

05,11

Магнитный фазовый переход в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ © А.И. Дмитриев¹, О.В. Коплак¹, А. Naimai², Н. Tokoro², S. Ohkoshi², Р.Б. Моргунов¹¹ Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия² Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo,
Tokyo, Japan

E-mail: aid@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2013 г.)

Исследованы магнитные свойства упорядоченных массивов нанопроволок $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$), обладающих высокой коэрцитивной силой 6 кОе при комнатной температуре. Понижение температуры ниже 190 К приводит к резкому уменьшению коэрцитивной силы и намагниченности нанопроволок в результате магнитного фазового перехода из ферримагнитной в антиферромагнитную фазу. Переход сопровождается уменьшением константы магнитной анизотропии, что является причиной аномальной частотной зависимости положения максимума на температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости. В низкотемпературной фазе при $T = 2$ К обнаружен спин-флоп переход в магнитном поле 28 кОе. В спектрах электронного спинового резонанса нанопроволок идентифицированы линии, отвечающие высокотемпературной магнитоужесткой фазе и низкотемпературной фазе. Также обнаружена линия вблизи нулевого магнитного поля, которая обусловлена нерезонансным сигналом, связанным с микроволновым магнетосопротивлением образца.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-07-31072), а также ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (соглашение № 8755 от 01.10.2012).

1. Введение

Известны четыре полиморфные модификации оксида железа Fe_2O_3 : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит) и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1–4]. Гематит и маггемит встречаются в природе, и нашли широкое применение в промышленности. Гематит (железный сурик) является основой для получения красящих пигментов, огнезащитных составов и др. Кроме того зонная структура гематита позволяет использовать его в устройствах преобразования солнечной энергии, фотокатализе, расщеплении воды и др. Наночастицы маггемита находят применение в устройствах хранения информации и различных биомедицинских приложениях (внутриклеточная доставка лекарств, гипертермическое лечение онкологических заболеваний, магниторезонансная томография и др.).

Гематит имеет интересные магнитные свойства [5]. При температурах ниже 260 К является антиферромагнетиком. В окрестности 260 К (точка Морина) происходит переориентация спинов с поворотом на 90° , при этом спины становятся скошенными друг относительно друга на угол 5° . В результате перехода Морина благодаря взаимодействию Дзялошинского–Мории в образце устанавливается неколлинеарное упорядочение спинов (spin-canted), приводящее к слабому ферромагнетизму. При температурах выше 950 К гематит переходит в парамагнитное состояние. Фаза $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля 100–119 К [2]. Фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является ферримагнетиком [2].

Полиморфная модификация $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ известна с 1934 года [1]. Однако структурные исследования ε -фазы

были проведены много лет спустя лишь в 1998 году [6], затем полученные данные были уточнены в работе [7]. Фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ остается самой малоизученной, так как до недавнего времени не было надежного и легко воспроизводимого способа выделения этой фазы. Известны лишь способы, позволяющие получать $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде включений в другие фазы оксида железа, однако практического способа выделить ε -фазу в чистом виде до последнего времени не существовало [8,9]. Еще одна трудность заключается в том, что ε -фаза очень нестабильна и самопроизвольно превращается в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Более того $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существует исключительно в виде наночастиц потому, что имеет низкую поверхностную энергию [3].

В работах [11–13] были впервые выделены наночастицы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Магнитные свойства фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оказались еще более удивительными, чем свойства $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В частности, было установлено, что $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает гигантской коэрцитивной силой (до 23 кОе) при комнатной температуре. Это превосходит все известные значения для таких магнитов-рекордсменов, как $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{V}$ или SmCo_5 (коэрцитивная сила является одним из главных критериев пригодности материалов в индустрии магнитной памяти и в спинтронике). Кроме того, фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляет магнитоэлектрические свойства [14] и является хорошим поглотителем миллиметровых электромагнитных волн [15]. Наночастицы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ эффективно поглощают сверхвысокочастотное излучение (СВЧ) с частотой до 182 GHz [15–17], так как эта частота в наночастицах $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответствует естественному ферромагнитному резонансу в нулевом внешнем магнитном поле. Частоту СВЧ поля, соответ-

ствующую резонансному поглощению, можно изменять в широких пределах, если в образец вводить различные примеси (алюминий Al, галлий Ga, индий In) [18–21]. Это, а также попытки получить фундаментальную информацию о механизмах намагничивания ε -фазы оксида железа Fe_2O_3 , привлекают внимание именно к магнито-разбавленным соединениям типа $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$.

В настоящей работе исследованы надежно аттестованные ансамбли ориентированных нанопроволок $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, легированные индием и не содержащие включений других полиморфных модификаций оксида железа. Помимо СКВИД-магнетометра использовали спектрометр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющий регистрировать и изучать по отдельности вклады различных магнитных подсистем образца. Целями работы являются:

- 1) разделение вкладов высокотемпературной магнито-жесткой фазы и низкотемпературной фазы в статическую намагниченность и динамическую магнитную восприимчивость нанопроволок $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$),
- 2) поиск магниторезонансного отклика на магнитный фазовый переход в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$),
- 3) определение типов магнитного упорядочения в высокотемпературной и низкотемпературной магнитных фазах $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$),
- 4) установление роли замещающей примеси индия в формировании магнитных свойств нанопроволок ε -фазы оксида железа Fe_2O_3 .

