

УДК 537.622.4

МАГНЕТИЗМ И МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В НАНОПРОВОЛОКАХ ДИАМАГНИТНО-РАЗБАВЛЕННЫХ СВЕРХСИЛЬНЫХ МАГНИТОВ $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$

© 2024 г. А. И. Дмитриев^{1,*}, М. С. Дмитриева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук», Черноголовка, Россия

*E-mail: aid@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023

После доработки 16.10.2023

Принята к публикации 31.10.2023

Измерены температурные зависимости намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$ в режиме охлаждения и нагревания. При температуре 150 К наблюдается резкое падение их намагниченности. Получены доказательства того, наблюдаемый магнитный фазовый переход сопровождается опрокидыванием намагниченности вследствие спин-переориентационного перехода первого рода. Экспериментальные результаты описываются в рамках термодинамического подхода.

DOI: 10.31857/S0367676524020116, EDN: RRPCDN

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды железа (III) существуют в четырех основных полиморфных модификациях: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (магемит), $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, каждая из которых имеет различные структурные, электрические и магнитные свойства [1,2]. Гематит является наиболее устойчивым полиморфом. Метастабильный $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в последние годы привлек внимание из-за его огромного значения коэрцитивной силы до 20 кЭ при комнатной температуре и способности поглощать электромагнитные волны миллиметрового диапазона [3,4]. Все вместе это обеспечивает большой потенциал применимости $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для фотокатализа, газовых датчиков, магнитных/электрических перестраиваемых высокоскоростных устройств беспроводной связи и биомедицинских приложений [5–10]. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ мало подходит для применения в постоянных магнитах из-за его низкой остаточной намагниченности. Ожидается, что он будет применяться в магнитных носителях информации высокой плотности, требующих низкой остаточной намагниченности, сильной магнитной анизотропии и большой коэрцитивной силы, чтобы термические флуктуации не приводили к потере ориентации магнитного момента и к потере информации [11,12].

В условиях сильной анизотропии магнитные поля, требуемые для переключения направления намагниченности (а значит изменения битового состояния ячейки памяти), становятся неприемлемо

большими. Это обозначило задачу разработки терромагнитного способа записи/стирания информации при переходе температуры магнитной среды через точку компенсации или температуру спиновой переориентации. Спонтанная спиновая переориентация происходит в наночастицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре $T = 154$ К [13]. Поднять температуру спин-переориентационного перехода в наночастицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно вплоть до комнатной путем диамагнитного разбавления $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ путем введения различных примесей In, Ga, Al [14–15]. Из вышесказанного можно заключить, что исследования параметров магнитного фазового перехода в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являются приоритетными для области современного материаловедения, занимающейся поиском и созданием новых материалов для элементной базы приборов спинтроники. Спин-переориентационный переход в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сопровождается аномалиями магнитных свойств. Динамическая магнитная восприимчивость в окрестности перехода имеет максимум [16], коэрцитивная сила проходит через минимум [17]. Исходя из этого, наночастицы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вблизи спин-переориентационного перехода привлекательны для использования в качестве магнитомягких и магнитострикционных материалов.

Цель работы: установление механизмов перемагничивания, определение микроскопических параметров обменного взаимодействия, разделение вкладов высокотемпературной и низкотемпературной фаз в суммарную намагниченность наночастиц, а также поиск магнитодинамических

и термодинамических закономерностей магнитного фазового перехода в них.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$ сферической формы со средним диаметром 25 нм были изготовлены путем использования двух методов: синтеза в обратных мицеллах и золь-гель метода [14,15]. Наночастицы вырастали в растворе обратных мицелл, содержащем нитраты железа и индия. Аттестацию наночастиц проводили методами масс-спектрометрии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции [14,15]. Наночастицы имеют орторомбическую кристаллическую структуру с четырьмя неэквивалентными катионными позициями ионов Fe^{3+} . Одна из них имеет тетраэдрическое окружение, а три другие — октаэдрическое окружение. Ионы индия являются примесью замещения и встраиваются в октаэдрические позиции ионов железа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$, измеренные в режиме охлаждения и нагревания. При понижении температуры наблюдается рост намагниченности, который сменяется резким падением при температуре $T_{\text{SR}} = 150$ К. В сравнительно

