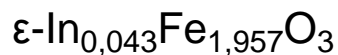


Влияние магнитного поля и температуры на спин-переориентационный переход в наночастицах



А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов

Институт проблем химической физики РАН

пр. Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия

Московский государственный гуманитарный университет им. М.А. Шолохова

ул. Рязанский проспект, 9, г. Москва, 109052, Россия

E-mail: aid@icp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 18 марта 2015 г., после переработки 12 мая 2015 г., опубликована онлайн 25 сентября 2015 г.

В наночастицах разбавленных сверхсильных магнитов $\varepsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ при температуре $T = 150$ К происходит магнитный фазовый переход первого рода, сопровождающийся уменьшением намагниченности и коэрцитивной силы. Установлено, что фазовый переход заключается в переориентации оси легкого намагничивания в результате конкуренции одноионной и диполь-дипольной магнитных анизотропий. Вблизи температуры спин-переориентационного перехода наблюдается температурный гистерезис намагниченности, который объясняется запаздыванием роста новой фазы с измененным направлением оси легкого намагничивания. Скачок намагниченности, вызванный спин-переориентационным переходом, подавляется с ростом напряженности магнитного поля.

У наночастинок разбавленных надсильных магнитів $\varepsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ при температурі $T = 150$ К відбувається магнітний фазовий перехід першого роду, який супроводжується зменшенням намагніченості та коерцитивної сили. Встановлено, що фазовий перехід полягає в переорієнтації осі легкого намагнічення в результаті конкуренції одноіонної та диполь-дипольної магнітних анізотропій. Поблизу температури спин-переорієнтаційного переходу спостерігається температурний гистерезис намагніченості, який пояснюється запізнюванням зростання нової фази зі зміненням напрямком осі легкого намагнічення. Стрибок намагніченості, який викликаний спин-переорієнтаційним переходом, пригнічується із зростанням напруженості магнітного поля.

PACS: 75.75.-c Магнитные свойства наноструктур;

75.50.Tt Тонкодисперсные системы; нанокристаллические материалы;

75.50.Vv Высококоэрцитивные материалы.

Ключевые слова: наночастицы, магнитная анизотропия, спин-переориентационный переход.

1. Введение

Устройства наномангнитной логики [1] способны обеспечить невольтатическое хранение и запись информации, а также реализацию логических операций в энергетическом пределе, близком к оценкам Ландауэра [2], где на первый план выходят термодинамические аспекты записи информации. Обработка информации в устройствах нанологики реализуется через манипулирование намагниченностью однодоменных наночастиц с помощью внешнего магнитного поля в сочетании с диполь-дипольным взаимодействием между ними [1].

Для нанологических устройств нужны материалы с как можно большей энергией магнитной анизотропии (а значит, большой коэрцитивной силой) для того, чтобы термические флуктуации не приводили к потере ориентации магнитного момента и к потере информации. Недавно удалось создать новые наномангниты на основе эпсилон-фазы оксида железа $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с гигантской (до 2,34 Тл) коэрцитивной силой и магнитной анизотропией [3]. Мангниты на основе наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ выгодно отличаются дешевизной от редкоземельных магнитов типа NdFeB и SmCo.

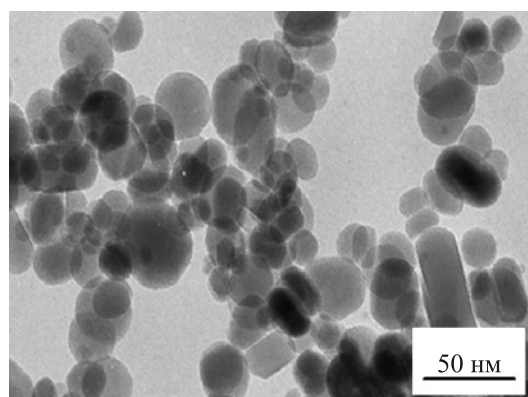
В условиях сильной анизотропии магнитные поля, требуемые для переключения направления намагниченности \mathbf{M} (а значит, изменения битового состояния), становятся неприемлемо большими. Это ставит задачу поиска немагнитного механизма управления битовым состоянием в нанологических операциях. Таковым может быть температурная манипуляция вектором \mathbf{M} в окрестности спин-переориентационного перехода. Спонтанная переориентация \mathbf{M} происходит в наночастицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре $T = 110$ К [4]. Поднять температуру спин-переориентационного перехода в наночастицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно вплоть до комнатной путем введения различных примесей (In, Ga, Al). Например, в нанопроволоках $\epsilon\text{-In}_{0,24}\text{Fe}_{1,76}\text{O}_3$ спонтанная переориентация \mathbf{M} происходит при температуре $T = 190$ К [5–7], вполне приемлемой для создания устройств магнитной наноэлектроники. В настоящей статье рассматриваются наночастицы сферической формы с низкой атомной концентрацией примеси In $x = 0,043$.

Целью работы является поиск термодинамических закономерностей магнитного фазового перехода в наночастицах $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ в координатах «магнитное поле–температура–намагниченность».