2. Методика экспериментов и приготовления образцов

Нанопроволоки $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) были изготовлены комбинацией двух известных методов — синтез в обратных мицеллах и золь-гель методом. Было приготовлено два раствора обратных мицелл смешиванием бромида цетилтриметиламмония, 1-бутанола, *n*-октана и воды. Водная фаза первого раствора обратных мицелл содержала растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Водная фаза второго раствора обратных мицелл содержала раствор NH_3 . После этого при быстром перемешивании второй раствор обратных мицелл был добавлен в первый раствор обратных мицелл. Затем в раствор добавляли тетраэтоксисилан и перемешивали в течение 24 h. После этого прекурсор, содержащий наночастицы оксида железа, помещали в матрицу SiO_2 и подвергали отжигу при температуре 975°C . Для получения ориентированных нанопроволок $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) реакционный раствор выдерживали в течение 24 h при повышенной температуре в магнитном поле сверхпроводящего магнита напряженностью 20 кОе. Затем матрицу SiO_2 с нанопроволоками охлаждали, а магнитное поле отключали, что оставляло оси нанопроволок ориентированными в направлении приложения магнитного поля.

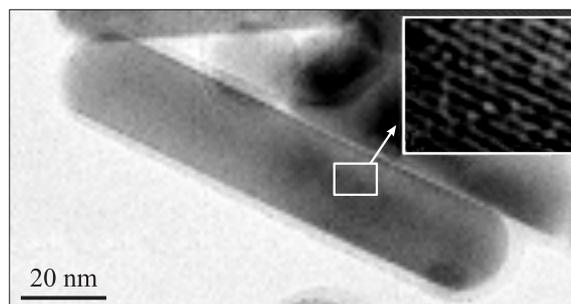


Рис. 1. Изображение отдельной нанопроволоки $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$), полученное на просвечивающем электронном микроскопе. На вставке показано изображение внутренней части нанопроволоки с высоким разрешением, позволяющим различить период кристаллической решетки.

Элементный анализ нанопроволок $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Agilent Technologies, HP 4500). Микрофотографии нанопроволок (рис. 1) были получены на просвечивающем микроскопе JEOL JEM 2000EXII. Для получения микрофотографий нанопроволок предварительно удаляли матрицу SiO_2 травлением в растворе NaOH . Структура нанопроволок была установлена методом рентгеновской дифракции на приборе Rigaku RINT2100.

Элементный анализ показал, что химическая формула полученных нанопроволок $\text{In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что нанопроволоки имеют орторомбическую кристаллическую структуру с пространственной группой $Pna2_1$ и параметрами решетки $a = 5.1409 \text{ \AA}$, $b = 8.7807 \text{ \AA}$, $c = 9.4661 \text{ \AA}$ [18]. В структуре имеется четыре неэквивалентных катионных позиции ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$ благодаря слабому полю лигандов [3]. Одна из них имеет тетраэдрическое окружение, а три другие — октаэдрическое окружение [29]. Ионы индия являются примесью замещения и встраиваются в октаэдрические позиции ионов железа [18]. По микрофотографиям, полученным на просвечивающем микроскопе, были установлены размеры отдельных нанопроволок: длина 80 nm, диаметр 35 nm. Подробно синтез и аттестация нанопроволок описаны в работах [18,30].

Спектры электронного спинового резонанса были получены на спектрометре JEOL, работающем в X-диапазоне частоты (частота микроволнового поля $\nu = 9.4 \text{ GHz}$), с прямоугольным резонатором типа H_{102} , частотой модуляции 100 kHz и диапазоном развёртки постоянного магнитного поля 0–14 кОе. Спектры электронного спинового резонанса регистрировались в виде первой производной мнимой части магнитной восприимчивости $d\chi''/dH$. Температура изменялась в диапазоне от 4–300 K в криостате ESR 900 Oxford Instruments.

Измерения намагниченности нанопроволок проводили с помощью СКВИД магнетометра Quantum Design,

MPMS 5XL. Была измерена температурная зависимость намагниченности M нанопроволок в режиме охлаждения в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 1$ кОе. Петли гистерезиса были получены при температурах 300 и 100 К в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 0-50$ кОе.

Были измерены также температурные зависимости мнимой χ'' и действительной χ' частей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле с амплитудой 4 Ое. Частоты переменного магнитного поля составляли 1, 40, 300, 1400 Hz.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2. представлены петли гистерезиса $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) при температурах 300 и 100 К. Коэрцитивная сила при температуре 300 К составляет $H_c = 6$ кОе. Заметим, что величина коэрцитивной силы в нанопроволоках $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) заметно ниже соответствующей величины $H_c = 23$ кОе в нанопроволоках не содержащих примеси индия [31]. Понижение температуры приводит к значительному уменьшению коэрцитивной силы нанопроволок $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$), так что при температуре 100 К петля магнитного гистерезиса перестает наблюдаться (рис. 2). Происхождение магнитного гистерезиса обусловлено двумя причинами — смещением доменных стенок и вращением вектора намагниченности в доменах под действием внешнего магнитного поля. Как правило,