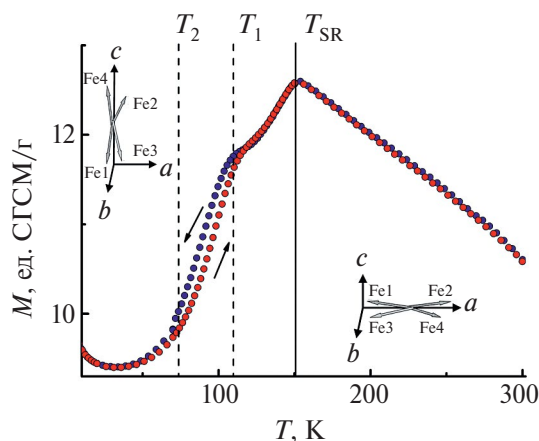


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$, измеренные при охлаждении (синие символы) и нагревании (красные символы). Сплошной вертикальной линией обозначена температура спин-переориентационного перехода $T_{\text{SR}} = 150$ К. Пунктирными вертикальными линиями обозначены температуры T_1 и T_2 , соответствующие области метастабильного состояния сосуществования обеих фаз. Стрелками указаны направления изменения температуры. На врезках схематически изображены направления намагниченности каждой из подрешеток железа относительно кристаллографических осей в каждой из фаз.

узком интервале температур $T = 75\text{--}150$ К намагниченность образца уменьшается почти до нуля (рис. 1). При повышении температуры образец принимает исходное значение намагниченности при более высоких температурах, т.е. наблюдается температурный гистерезис. Гистерезисные явления, сопровождающие образование зародышей другой фазы и протекание фазовых превращений с конечной скоростью, характерны для фазовых переходов первого рода. Интервал температур $T = 75\text{--}125$ К, где наблюдается температурный гистерезис, соответствует области сосуществования метастабильных состояний. Зародышами новой фазы обычно служат доменные стенки, так как в них всегда имеются участки, в которых направление намагниченности совпадает с таковым в новой фазе.

К настоящему времени наблюдаемый магнитный фазовый переход из высокотемпературной фазы (ВТФ) с высоким значением намагниченности в низкотемпературную фазу (НТФ) с низким значением намагниченности был описан в рамках различных подходов и приближений [11, 13, 17]. Ключевым из них является магнитодинамический подход, согласно которому наблюдаемый магнитный фазовый переход есть спин-переориентационный переход. Этот переход характеризуется тем, что при изменении температуры, меняется ориентация намагниченности относительно кристаллографических осей (осей легкого намагничивания). В общем случае имеют место быть три возможные фазы. Две коллинеарные фазы с $\theta = 0, \pi$, $K_1 \geq 0$ (ВТФ) и $\theta = \pi/2, 3\pi/2$, $K_1 + 2K_2 \leq 0$ (НТФ) с анизотропией типа легкая ось и легкая плоскость, соответственно [18]. И угловая фаза с $\sin^2\theta = -K_1/2K_2$, $K_1 < 0$ и $K_1 + 2K_2 \geq 0$ с анизотропией типа конус осей легкого намагничивания [18]. Здесь θ — угол, задающий ориентацию вектора намагниченности в кристалле, K_1 и K_2 — первая и вторая константы магнитной анизотропии. Если при изменении температуры K_1 изменяет знак, а $K_2 > 0$, то в кристалле могут существовать обе коллинеарные фазы и угловая фаза. Спиновая переориентация происходит в виде двух фазовых переходов второго рода. При $K_2 < 0$ угловая фаза является неустойчивой, и температурные области существования коллинеарных фаз перекрываются (рис. 2).

Спиновая переориентация происходит в виде одного фазового перехода первого рода. Изменение знака констант анизотропии $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при изменении температуры связывают с конкуренцией вкладов одноионной и диполь-дипольной анизотропий, имеющих различную температурную зависимость [13].

