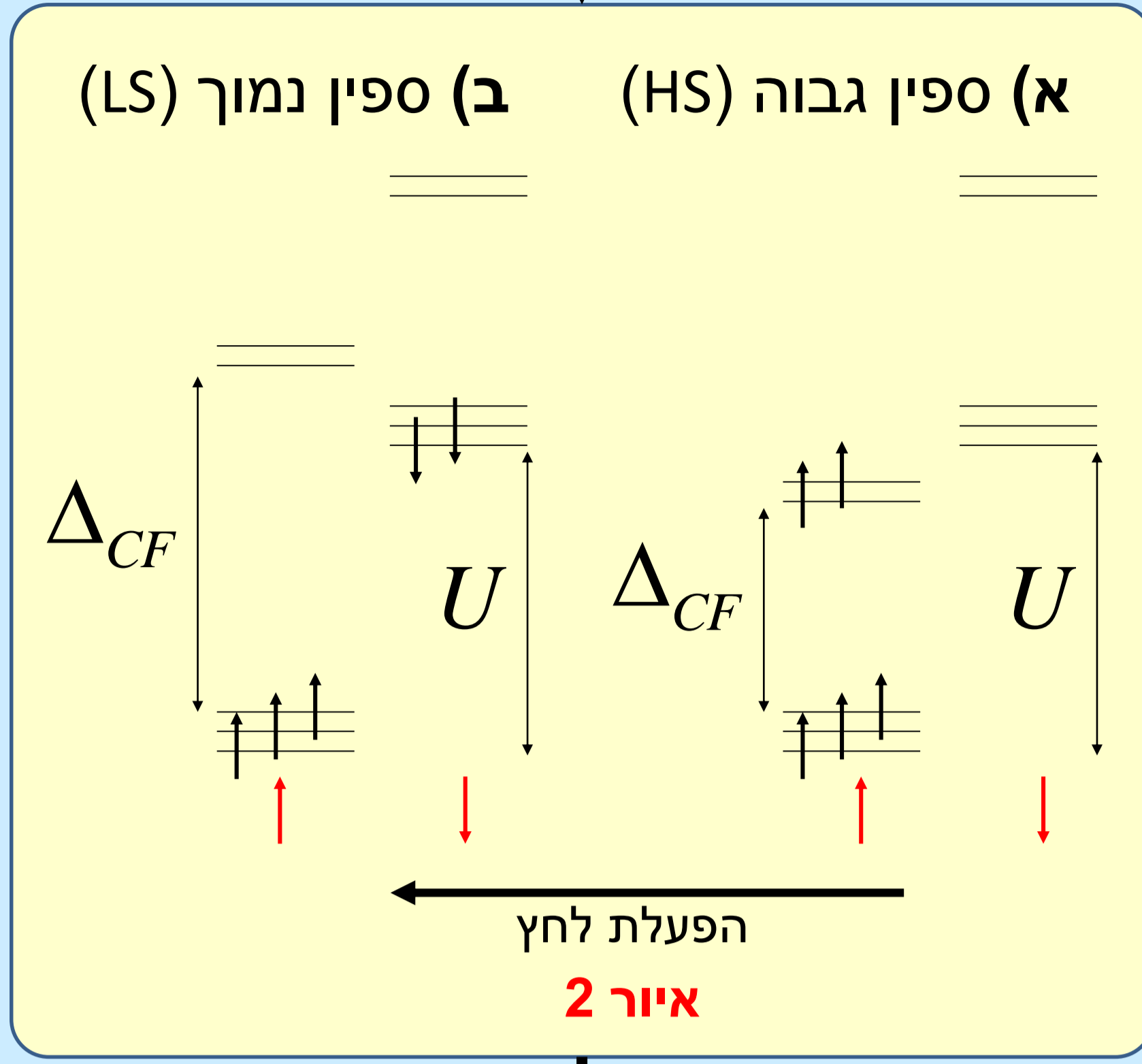
אוניברסיטת תל-אביב

**השפעת לחץ חיצוני:**  
האטומים מתקרבים אחד לשני בעקבות הקטנת הנפח → הרחבת פסי האנרגיה והקטנת אפקטיביות של פער האנרגיה באופן הדרגתי → מוביל למעבר מבודד-מתכת ואיבוד המומנט המגנטי (איור 1 א).  
**מעבר מוט (MT)**

**מודל האברד (Hubbard) [2]:** תחמוצות של מתכות מעבר הן לרוב מגנטיות ומבודדות חשמלית בעקבות אינטראקציית דחיה קולומבית תוך-אטומית (איור 1 א).