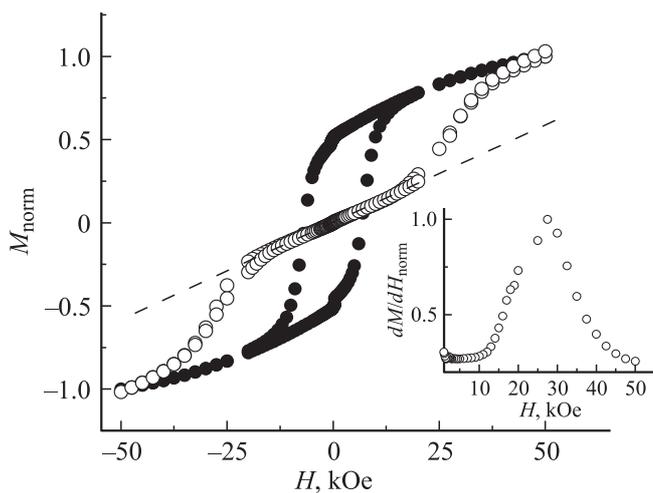


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса в нанопроволоках $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) при температурах 300 К (темные символы) и 100 К (светлые символы). Значение намагниченности нормировано на ее значение в магнитном поле 50 кОе. Пунктирной линией показана линейная зависимость $M(H)$ при $T = 100$ К, характеризующая низкопольной участок $H = 0-25$ кОе. На вставке показана зависимость $dM/dH(H)$ при температуре 100 К, на которой максимум соответствует полю спин-флоп-перехода.

дефектность образца, определяющая динамику движения доменов, является главным фактором для магнитного гистерезиса. Поэтому авторы работы [24] считали дефектность образцов основной причиной гигантской магнитной жесткости ϵ -фазы оксида железа Fe_2O_3 . С этой точки зрения влияние на коэрцитивную силу примесного состава и соответственно структурного состояния образцов ϵ -фазы оксида железа Fe_2O_3 может осуществляться посредством изменения дефектности микроструктуры образцов. При уменьшении размеров образцов до размеров отдельных доменов (переход в однодоменное состояние) ключевым для магнитного гистерезиса является вращение вектора намагниченности, определяющееся магнитной анизотропией. Поэтому для понимания причин большой коэрцитивной силы в нанопроволоках необходимо сравнить размеры нанопроволок с критическим размером однодоменности r_0 . В работе [32] из энергетических соображений была получена формула для r_0 . Для случая цилиндра r_0 определяется по формуле [32]

$$r_0 = \frac{2.6}{M_s} \sqrt{\frac{A}{2\pi}}, \tag{1}$$

где A — обменная жесткость, $M_s = 15.8$ ему/г ($M_s = 84.4$ ему/см³) — намагниченность насыщения [18]. По порядку величины обменную жесткость можно оценить по формуле [33]

$$A = \frac{2JS^2}{r}, \tag{2}$$

где J — обменный интеграл, $S = 5/2$ — спин ионов железа, $r = (4\pi(1-x)n/3)^{-1/3}$ — среднее расстояние между ионами железа (здесь n — концентрация катионных позиций Fe^{3+} , x — атомная доля примесных ионов индия). Обменный интеграл можно оценить из формулы [33]

$$k_B T_c = \frac{2zJS(S+1)}{3}, \tag{3}$$

где k_B — постоянная Больцмана, $T_c = 414$ К — температура Кюри, $z = 6$ — число ближайших соседей [18]. Вычисленное из формулы (3) значение обменного интеграла $J = 16.3 \cdot 10^{-16}$ эрг ($J = 8.2$ см⁻¹) оказалось по порядку величины близким к расчетным значениям $J = 3.85-5.43$ см⁻¹, полученным в работе [19]. Зная обменный интеграл и среднее расстояние между ионами железа $r = 4.4$ Å, по формуле (2) удалось вычислить константу обменной жесткости $A = 4.6 \cdot 10^{-7}$ эрг/см ($A = 4.6 \cdot 10^{-12}$ Дж/м), которая была близка к соответствующей величине в маггемите $A \sim 10^{-11}$ Дж/м [34]. Определив все параметры, входящие в формулу (1), был вычислен критический размер однодоменности $r_0 = 83$ нм. Продольные размеры нанопроволок меньше, чем r_0 , т.е. нанопроволоки находятся в однодоменном состоянии. Это означает, что гистерезис определяется

