

05,11

## Спин-переориентационный переход в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$

© А.И. Дмитриев<sup>1</sup>, О.В. Коплак<sup>1</sup>, А. Namai<sup>2</sup>, Н. Tokoro<sup>2</sup>, С. Ohkoshi<sup>2</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo,  
Tokyo, Japan

E-mail: aid@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2014 г.)

Обсуждается магнитный фазовый переход в нанопроволоках  $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  при температуре 190 К, который сопровождается резким уменьшением намагниченности и коэрцитивной силы. Предложен механизм наблюдаемого перехода, заключающийся в изменении направления оси легкого намагничивания, вызванном конкуренцией одноионной и диполь-дипольной магнитной анизотропии.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-1598.2014.3.

### 1. Введение

До настоящего времени эpsilon-оксид  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  остается самым малоизученным среди четырех известных модификаций оксида железа III, так как способ выделения этой фазы в чистом виде (без включений альфа-, бета- и гамма-оксидов) был найден совсем недавно [1]. Известно, что фаза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обладает гигантской коэрцитивной силой (до 23.4 кОе) при комнатной температуре [2]. Кроме того, в ней обнаружен естественный ферромагнитный резонанс в нулевом внешнем магнитном поле [3,4]. Вышеописанные два фактора делают эpsilon-оксид железа III  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  фаворитом в гонке за применение в магниторезонансных источниках спинового тока („спиновых батарейках“) — устройствах для инжестирования спиновой поляризации в металл или полупроводник при возбуждении ферромагнитного резонанса [5]. Интерес к фазе  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обусловлен еще и наличием магнитных фазовых переходов, причины и механизмы которых остаются неизвестными [6]. В результате фазового перехода, происходящего при температуре  $T = 110\text{ К}$  в эpsilon-оксиде железа III  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  значительно уменьшаются коэрцитивная сила и намагниченность [7–10]. Температура фазового перехода чувствительна к наличию в образцах различных примесей (Al, Ga, In). Поэтому сейчас внимание привлекают именно разбавленные соединения типа  $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ .

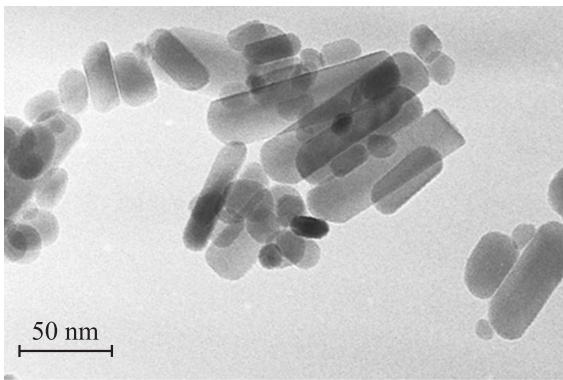
Сильное уменьшение коэрцитивной силы при фазовом переходе может являться следствием уменьшения магнитной анизотропии. Согласно работам [1,8,11–13] при комнатной температуре эpsilon-оксид железа III является ферримагнетиком. Наблюдаемый переход есть структурный фазовый переход второго рода, при котором изменяется геометрия катионных позиций ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллической структуре. Искажения в кристаллической структуре приводят к формированию несоразмерной фазы с пониженной магнитной анизотропией и намагниченностью [8,9]. При этом в образце возникает магнитно-неоднородная вихревая структура, при-

водящая к резкому уменьшению намагниченности [9]. Другой причиной уменьшения магнитной анизотропии может быть ослабление спин-орбитального взаимодействия вследствие ослабления гибридизации атомных орбиталей  $\text{O}(2p)$  и  $\text{Fe}(3d)$  и уменьшения орбитальной составляющей в намагниченности [14]. В качестве причины резкого уменьшения коэрцитивной силы и намагниченности в эpsilon-оксиде железа III  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  рассматривается переориентационный переход из слабоферромагнитной фазы в антиферромагнитную фазу, подобный переходу Морина в альфа-оксиде  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) [8–10,14].

В настоящей работе исследованы надежно аттестованные ансамбли ориентированных нанопроволок  $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ , легированные индием. Целью работы является установление механизмов обменного, диполь-дипольного и др. взаимодействий, их вкладов в магнитную анизотропию, а также их роли в магнитном фазовом переходе в нанопроволоках  $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ .

### 2. Методика экспериментов и приготовления образцов

Нанопроволоки  $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  длиной  $(80 \pm 40)\text{ nm}$  и диаметром  $(35 \pm 15)\text{ nm}$  (рис. 1) были изготовлены двумя способами: методом синтеза в обратных мицеллах и золь-гель методом. Нанопроволоки вырастали в растворе обратных мицелл. Для получения ориентированных нанопроволок  $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  в матрице  $\text{SiO}_2$  реакционный раствор выдерживали в течение 24 h при температуре  $975^\circ\text{C}$  в магнитном поле напряженностью 20 кОе. Аттестация нанопроволок  $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  проводилась методами масс-спектрометрии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции [15,16]. Нанопроволоки имеют орторомбическую кристаллическую структуру с четырьмя неэквивалентными катионными позициями ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Одна из них имеет тетраэдрическое окружение, а три другие — октаэдрическое



**Рис. 1.** Изображение нанопроволок  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ , полученное на просвечивающем электронном микроскопе.

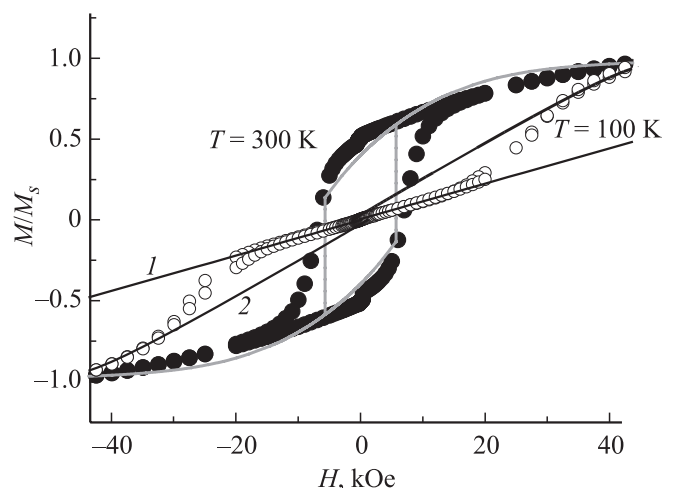
окружение. Ионы индия являются примесью замещения, и встраиваются в октаэдрические позиции ионов железа. Подробно синтез и аттестация нанопроволок описаны в работах [15–17].

Измерения намагниченности нанопроволок проводились с помощью СКВИД магнетометра Quantum Design, MPMS 5XL. Была измерена температурная зависимость магнитного момента  $M$  нанопроволок в постоянном магнитном поле напряженностью  $H = 1$  кОе в диапазоне температур  $T = 2\text{--}300$  К. Петли магнитного гистерезиса были получены при температурах 300 и 100 К в постоянном магнитном поле напряженностью  $H = -50\text{--}+50$  кОе.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2. представлены петли магнитного гистерезиса нанопроволок  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  при температурах 300 и 100 К. Коэрцитивная сила при температуре 300 К составляет  $H_C = 6$  кОе. Понижение температуры приводит к значительному уменьшению коэрцитивной силы и остаточной намагниченности нанопроволок  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ . При температуре 100 К коэрцитивная сила и остаточная намагниченность становятся равны нулю, а петля магнитного гистерезиса вырождается в прямую линию с изломом в окрестности магнитного поля напряженностью 28 кОе (рис. 2). Излом на зависимости  $M(H)$  в окрестности 28 кОе может отвечать спин-флоп переходу из антиферромагнитного состояния в состояние с неколлинеарным упорядочением спинов (spin-canted phase), индуцированному магнитным полем [15,17]. В работе [17] было показано, что нанопроволоки  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  находятся в однодомном состоянии, а значит процессы намагничивания и перемагничивания обусловлены вращением вектора намагниченности под действием магнитного поля. Ниже мы рассмотрим простейший случай однородного вращения вектора намагниченности.