**המומנט המגנטי של האטומים:** המומנט של כל אטום נקבע על ידי כמות הספינים הלא מצומדים (ללא בן זוג עם ספין הפוך). כיוון הספינים נקבע על ידי הקשרים בין היונים ועל ידי פער האנרגיה הנובע מאינטראקציה התוך-אטומית. באיור 2 דוגמה עבור ברזל תחת ערכי עם חמישה אלקטרונים.



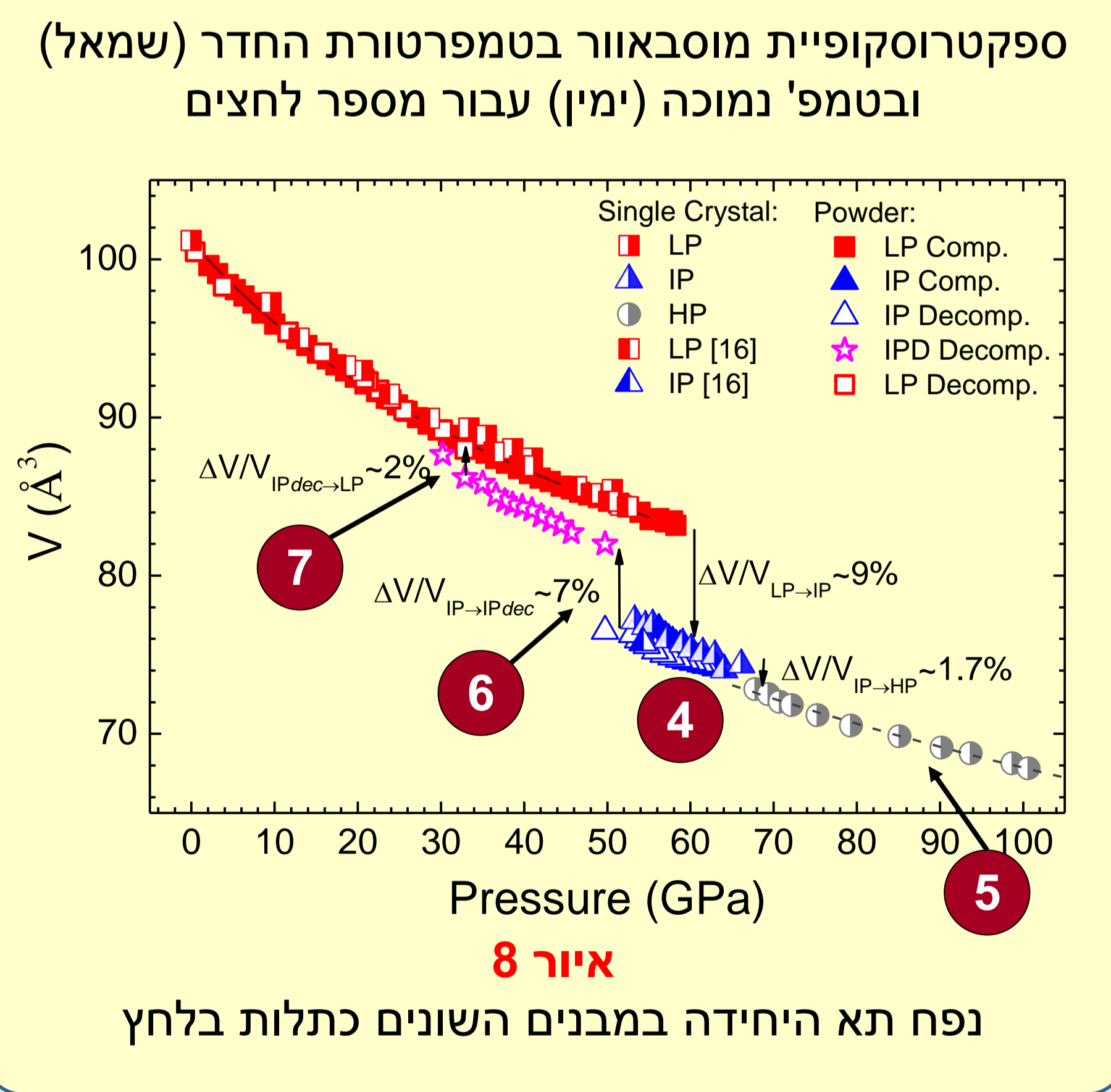
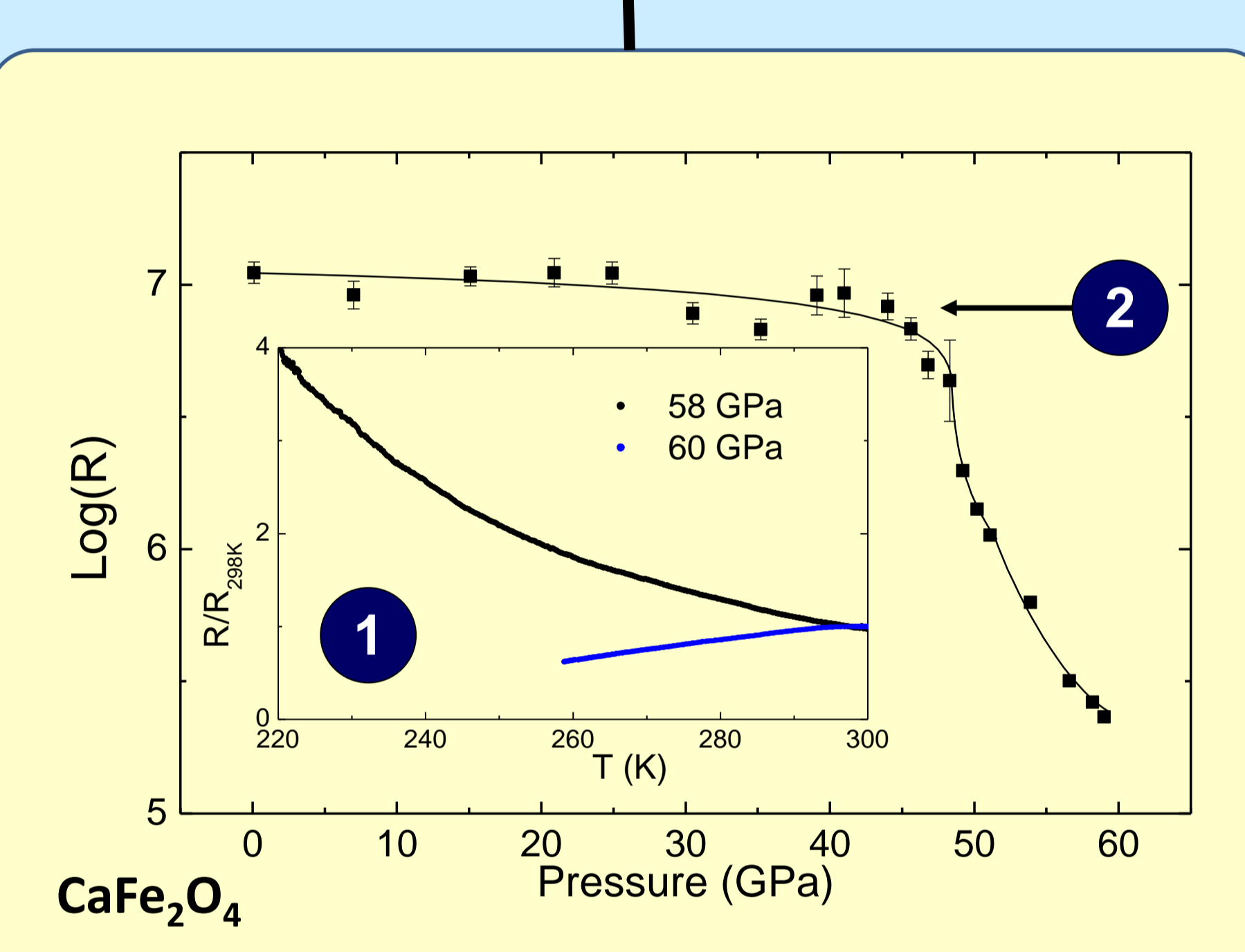
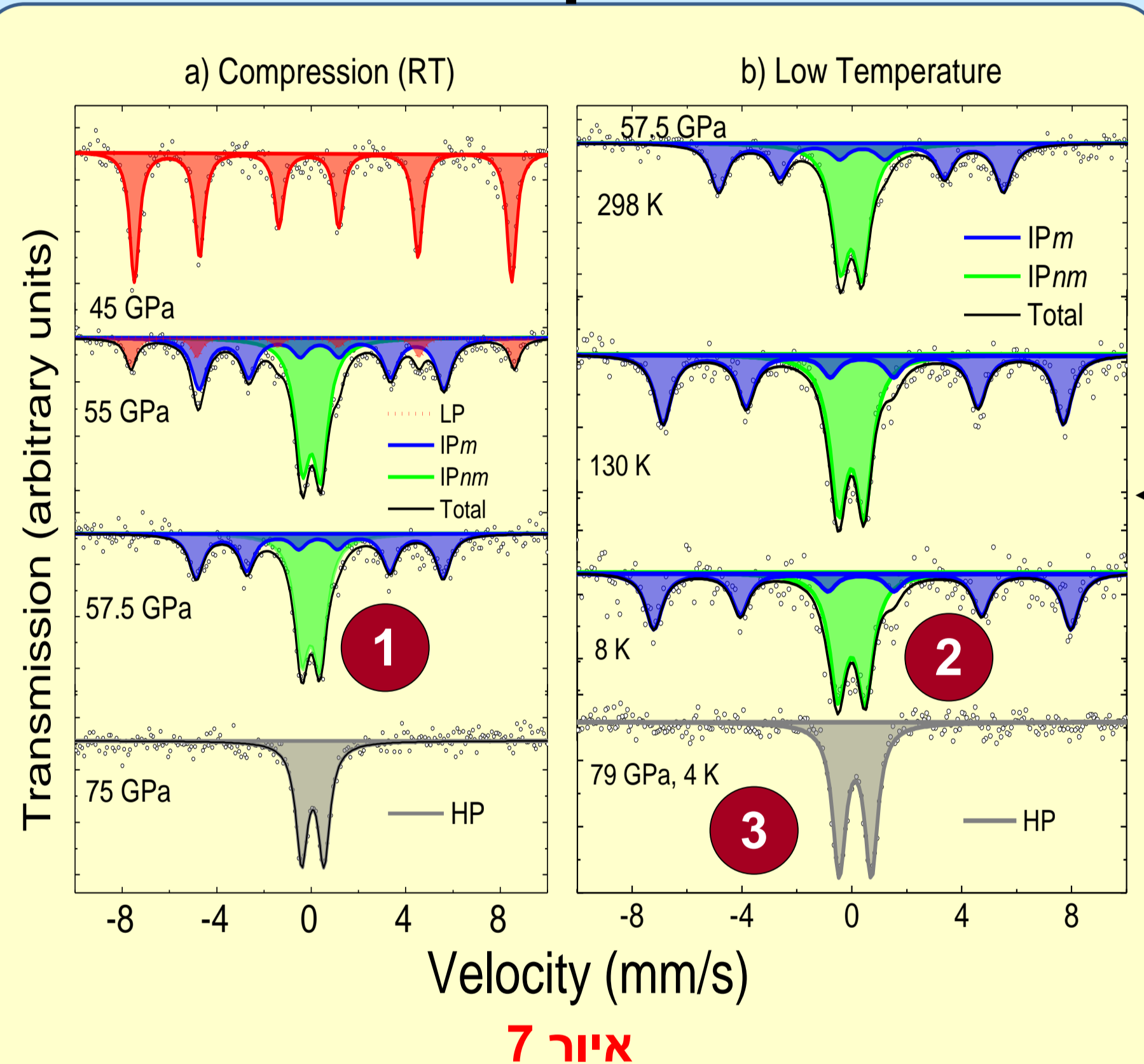
**השפעת לחץ חיצוני:**  
פיצולים הנובעים מקשרים יוניים (ΔCF) לרוב גדלים → יכול לגרום להקטנת המומנט המגנטי של כל אטום (איור 2 ב). מעבר ספין-גבוה לספין-נמוך (HS-LS) כאשר גדול מ-U האינטראקציה. [1]  
**מעבר ספין.**