магнитной анизотропией нанопроволок. Поэтому уменьшение коэрцитивной силы, вызванное добавлением примеси индия в ε -фазу оксида железа Fe_2O_3 или же понижением температуры, обусловлено уменьшением константы магнитной анизотропии. В случае однодоменных частиц теоретическое предельно высокое значение коэрцитивной силы H_c можно определить по формуле [35]

$$H_c = H_a = \frac{2K}{M_s}, \quad (4)$$

где H_a — поле магнитной анизотропии, K — константа магнитной анизотропии. Формула (4) позволяет выполнить оценку „сверху“ константы магнитной анизотропии нанопроволок $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) $K = 2.5 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ($K = 2.5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$), что само по себе является большим значением, однако заметно меньшим, чем соответствующее значение $K = 2 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ в нанопроволоках, не содержащих примеси индия [18]. Причиной большой константы магнитной анизотропии и соответственно коэрцитивной силы, может являться ненулевой орбитальный магнитный момент ионов железа Fe^{3+} . Обычно в переходных металлах с наполовину заполненной $3d$ -оболочкой орбитальный момент равен нулю (орбитальный магнитный момент „заморожен“). Искажения кристаллической структуры могут приводить к тому, что орбитальный момент оказывается отличным от нуля (частичное „размораживание“). Ранее наличие искажений в координационном многограннике ε -фазы оксида железа Fe_2O_3 было обнаружено в работе [22]. Подтверждением предположения о наличии орбитального магнитного момента у ионов железа является работа [36], в которой исследовался рентгеновский магнитный круговой дихроизм в $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Согласно расчетам методом молекулярных орбиталей искажения в кристаллической решетке приводят к сильной гибридизации между ионами железа $\text{Fe}(3d)$ и кислорода $\text{O}(2p)$ [37]. В результате гибридизации за счет частичного переноса заряда с ионов $\text{O}(2p)$ на ионы $\text{Fe}(3d)$ на ионах железа возникает ненулевой орбитальный момент. За счет спин-орбитальной связи наличие орбитального момента приводит к сильной магнитной анизотропии и, как следствие, к большой величине коэрцитивной силы. Уменьшение магнитной анизотропии при понижении температуры или добавлении примеси индия может быть обусловлено искажениями координационного многогранника, затрагивающими тетраэдрические позиции ионов Fe^{3+} . Этот фазовый переход приводит к ослаблению спин-орбитального взаимодействия ионов Fe^{3+} за счет уменьшения их орбитального магнитного момента.

Значение намагниченности насыщения при температуре 300 К в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) составляет $0.28 \mu_B$ (μ_B — магнетон Бора) на один ион железа Fe^{3+} [18], что близко к соответствующему значению в образцах, не содержащих индия [18], и заметно ниже ожидаемого значения $5 \mu_B$, полученного в предположении ферромагнитного упорядочения в образце. Это расхождение означает, что при высоких температурах в

образцах ε -фазы оксида железа Fe_2O_3 имеет место ферромагнитное коллинеарное или же неколлинеарное антиферромагнитное упорядочение спинов. Первой точки зрения придерживаются авторы работ [3,6,11,12,22,23]. Вторую точку зрения имеют авторы работ [3,24–28]. На наш взгляд вид петли гистерезиса (сильно нелинейная зависимость $M(H)$) говорит в пользу того, что исследуемые образцы при высоких температурах являются коллинеарным ферромагнетиком. В пользу этой точки зрения указывают также данные нейтронной дифракции [22] и теоретические расчеты магнитной структуры [19] фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Магнитные моменты двух ионов железа Fe^{3+} в искаженном октаэдрическом окружении одинаковы по величине $3.9 \mu_B$ и противоположно направлены, поэтому не дают вклада в суммарную намагниченность. Ненулевая намагниченность при высоких температурах обусловлена противоположно направленными неодинаковыми по величине магнитными моментами ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении (магнитный момент $-2.4 \mu_B$) и правильном октаэдрическом окружении (магнитный момент $3.7 \mu_B$). Результирующий вектор намагниченности направлен вдоль кристаллографического направления a , а магнитный момент, приходящийся на один ион железа, составляет $0.33 \mu_B$.

При низких температурах полевая зависимость $M(H)$ сильно отличается от той же зависимости при высоких температурах (рис. 2). При температуре 100 К коэрцитивная сила равна нулю, а форма зависимости $M(H)$ близка к линейной, за исключением окрестности 28 кОе, в которой происходит „излом“ зависимости. В целом линейная зависимость $M(H)$ указывает на антиферромагнитный характер магнитного упорядочения в образце при низких температурах. Не исключено, что в антиферромагнитном состоянии магнитные моменты подрешеток не строго антипараллельны, т.е. имеет место слабый ферромагнетизм, который может являться причиной метамагнитного поведения [24,28]. Ярким проявлением метамагнетизма является спин-флоп переход, проявляющийся в виде „ступени“ или „излома“ на полевой зависимости намагниченности (рис. 2). Спин-флоп переход является магнитным фазовым переходом, при котором направление намагниченности магнитных подрешеток поворачивается перпендикулярно ориентации магнитного поля. Поле спин-флоп перехода H_{sf} определяется значениями обменного поля H_e и поля анизотропии H_a . В „конечных“ антиферромагнетиках (имеющих большую долю поверхностных атомов с дефицитом обменных связей) поле спин-флоп перехода H_{sf} определяется по формуле [38,39]

$$H_{sf} = \sqrt{H_e H_a + H_a^2}, \quad (5)$$

где $H_e = zJS/g\mu_B$ — обменное поле [40] (здесь g — g -фактор ионов Fe^{3+} , принятый нами равным 2). Значение обменного поля составляет 1318 кОе. Зная значение H_e и полагая что „излом“ на зависимости $M(H)$ в окрестности 28 кОе отвечает спин-флоп переходу,

вычислили поле анизотропии $H_a = 600$ Ое при температуре 100 К. Таким образом установлено, что понижение температуры приводит к резкому уменьшению магнитной анизотропии.