В отсутствие внешнего магнитного поля вектор намагниченности нанопроволок  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  направлен вдоль оси легкого намагничивания. Приложение магнитного поля под некоторым углом  $\varphi$  к оси легкого намагничивания вызывает поворот вектора намагниченности на угол  $\theta$ . Измеряемая намагниченность образца есть проекция вектора намагниченности на направление магнитного поля:  $M = M_S \cos(\varphi - \theta)$ , где  $M_S$  — намагниченность насыщения. Равновесная ориентация вектора намагниченности определяется конкуренцией между энергией магнитной анизотропии  $E_A$  и энергией образца, помещенного в магнитное поле  $E_H$ . Магнитная анизотропия стремится ориентировать вектор намагниченности вдоль оси легкого намагничивания. Приложенное магнитное поле стремится ориентировать вектор намагниченности вдоль направления поля. Энергия образца, помещенного в магнитное поле, определяется выражением  $E_H = -M_S H \cos(\varphi - \theta)$ . Энергия магнитной анизотропии  $E_A$  содержит два слагаемых  $E = E_{dd} + E_{si}$  [10]. Первое слагаемое обусловлено диполь-дипольным взаимодействием  $E_{dd}$ , второе — представляет собой одноионную анизотропию  $E_{si}$ , связанную с тем, что энергия магнитного иона из-за расщепления орбитальных уровней кристаллическим полем зависит от ориентации орбитального момента относительно кристаллографических осей, а значит, зависит от ориентации спина относительно этих осей. Слагаемое, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием описывается выражением  $E_{dd} = -K_{dd} \cos^2 \theta$ , энергия одноионной анизотропии записывается в виде  $E_{si} = K_{si} \sin^2 \theta$ . Здесь  $K_{dd}$  и  $K_{si}$  — соответствующие константы магнитной анизотропии [18]. Из условия минимума суммарной энергии ( $\partial E / \partial \theta = 0$ ) можно записать уравнение, описывающее



**Рис. 2.** Петли магнитного гистерезиса в нанопроволоках  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  при температурах  $T = 300$  К (темные символы) и  $T = 100$  К (светлые символы). Значение намагниченности  $M$  нормировано на значение намагниченности насыщения  $M_S$ . Цифрами 1 и 2 обозначены аппроксимации зависимости  $M(H)$  при  $T = 100$  К до и после спин-флоп перехода соответственно.