Другим фундаментальным подходом является термодинамический, который будет рассмотрен ниже. Для этого воспользуемся моделью Слихтера

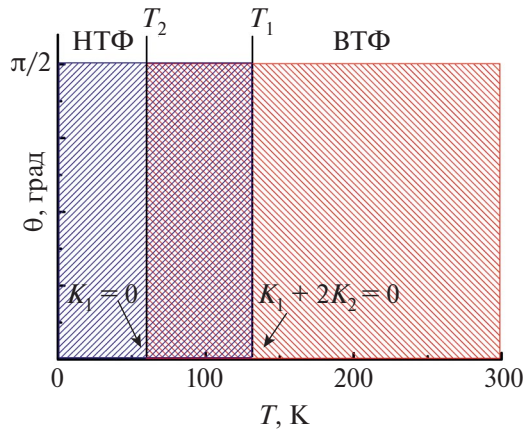


Рис. 2. Схема фазовой диаграммы наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$ в координатах (θ, T) . Области с наклонной штриховкой соответствуют каждой из фаз (ВТФ и НТФ). Вертикальными линиями обозначены температуры T_1 и T_2 , соответствующие областям метастабильного сосуществования обеих фаз. Этой области соответствует перекрестная штриховка. Перекрывающиеся границы областей сосуществования фаз при температурах T_1 и T_2 задаются выражениями $K_1(T_2) = 0$ и $K_1(T_1) + 2K_2 = 0$ (см. врезки).

и Дрикамера [19], обычно применяемой для описания термодинамики перехода из низкоспинового в высокоспиновое состояние ионов переходных металлов при спин-кроссовере. В работе Сликтера и Дрикамера энергия Гиббса записывается в виде [19]:

$$G = (1 - \gamma)G_{\text{LT}} + \gamma G_{\text{HT}} - TS_{\text{mix}} + g_{\text{int}}. \quad (1)$$

Здесь G_{LT} и G_{HT} – потенциалы Гиббса НТФ и ВТФ, соответственно; γ – приведенное количество ВТФ; T – температура; $S_{\text{mix}} = -k_B[\gamma \ln \gamma + (1 - \gamma) \ln(1 - \gamma)]$ – конфигурационная энтропия (k_B – постоянная Больцмана); $g_{\text{int}} = \Gamma \gamma(1 - \gamma)$ – энергия взаимодействия (Γ – параметр взаимодействия). Уравнение равновесия фаз получается приравниванием к нулю производной энергии Гиббса по параметру γ :

$$\frac{dG}{d\gamma} = -G_{\text{LT}} + G_{\text{HT}} + (1 - 2\gamma) - k_B T \ln \left(\frac{1 - \gamma}{\gamma} \right) = 0 \quad (2)$$

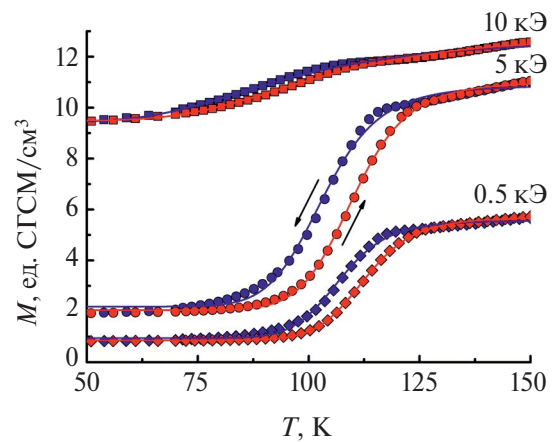


Рис. 3. Фрагменты температурных зависимостей намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$ в окрестности температурного гистерезиса, измеренные в различных магнитных полях. Стрелками указаны направления изменения температуры. Сплошными линиями показаны аппроксимации.

или

$$\Delta H - T\Delta S + (1 - 2\gamma) - k_B T \ln \left(\frac{1 - \gamma}{\gamma} \right) = 0, \quad (3)$$

где ΔH и ΔS – изменение энтальпии и энтропии при магнитном фазовом переходе. Решая уравнение (3) допустив, что $\Gamma \rightarrow 0$, можно записать уравнение, описывающее зависимость $\gamma(T)$:

$$\gamma = \frac{1}{1 + \exp \left[\Delta H \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}} \right) \right]}, \quad (4)$$

где $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$ – температура, при которой $\gamma = 0.5$ (равновесие между НТФ и ВТФ).

Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ определяется вкладами намагниченностей НТФ и ВТФ:

$$M(T) = (1 - \gamma)M_{\text{LT}} + \gamma M_{\text{HT}}, \quad (5)$$

где M_{LT} и M_{HT} – намагниченности НТФ и ВТФ, соответственно. Значения M_{LT} и M_{HT} в узком диапазоне температур магнитного фазового перехода можно принять постоянными.

Таблица 1. Термодинамические характеристики спин-переориентационного фазового перехода в наночастицах $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$.

	$T_{1/2\downarrow}$, К	$T_{1/2\uparrow}$, К	ΔT , К	ΔH , кДж/моль
0.5 кЭ	107.1	112.7	5.6	4.1
5 кЭ	103.4	110.2	6.8	13.9
10 кЭ	95.1	103.5	8.4	17.5

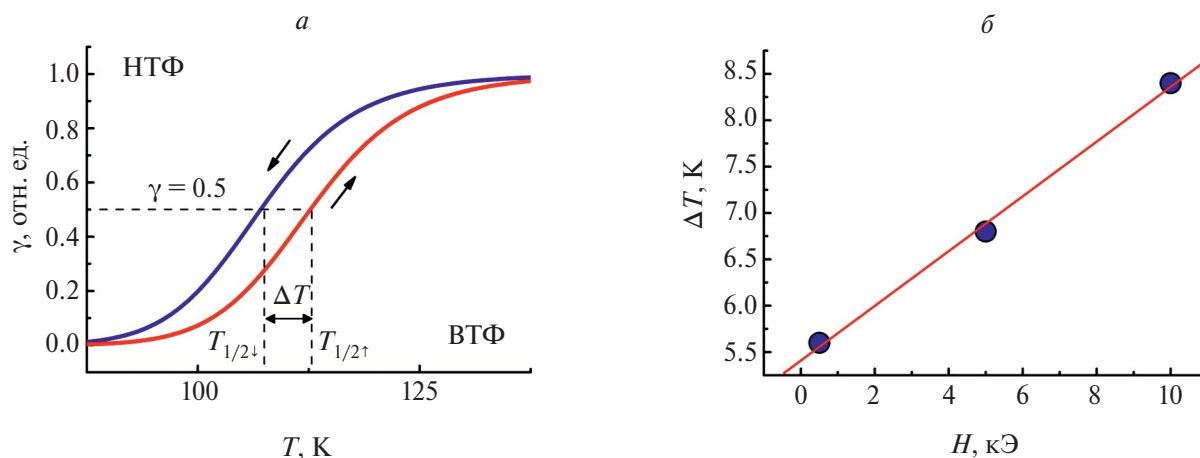


Рис. 4. Фазовая диаграмма наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$ в координатах (γ, T) . Стрелками указаны направления изменения температуры. Вертикальными пунктирными линиями обозначены температуры $T_{1/2\downarrow}$ и $T_{1/2\uparrow}$, при которых $\gamma = 0.5$ (отмечено горизонтальной пунктирной линией) соответствует равновесию ВТФ и НТФ. Разность $T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ есть ширина температурного гистерезиса спиновой переориентации ΔT . Полевая зависимость смещения температуры спиновой переориентации $\Delta T(H)$. Сплошной линией показана аппроксимация линейной функцией.

На рис. 3 представлены фрагменты температурных зависимостей намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$ в окрестности температурного гистерезиса, измеренные в различных магнитных полях. Сплошными линиями показана аппроксимация с помощью выражения (5). Из аппроксимации были определены значения намагниченностей $M_{\text{ЛТ}}$ и $M_{\text{НТ}}$, энтальпии и энтропии, а также другие термодинамические характеристики обсуждаемого спин-переориентационного перехода, регистрируемого в различных магнитных полях (табл. 1).