Обсудим теперь влияние магнитного фазового перехода в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) на температурные зависимости статической намагниченности. Температурная зависимость намагниченности изображена на рис. 3. При температуре $T_c = 414$ К нанопроволоки переходят в магнитоупорядоченное состояние (скорее всего в ферромагнитное) [18], о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на зависимости намагниченности M от напряженности магнитного поля H (рис. 2). При сравнительно высоких температурах $T > 190$ К в магнитоупорядоченном состоянии наблюдается рост намагниченности при понижении температуры (рис. 3). В окрестности 190 К происходит резкое уменьшение намагниченности, которая при дальнейшем понижении температуры остается почти постоянной. Подобный магнитный фазовый переход в окрестности 120 К наблюдался в чистых образцах ε -фазы оксида железа Fe_2O_3 не содержащих примеси индия. Механизм и причины этого фазового перехода до настоящего времени остаются неизвестными. Существует две точки зрения. Согласно одной из них магнитный фазовый переход отвечает переходу в несоизмерную магнитную фазу [11,22]. Согласно другой — является переходом в скошенную антиферромагнитную фазу [24,28]. На наш взгляд полевая зависимость $M(H)$ свидетельствует о правильности второй точки зрения.

Нет оснований исключать и другие механизмы магнитного перехода. Известно, что на критический размер однодоменности может влиять величина константы анизотропии: чем выше анизотропия, тем больше критический характерный размер однодоменности [3,11,41]. При высоких температурах, когда константа анизотропии большая, размеры нанопроволок оказываются меньше критического размера однодоменности, т.е. нанопроволоки находятся в однодоменном состоянии. Понижение температуры приводит к уменьшению константы анизотропии K во время магнитного фазового перехода и, как следствие, к уменьшению критического размера однодоменности. При определенной температуре наступает момент, когда размер нанопроволок оказывается больше, чем критический размер однодоменности и нанопроволоки перестают быть однодоменными. Кроме того, уменьшение анизотропии, в свою очередь, приводит к увеличению толщины доменной стенки, которая может стать больше, чем размеры нанопроволок. Когда это происходит, в образце возникает магнитно-неоднородная вихревая структура, приводящая к резкому уменьшению намагниченности [3,11,42].

Другой механизм наблюдающегося магнитного перехода может быть связан с поворотом оси легкого намагничивания подобно тому, как это происходит в гематите ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в окрестности 260 К (переход Морина) [43]. Наблюдаемый магнитный переход может быть

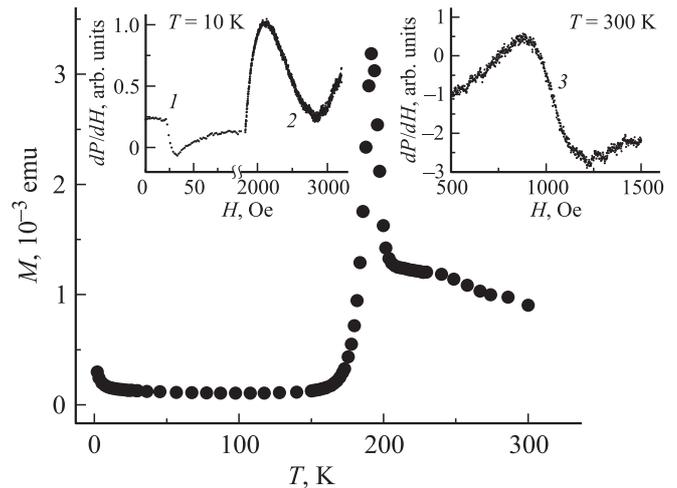


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности M нанопроволок $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$), измеренная в магнитном поле напряженностью 1 кОе в режиме охлаждения. На вставках показаны фрагменты спектров электронного спинового резонанса, соответствующие высокотемпературной и низкотемпературной фазам. Цифрами пронумерованы резонансные линии в спектре.

обусловлен конкуренцией вкладов двух типов магнитных анизотропий — одноионной анизотропии и анизотропии диполь-дипольного взаимодействия [29]. Одноионная анизотропия стремится ориентировать вектор намагниченности нанопроволок вдоль c , анизотропии диполь-дипольного взаимодействия — перпендикулярно c (вдоль a). При высоких температурах преобладает вклад анизотропии диполь-дипольного взаимодействия, поэтому вектор намагниченности направлен вдоль a . Понижение температуры приводит сначала к компенсации вкладов от обоих типов анизотропий в окрестности магнитного перехода. Затем начинает преобладать вклад одноионной анизотропии, поэтому вектор намагниченности поворачивается на 90° , т.е. становится направленным вдоль c .

Таким образом, магнитный фазовый переход сопровождается либо уменьшением абсолютной величины магнитной анизотропии при сохранении ориентации оси легкого намагничивания, либо изменением направления оси легкого намагничивания (при этом абсолютная величина магнитной анизотропии может изменяться привычным образом, т.е. увеличиваться с понижением температуры).