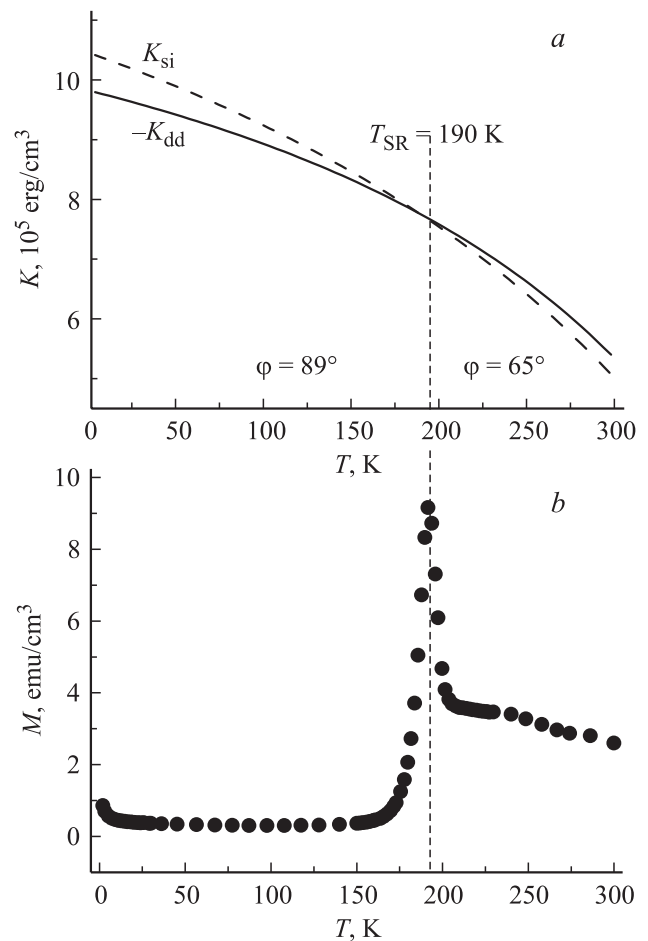
зависимость  $M(H)$

$$H = 2K \sin \theta \cos \theta / M_S \sin(\varphi - \theta), \quad (1)$$

где  $\theta = \varphi - \arccos(M/M_S)$ ,  $K$  — результирующая константа анизотропии,  $M_S = 84.4 \text{ emu/cm}^3$  при  $T = 300 \text{ K}$ ,  $M_S = 75.9 \text{ emu/cm}^3$  при  $T = 100 \text{ K}$ . На рис. 2 сплошными линиями показаны аппроксимации методом наименьших квадратов петель магнитного гистерезиса нанопроволок  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  при температурах 300 и 100 К. Фрагменты зависимости  $M(H)$  при температуре  $T = 100 \text{ K}$  до и после спин-флоп-перехода были аппроксимированы отдельно. Коэффициент  $R^2$  был не ниже 0.89. При температуре  $T = 300 \text{ K}$  константа магнитной анизотропии имеет значение  $K = (0.9 \pm 0.1) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , угол между направлением магнитного поля и осью легкого намагничивания  $\varphi = 65^\circ \pm 1^\circ$ . При температуре  $T = 100 \text{ K}$  константа магнитной анизотропии имеет значение  $K = (1.9 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , угол между направлением магнитного поля и осью легкого намагничивания  $\varphi = 89^\circ \pm 2^\circ$ . Полученные из аппроксимации значения  $K$  указывают на то, что понижение температуры приводит к увеличению константы магнитной анизотропии в нанопроволоках  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ , как это обычно происходит в других материалах. Поэтому приходится отказаться от моделей, объясняющих уменьшение коэрцитивной силы в эpsilon-оксиде железа III, основанных на предположении об уменьшении значения константы магнитной анизотропии  $K$  [8,9,14,17]. Из наших экспериментов следует, что угол между направлением магнитного поля и осью легкого намагничивания  $\varphi$  до и после магнитного фазового перехода различается. В процессе измерения зависимостей  $M(H)$  направление магнитного поля было фиксированным. Это означает, что единственной причиной изменения угла  $\varphi$  может быть изменение направления оси легкого намагничивания, т. е. наблюдаемый магнитный фазовый переход есть спин-переориентационный (SR) переход. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность, определяющие форму петли гистерезиса, уменьшаются, когда угол между осью легкого намагничивания и направлением приложенного магнитного поля, увеличивается. В условиях, когда этот угол стремится к  $90^\circ$ , петля гистерезиса вырождается в прямую линию (коэрцитивная сила и остаточная намагниченность равны нулю) (рис. 2).

Известно, что в альфа-оксиде  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) при температуре  $T = 260 \text{ K}$  происходит магнитный фазовый переход из состояния со слабым ферромагнетизмом в антиферромагнитное состояние [19,20]. Это переход первого рода, носящий имя Морина, обусловлен переориентацией оси легкого намагничивания [18–20]. Далее мы будем анализировать наблюдаемый в нанопроволоках  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  магнитный фазовый переход, используя тот же механизм. Отметим, что первые попытки такой интерпретации в отношении эpsilon-оксида железа III  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  были предприняты в работе [10].

В зависимости от соотношения вкладов  $E_{dd}$  и  $E_{si}$ , направление оси легкого намагничивания может быть



**Рис. 3.** *a*) Рассчитанные температурные зависимости константы одноионной анизотропии  $K_{si}$  и константы магнитной анизотропии  $K_{dd}$ , обусловленной диполь-дипольным взаимодействием, в нанопроволоках  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ . *b*) Температурная зависимость намагниченности  $M$  нанопроволок  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ , измеренная в магнитном поле напряженностью 1 кОе в режиме охлаждения. Вертикальной линией показана температура спин-переориентационного перехода  $T_{SR} = 190 \text{ K}$ .

перпендикулярным или параллельным оси  $c$ . Одноионной магнитной анизотропии соответствует ось легкого намагничивания, направленная вдоль оси  $c$ . Магнитной анизотропии, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием, соответствует ось легкого намагничивания, перпендикулярная оси  $c$ . Константа  $K_{si}$  для ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в эpsilon-оксиде  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  может иметь большое значение из-за искажений в координационном многограннике [8]. Температурные зависимости констант магнитной анизотропии  $K_{dd}(T)$  и  $K_{si}(T)$  описываются выражениями [18]

$$K_{dd}(T) = K_{dd}(0)B^2(a),$$

$$K_{si}(T) = K_{si}(0)[2(S+1) - 3B(a) \coth(a/2S)] / (2S-1),$$

$$a[3S/(S+1)(T_N/T)]B(a),$$

здесь  $S = 5/2$  — спин ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $T_N = 414 \text{ K}$  — температура Нееля [15–17],  $B(a)$  — функция Брилл-