На рис. 4а приведен пример температурной зависимости γ , установленной из аппроксимации. Из табл. 1 следует, что под влиянием магнитного поля напряженностью H происходит линейное смещение температур переориентации $\Delta T(H) \sim H$ (рис. 4б), в согласии с теоретическими представлениями [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерения магнитных свойств в области спиновой переориентации обнаруживают температурный гистерезис при охлаждении и нагревании наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$, характерный для фазового перехода первого рода. Разделены вклады высокотемпературной фазы с высоким значением намагниченности и низкотемпературной фазы с низким значением намагниченности в суммарную намагниченность наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$. Установлены основные термодинамические закономерности магнитного фазового перехода. Определены энтальпии и энтропии, а также другие термодинамические характеристики спин-переориентационного перехода, регистрируемого

в различных магнитных полях. Обнаружено, что спин-переориентационный переход является магниточувствительным.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № FFSG-2024-0009. Авторы признательны Р.Б. Моргунову за предоставленные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Machala L., Tucek J., Zboril R. // Chem. Mater. 2011. V. 23. No. 14. P. 3255.
2. Zboril R., Mashlan M., Petridis D. // Chem. Mater. 2002. V. 14. No. 3. P. 969.
3. Namai A., Sakurai S., Nakajima M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. V. 131. No. 3. P. 1170.
4. Namai A., Yoshikiyo M., Yamada K. et al. // Nature Commun. 2012. V. 131. Art. No. 1035.
5. Peeters D., Barreca D., Carraro G. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. No. 22. P. 11813.
6. Kubickova L., Brazda P., Veverka M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 480. No. 15. P. 154.
7. Li J.G., Fornasieri G., Bleuzen A. et al. // Chem. Nano Mater. 2019. V. 4. No. 11. P. 1168.
8. Tanskanen A., Karppinen M. et al. // Phys. Stat. Solidi (RRL). 2018. V. 12. No. 12. Art. No. 1800390.
9. Kralovec K., Havelek R., Koutova D. et al. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2020. V. 108. No. 7. P. 1563.
10. Gich M., Frontera C., Roig A. et al. // Nanotechnology. 2006. V. 17. No. 3. P. 687.
11. Tucek J., Zboril R., Namai A., Ohkoshi S. // Chem. Mater. 2010. V. 22. No. 24. P. 6483.

12. Tokoro H., Namai A., Ohkoshi S. // Dalton Trans. 2021. V. 50. No. 2. P. 452.
13. Sakurai S., Jin J., Hashimoto K., Ohkoshi S. // J. Phys. Soc. Japan. 2005. V. 74. No. 7. P. 1946.
14. Sakurai S., Kuroki S., Tokoro H. et al. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. No. 14. P. 2278.
15. Yamada K., Tokoro H., Yoshikiyo M. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. No. 7. P. 2278.
16. Dmitriev A.I., Tokoro H., Ohkoshi S., Morgunov R.B. // Low Temp. Phys. 2015. V. 41. No. 20. P. 20.
17. Gich M., Roig A., Frontera C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. No. 4. Art. No. 044307.
18. Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З. // УФН. 1976. Т. 119. № 7. С. 447; Belov K.P., Zvezdin A.K., Kadomtseva A.M., Levitin R.Z. // Sov. Phys. Usp. 1976. V. 19. No. 7. P. 574.
19. Slichter C.P., Drickamer H.G. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. No. 5. P. 2142.

Magnetism and magnetic phase transition in nanowires of diamagnetically diluted superstrong magnets $\varepsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$

A.I. Dmitriev^{1, *}, M.S. Dmitrieva¹

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Science,
Chernogolovka, 142432 Russia
e-mail: aid@icp.ac.ru

The temperature dependences of the magnetization of $\varepsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$ nanoparticles were measured in the cooling and heating regimes. At a temperature of 150 K, a sharp drop in their magnetization is observed. Evidence is obtained that the observed magnetic phase transition is accompanied by a reversal of the magnetization due to a first-order spin-reorientation transition. The experimental results are described in terms of the thermodynamic approach.

Keywords: nanoparticles, iron (III) oxide epsilon phase, magnetic anisotropy, spin-reorientation transition, entropy.