Нами были получены спектры электронного спинового резонанса в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$). Положение резонансных линий зависит от величины константы магнитной анизотропии и направления оси легкого намагничивания. Спектр нанопроволок при температурах ниже температуры магнитного фазового перехода состоит из двух линий 1 и 2 (вставка на рис. 3). После магнитного перехода в спектре наблюдается единственная линия 3 (вставка на рис. 3). Линия вблизи

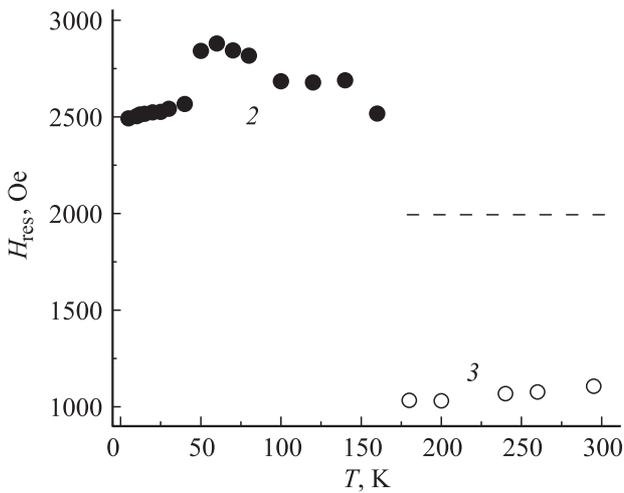


Рис. 4. Температурные зависимости резонансных полей H_{res} линий 2 и 3. Штриховой линией показано ожидаемое значение резонансного поля спектра электронного спинового резонанса в образце после магнитного фазового перехода, сопровождающегося изменением лишь направления оси легкого намагничивания.

нулевого магнитного поля, подобная линии 1, наблюдалась ранее в спектрах электронного спинового резонанса самых различных систем: эпитаксиальные мультислои Fe/Cr/Fe [44], тонкие пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [45], парамагнитные ионы в синтетическом форстерите [46]. Такие линии могут быть обусловлены следующими причинами: естественный ферромагнитный резонанс (резонанс в отсутствие внешнего магнитного поля) или резонанс синглетных состояний некрамерсовых ян-теллеровских ионов Fe^{2+} [46]. Ее происхождение также может быть связано с нерезонансными электрическими потерями в образце, зависящими от магнитного поля, т.е. с магнетосопротивлением образца [44,45]. В нанопроволоках отсутствуют ионы Fe^{2+} , а естественный ферромагнитный резонанс наблюдается при больших частотах [18], поэтому вероятнее всего возникновение этой линии не связано с возбуждением магнитного резонанса. Известно, что поглощение микроволновой мощности в спектрометре зависит от добротности резонатора с образцом, которая, в свою очередь, зависит от сопротивления образца в магнитном поле [47]. При наличии магнетосопротивления развертка магнитного поля в спектрометре приводит к появлению в спектре нерезонансной линии.

Резонансные поля H_{res} линий 2 и 3, соответствующие низкотемпературной и высокотемпературной фазам, соответственно, сильно отличаются (рис. 4). Выше уже отмечалось, что положение резонансных линий чувствительно как к величине магнитной анизотропии, так и к ориентации оси легкого намагничивания относительно постоянного магнитного поля спектрометра. Для того чтобы оценить роль каждого из двух факторов предположим, что в процессе магнитного фазового перехода

величина магнитной анизотропии остается постоянной. Тогда поворот оси легкого намагничивания в процессе магнитного фазового эквивалентен изменению ориентации образца в резонаторе спектрометра. Воспользуемся формулами Киттеля [48] для оценки отклонения резонансных полей от теоретического значения, соответствующего g -фактор $g = 2$, при параллельной ($H_{\text{res}})_{\parallel}$ и перпендикулярной ($H_{\text{res}})_{\perp}$ ориентациях образца относительно магнитного поля спектрометра. Оценки приводят к следующим значениям: $(H_{\text{res}})_{\parallel} = -\pi M_s = -265$ Oe, $(H_{\text{res}})_{\perp} = H_0 - (H_0(H_0 - 2\pi M_s))^{1/2} = 277$ Oe. Здесь $H_0 = 3300$ Oe — резонансное поле в отсутствие магнитной анизотропии. Выполненные оценки означают, что изменение резонансного поля в результате магнитного фазового перехода, если он сопровождается лишь изменением направления оси легкого намагничивания, не должно превышать $(H_{\text{res}})_{\perp} - (H_{\text{res}})_{\parallel} = 542$ Oe, что заметно ниже наблюдаемого изменения, которое составляет около 1500 Oe. Таким образом данные электронного