люэна,  $K_{dd}(0)$  и  $K_{si}(0)$  — константы магнитной анизотропии при температуре  $T = 0$  К. Расчетные зависимости  $K_{dd}(T)$  и  $K_{si}(T)$  изображены на рис. 3, а. Отношение  $K_{si}(0)/K_{dd}(0) = 1.3$  подобрано таким образом, чтобы кривые  $K_{dd}(T)$  и  $K_{si}(T)$  пресеклись при температуре  $T_{SR} = 190$  К, при которой наблюдается магнитный фазовый переход в нанопроволоках  $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  (рис. 3, б). Т.е. при температуре  $T_{SR} = 190$  К происходит спин-переориентационный магнитный фазовый переход, связанный с поворотом оси легкого намагничивания. На рис. 3, а спин-переориентационному фазовому переходу соответствует точка пересечения зависимостей  $K_{dd}(T)$  и  $K_{si}(T)$ .

Предложенное объяснение наблюдаемого спин-переориентационного магнитного фазового перехода в нанопроволоках  $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  позволяет понять причины резкого уменьшения намагниченности после магнитного фазового перехода (рис. 3, б). Измеряемая намагниченность образца есть проекции вектора намагниченности на направление магнитного поля. В результате спин-переориентационного перехода она уменьшается из-за увеличения угла между осью легкого намагничивания и направлением магнитного поля.

#### 4. Заключение

В нанопроволоках  $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  при температуре 190 К происходит магнитный фазовый переход, сопровождающийся резким уменьшением намагниченности и коэрцитивной силы, а также изменением формы петли гистерезиса. Механизм наблюдаемого перехода может быть связан с поворотом оси легкого намагничивания при температуре, соответствующей точке пересечения температурных зависимостей констант одноионной и диполь-дипольной магнитной анизотропии.

#### Список литературы

- [1] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto. *Adv. Mater.* **16**, 48 (2004).
- [2] S. Sakurai, J.-I. Shimoyama, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. *Chem. Phys. Lett.* **458**, 333 (2008).
- [3] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, S. Sasaki. *Angew. Chem.* **46**, 8392 (2007).
- [4] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1170 (2009).
- [5] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, G.E.W. Bauer. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 117601 (2002).
- [6] J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, S. Ohkoshi. *Chem. Mater.* **22**, 6483 (2010).
- [7] M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orleans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky. *Chem. Mater.* **17**, 1106 (2005).
- [8] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H.R. Rechenberg, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogues. *Chem. Mater.* **18**, 3889 (2006).
- [9] M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. Martin Marero, J. Nogues. *J. Appl. Phys.* **98**, 044307 (2005).
- [10] S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1946 (2005).
- [11] E. Tronc, C. Chaneac, J.P. Jolivet. *J. Solid State Chem.* **139**, 93 (1998).
- [12] E. Tronc, C. Chaneac, J.P. Jolivet, J.M. Greneche. *J. Appl. Phys.* **98**, 053901 (2005).
- [13] S. Ohkoshi, A. Namai, S. Sakurai. *J. Phys. Chem. C* **113**, 11235 (2009).
- [14] Y.-C. Tseng, N.M. Souza-Neto, D. Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. Van Veenendaal, J. Nogues. *J. Phys. Rev. B* **79**, 094404 (2009).
- [15] S. Sakurai, S. Kuroki, H. Tokoro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2278 (2007).
- [16] K. Yamada, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, T. Yorinaga, A. Namai, S. Ohkoshi. *J. Appl. Phys.* **111**, 07B506 (2012).
- [17] А.И. Дмитриев, О.В. Коплак, А. Namai, Н. Tokoro, S. Ohkoshi. *ФТТ* **55**, 2140 (2013).
- [18] J.O. Artman, J.C. Murphy, S. Foner. *Phys. Rev.* **138**, A912 (1965).
- [19] F.J. Morin. *Phys. Rev.* **78**, 819 (1950).
- [20] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis. *Chem. Matter.* **14**, 969 (2002).