[1] Cox 1995, Clarendon Press  
[2] Mott 1990, Taylor and Francis  
[3] Imada et al. 1998, Rev Mod Phys 70

**מעבר מוט רב-שלבי ב-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
תופעה זו [9] יכולה להיות כללית ולחול במגוון חומרים אשר להם מבנה המאפשר למתכת המעבר לאכלס אתרים קריסטלוגרפיים שונים.

**שיטות ניסיוניות בלחצים גבוהים**  
לחץ = כוח ליח' שטח  
← כוח חיצוני מתון על שטח קטן (איור 3)  
לחץ נמדד בגיגהפסקל (ג"פ - GPa) 100 ג"פ ≈ מיליון אטמוספירות יהלום החומר הקשה בטבע יהלום גם שקוף  
← תא סדן יהלום (תס"י - איור 4)

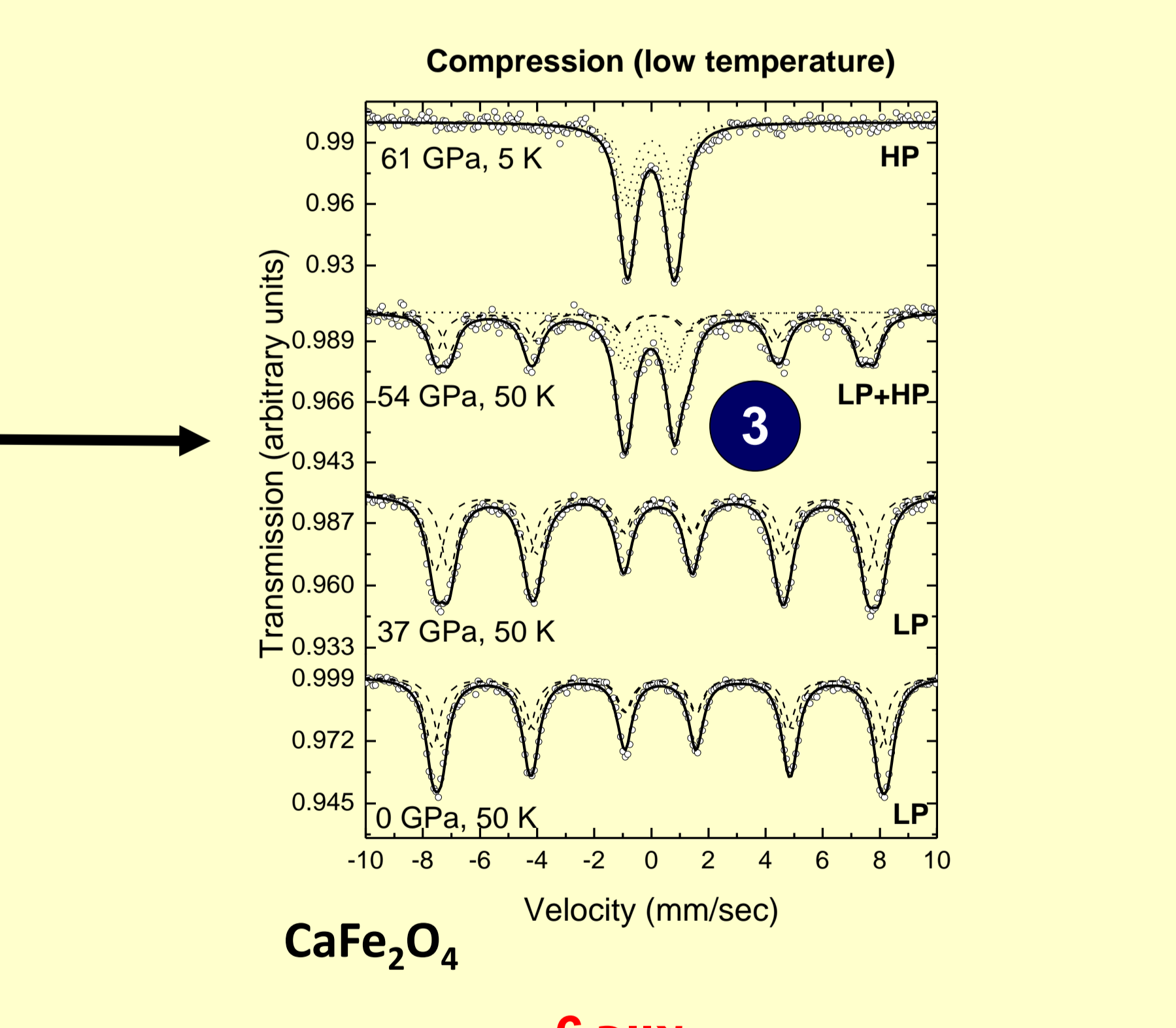
**מעבר ספין שגורם מידית למעבר מוט ב-CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**  
זאת הוכחה ניסיונית ראשונה [4] לתופעה זו שתוארה באופן תיאורטי עבור החומר MnO [5]. אך במקרה ההוא ניסוי הראה שהמעברים חלים בהפרש לחצים גדול [6-7].