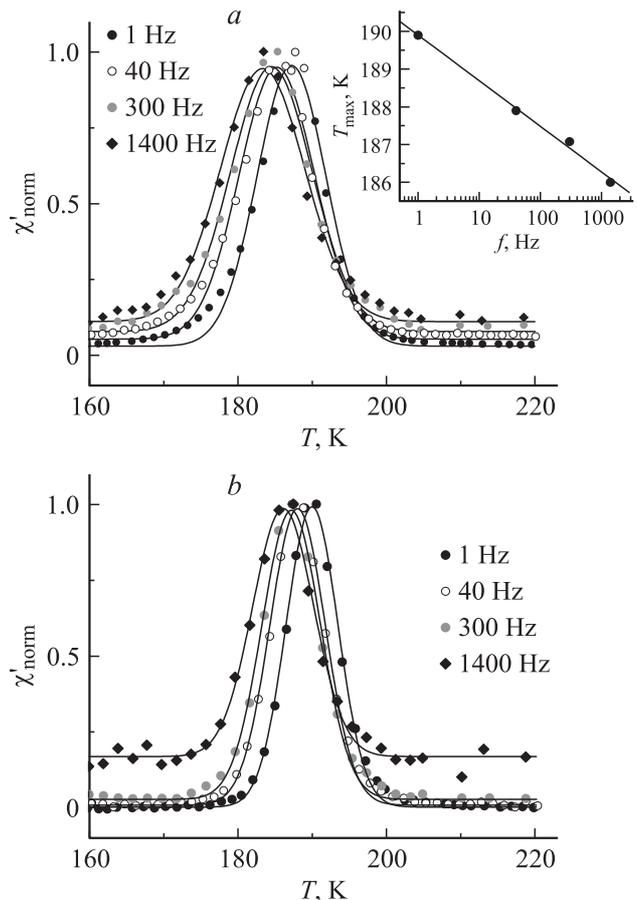


Рис. 5. *a)* Температурные зависимости действительной части χ' динамической магнитной восприимчивости. На вставке изображена зависимость максимума T_{max} от частоты f переменного магнитного поля. *b)* Температурные зависимости мнимой части χ'' динамической магнитной восприимчивости. Магнитные восприимчивости χ' и χ'' нормированы на значения в максимумах.

спинового резонанса также свидетельствуют в пользу изменения абсолютного значения константы магнитной анизотропии.

Обсудим теперь влияние магнитного фазового перехода в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) на динамическую магнитную восприимчивость. Температурные зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей динамической магнитной восприимчивости при различных частотах переменного магнитного поля изображены на рис. 5, *a*, 5, *b*. В окрестности магнитного фазового перехода наблюдается максимум на зависимостях $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$. Наблюдается весьма необычное уменьшение температуры максимума T_{\max} при увеличении частоты f переменного магнитного поля (рис. 5, *a*, 5, *b*). В других материалах (спиновых стеклах, суперпарамагнитных наночастицах, мономолекулярных магнетиках и др.) наблюдается обратная ситуация, т.е. с увеличением частоты f переменного магнитного поля наблюдается увеличение температуры максимума T_{\max} , которое описывается формулой Аррениуса $f = f_0 \exp(-E_a/k_B T_{\max})$ (здесь E_a — энергия магнитной анизотропии), либо другими возрастающими функциями. Ранее необычную зависимость $T_{\max}(f)$, схожую с нашей зависимостью, наблюдали в CeRhSn_3 [49], $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [50], SrRuO_3 [51], NaNiO_2 [52]. По мнению авторов работы [52], такая зависимость $T_{\max}(f)$ может быть обусловлена тем, что имеется несколько релаксационных каналов — медленных и быстрых, вклады которых перераспределяются при изменении температуры. На наш взгляд в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) необычная зависимость $T_{\max}(f)$ вероятнее всего обусловлена резким понижением магнитной анизотропии в окрестности магнитного фазового перехода. Таким образом, исследование динамической магнитной восприимчивости также свидетельствует о резком уменьшении абсолютной величины магнитной анизотропии, сопровождающем магнитный фазовый переход в окрестности 190 К.

4. Выводы

В нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($x = 0.24$) обнаружен магнитный фазовый переход при 190 К, сопровождающийся резким уменьшением константы магнитной анизотропии, значение которой при $T = 300$ К составляет $2.5 \cdot 10^5$ erg/cm³. Понижение константы магнитной анизотропии уменьшает коэрцитивную силу и намагниченность однодоменных нанопроволок. В низкотемпературной фазе обнаружен спин-флип переход, вызванный магнитным полем напряженностью 28 кОе. Магнитный фазовый переход приводит к существенной перестройке спектра электронного спинового резонанса. Подавляется нерезонансный сигнал вблизи нулевого магнитного поля, который может быть обусловлен микроволновым магнетосопротивлением образца, и смещается положение резонансной линии. Скачкообразное уменьшение

константы магнитной анизотропии является причиной аномальной частотной зависимости положения максимума на динамической магнитной восприимчивости.

Список литературы

- [1] H. Forestier, G. Guoit-Guillain. C.R. Acad. Sciences **199**, 720 (1934).
- [2] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis. Chem. Mater. **14**, 969 (2002).
- [3] J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, S. Ohkoshi. Chem. Mater. **22**, 6483 (2010).
- [4] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. J. Am. Chem. Soc. **131**, 18299 (2009).
- [5] S.T. Lin. Phys. Rev. **116**, 1447 (1959).
- [6] E. Tronc, C. Chanecac, J.P. Jolivet. J. Solid State Chem. **139**, 93 (1998).
- [7] K. Kelm, W. Mader. Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 2383 (2005).
- [8] R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova, M. Vujtek. Hyperfine Interact. **139/140**, 597 (2002).
- [9] А. Ланчок, М. Миглиерини, Я. Когоут. Физика металлов и металловедение **109**, 562 (2010).
- [10] J. Tucek, S. Ohkoshi, R. Zboril. Appl. Phys. Lett. **99**, 253 108 (2011).
- [11] M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. Martin Marero, J. Nogues. J. Appl. Phys. **98**, 044 307 (2005).
- [12] J. Jin, S. Ohkoshi, K. Hashimoto. Adv. Mater. **16**, 48 (2004).
- [13] M. Popovici, M. Gich, D. Niznansky, A. Roig, C. Savii, Ll. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. de Brion, G. Chouteau, J. Nogues. Chem. Mater. **16**, 5542 (2004).
- [14] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, N. Bellido, Ch. Simon, C. Fleta. Nanotechnology **17**, 687 (2006).
- [15] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, S. Sasaki. Angew. Chem. **46**, 8392 (2007).
- [16] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi. J. Am. Chem. Soc. **131**, 1170 (2009).
- [17] M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, T. Suemoto, S. Ohkoshi. J. Appl. Phys. **111**, 07A726 (2012).
- [18] S. Sakurai, S. Kuroki, H. Tokoro, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. Adv. Funct. Mater. **17**, 2278 (2007).
- [19] S. Ohkoshi, A. Namai, S. Sakurai. J. Phys. Chem. C **113**, 11235 (2009).
- [20] A. Namai, S. Kurahashi, H. Hachiya, K. Tomita, S. Sakurai, K. Matsumoto, T. Goto, S. Ohkoshi. J. Appl. Phys. **107**, 09A955 (2010).
- [21] M.N. Afsar, Z. Li, K.A. Korolev, A. Namai, S. Ohkoshi. J. Appl. Phys. **109**, 07E316 (2011).
- [22] 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).
- [23] E. Tronc, C. Chanecac, J.P. Jolivet, J.M. Greneche. J. Appl. Phys. **98**, 053 901 (2005).
- [24] M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C.D'Orleans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky. Chem. Mater. **17**, 1106 (2005).
- [25] J.-M. Trautmann, H. Forestier. C.C.R. Acad. Sci. **261**, 4423 (1965).

- [26] R. Schrader, G. Buttner. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **320**, 220 (1963).
- [27] I. Dezsi, J.M.D. Coey. *Phys. Status Solidi A* **15**, 681 (1973).
- [28] J.-L. Rehspringer, S. Vilminot, D. Niznansky, K. Zaveta, C. Estournes, M. Kurmoo. *Hyperfine Interact.* **166**, 475 (2005).
- [29] S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1946 (2005).
- [30] K. Yamada, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, T. Yoninaga, A. Namai, S. Ohkoshi. *J. Appl. Phys.* **111**, 07B506 (2012).
- [31] S. Sakurai, J.-I. Shimoyama, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. *Chem. Phys. Lett.* **458**, 333 (2008).
- [32] W.F. Brown. *Phys. Rev.* **105**, 1479 (1957).
- [33] H. Kronmuller, M. Fahnle. *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*. Cambridge University Press, Cambridge (2003). 432 p.
- [34] W. Wu, X.H. Xiao, S.F. Zhang, T.C. Peng, J. Zhou, F. Ren, C.Z. Jiang. *Nanoscale Res. Lett.* **5(9)**, 1474 (2010).
- [35] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*. Clarendon Press, Berlin (1997). 444 p.
- [36] 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).
- [37] M. Yoshikiyo, K. Yamada, A. Namai, S. Ohkoshi. *J. Phys. Chem. C* **116**, 8688 (2012).
- [38] S.G.E. te Velthuis, J.S. Jiang, S.D. Bader, G.P. Felcher. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 127203 (2002).
- [39] V.V. Ustinov. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2219 (2007).
- [40] X.-Y. Wang, L. Wang, Z.-M. Wang, G. Su, S. Gao. *Chem. Mater.* **17**, 6369 (2005).
- [41] R. Skomski, J.M.D. Coey. *Permanent Magnetism*. IOP, Bristol (1999). 174 p.
- [42] M.E. Schabes. *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 249 (1991).
- [43] F.J. Morin. *Phys. Rev.* **78** (1950).
- [44] J.J. Krebs, P. Lubitz, A. Chaiken, G.A. Prinz. *J. Appl. Phys.* **69**, 4795 (1991).
- [45] M. Golosovsky, M. Monod, P.K. Muduli, R.C. Budhani, L. Mechin, P. Perna. *Phys. Rev. B* **76**, 184414 (2007).
- [46] В.Ф. Тарасов. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 370 (1998).
- [47] Ч. Пул. *Техника ЭПР-спектроскопии*. М. Мир, (1970). 557 с.
- [48] C. Kittel. *Phys. Rev.* **73**, 155 (1948).
- [49] V.K. Anand, D.T. Adroja, A.D. Hillier, W. Kockelmann, A. Fraile, A.M. Strydom. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 276001 (2011).
- [50] M. Ziese. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 263 (2008).
- [51] C. Sow, D. Samal, P.S. Anil Kumar. *J. Appl. Phys.* **111**, 07E121 (2012).
- [52] P.J. Baker, T. Lancaster, S.J. Blundell, M.L. Brooks, W. Hayes, D. Prabhakaran, F.L. Pratt. *Phys. Rev. B* **72**, 104414 (2005).