**שיטות המדידה: דיפרקציה, ספקטרוסקופיית מוסבאוור, מדידות התנגדות חשמלית**  
**מידת לחץ:** פלורוסנציה של אבן אודם, ראמאן של יהלום, כוילי דיפרקציה של פליטונים וזהב.  
**דיפרקציה:** דיפרקציה של קרני X במאיץ מסוג סינכרוטרון, לחקר המבנה הסריגי של החומר.  
**ספקטרוסקופיית מוסבאוור:** חקר האינטראקציה של הסביבה האלקטרונית עם גרעיני הברזל.  
**מדידות התנגדות חשמלית:** הבדלה בין תלות הטמפרטורה של מבודדים ומתכות.

**איור 5**  
ההתנגדות בטמפ' החדר כתלות בלחץ. גרף פנימי: ההתנגדות כתלות בטמפ' סביב לחץ המעבר.

**ספקטרוסקופיית מוסבאוור:**  
בספקטרום מוסבאוור כל קו בליעה מייצג מעבר מהרמה המעוררת הראשונה של הגרעין לרמת היסוד. כאשר לרכיב יש 6 קווי בליעה סימן שהרמות הגרעיניות מפוצלות בעקבות סידור מגנטי של המומנט המגנטי של אטומי הברזל. מכיוון שגם כאשר יש מומנט מגנטי ייתכן שבטמפרטורת החדר אין סידור מגנטי, חשוב לבצע מדידות אלו בטמפרטורה נמוכה.



ידוע שחל מעבר מוט ב-55 ג"פ בשילוב עם שינוי מבנה [10].  
**1** 57.5 ג"פ: שני רכיבים של ברזל באכלוס שווה → במבנה החדש יש יותר מאתר אחד עבור ברזל  
**2** אתר אחד עם סידור מגנטי ואחד לא מגנטי → מעבר המוט חל על אתר אחד בלבד  
**3** 75 ג"פ: רכיב אחד לא מגנטי → מעבר מוט בכלל הברזל.

**1** שינוי בהתנהגות ההתנגדות כתלות בטמפ' → מעבר מוט  
**2** התנגדות קבועה עד המעבר → אין סגירה הדרגתית של פער האנרגיה → מעבר ספין\* שמוביל למעבר מוט במצב דו-קיום של מבודד ומתכת אין סימן של מומנט מגנטי מוקטן → מעבר הספין גורם מידית למעבר מוט.\* מחקר קודם [8] הראה סמנים של מעבר ספין

**4** במבנה הסריגי בתחום של 52 עד 65 ג"פ במחצית מאתרי הברזל המרוחק הממוצע ברזל-חמצן הוא כ-1.8 אנגסטרום ובשאר כ-2.1 אנגסטרום (גדול אפילו מהממוצע של 1.91 במבנה התחילי) [11] → מסביר מדוע מחצית מאטומי הברזל שומרים על המומנט המגנטי שלהם.  
**5** במבנה הסריגי לאחר המעבר השני המרוחק הממוצע ברזל-חמצן עבור כלל אטומי הברזל הוא כ-1.8 אנגסטרום → מסביר מדוע לאחר המעבר השני לא נשאר ברזל עם מומנט מגנטי.  
**6** בעת שחרור הלחץ, ב-50 ג"פ ישנה עלייה חדה של 7% בנפח ללא שינוי מבני → מעבר אלקטרוני בלבד בעת שחרור הלחץ → המעבר המבני הוביל למעבר אלקטרוני בעת עליית הלחץ.  
**7** בעת שחרור הלחץ הלאה לכ-30 ג"פ חל מעבר מבני למבנה המקורי המלווה בעלייה של כ-2% בנפח → רוב השינוי בנפח בלחיצה (כ-9%) נגרם על ידי המעבר האלקטרוני.

**4** Greenberg et al. 2013, Physical Review B 88  
**5** Kunes et al. 2008, Nature Materials 7  
**6** Yoo et al. 2008, Physical Review Letters 94  
**7** Rueff et al. 2005, Journal of Physics: Condensed Matter 17  
**8** Merlini et al. 2010, American Mineralogist 95

**9** Greenberg et al. Submitted  
**10** Pasternak et al. 1999, Physical Review Letters 82  
**11** Bykova et al. 2013, High Pressure Research 33