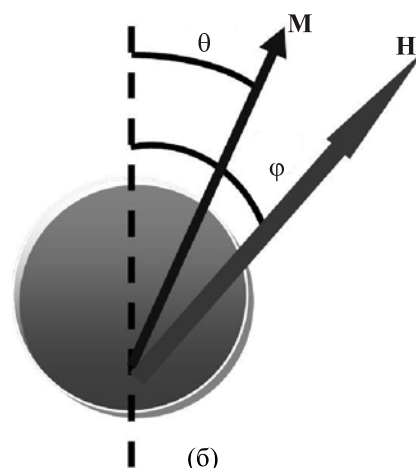
2. Методика экспериментов

Наночастицы $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ (рис. 1 (а)) диаметром 25 нм были изготовлены комбинацией двух методов — синтез в обратных мицеллах и золь-гель методом. Наночастицы выросли в растворе обратных мицелл, содержащем нитраты железа и индия [3]. Аттестацию наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ проводили методами масс-спектрометрии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. Наночастицы имеют орторомбическую кристаллическую структуру с четырьмя неэквивалентными катионными позициями ионов Fe^{3+} . Одна из позиций имеет тетраэдрическое окружение, а три другие — октаэдрическое. Ионы индия являются примесью замещения и встраиваются в октаэдрические позиции ионов железа.

С помощью СКВИД-магнитометра Quantum Design, MPMS 5XL были измерены температурные зависимости намагниченности M наночастиц в диапазоне температуры $T = 2\text{--}300$ К в постоянном магнитном поле различной напряженности $H = 0,5\text{--}50$ кЭ. Зависимость $M(T)$ в магнитном поле напряженностью $H = 5$ кЭ была измерена при понижении и повышении температуры, что позволило наблюдать температурный гистерезис $M(T)$. Петли магнитного гистерезиса были получены при температурах 300 и 100 К в постоянном магнитном поле напряженностью $H = (-50)\text{--}(+50)$ кЭ. На рис. 1(б) показана схема отсчета угла φ между магнитным полем и осью легкого намагничивания и угла θ между вектором намагниченности и осью легкого намагничивания.



(а)



(б)

Рис. 1. (а) Изображение наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. (б) Схема отсчета угла φ между магнитным полем и осью легкого намагничивания (показана вертикальной пунктирной линией) и угла θ между вектором намагниченности и осью легкого намагничивания.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Температурный гистерезис. Термодинамический анализ

На рис. 2 изображены фрагменты температурных зависимостей намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ в магнитном поле 5 кЭ, измеренные при понижении и повышении температуры. При охлаждении образца в диапазоне температур $T = 125\text{--}75$ К наблюдается уменьшение намагниченности образца почти до нуля (рис. 2). Намагничивание в режиме нагрева происходит при больших температурах, т.е. наблюдается магнитный гистерезис. Для его объяснения рассмотрим термодинамику наблюдаемого магнитного фазового перехода из высокотемпературной фазы (НТ) с высоким значением намагниченности в низкотемпературную (ЛТ) с низким значением намагниченности. Воспользуемся моделью Сликтера и Дрикамера [8], обычно применяемой для описания термодинамики перехода

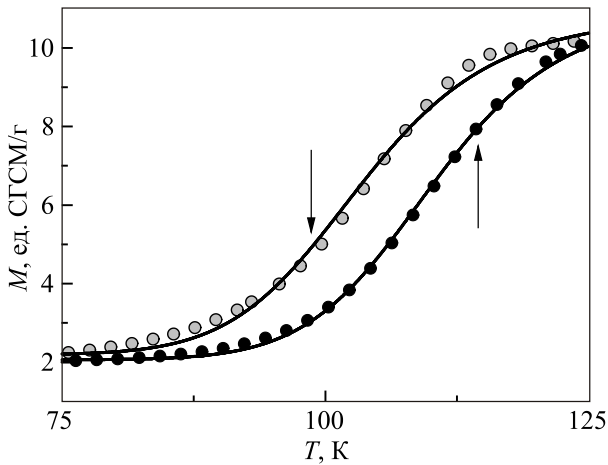


Рис. 2. Фрагменты температурных зависимостей намагниченности M наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ в магнитном поле 5 кЭ, измеренные при понижении (серые символы) и повышении температуры (черные символы). Стрелками обозначено направление развертки температуры. Сплошными линиями показаны аппроксимации.

из низкоспинового в высокоспиновое состояние ионов при спин-кроссовере. Свободная энергия Гиббса G в рассматриваемой модели описывается выражением [8]:

$$G = \alpha G_{HT} + (1 - \alpha)G_{LT} + RT[\alpha \ln \alpha - (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)], \quad (1)$$

где α — доля высокотемпературной фазы; G_{HT} и G_{LT} — молярные свободные энергии Гиббса высокотемпературной и низкотемпературной фазы соответственно; $R \approx 8,31$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; T — температура. Из условия минимума энергии Гиббса ($\partial G/\partial \alpha = 0$) можно записать уравнение, описывающее зависимость $\alpha(T)$:

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

где ΔH — молярная энтальпия фазового перехода, $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$ — температура, при которой $\alpha = 0,5$ (равновесие между высокотемпературной и низкотемпературной фазами), ΔS — энтропия фазового перехода.

Измеряемое значение намагниченности складывается из намагниченностей высокотемпературной и низкотемпературной фаз:

$$M(T) = \alpha M_{HT} + (1 - \alpha)M_{LT}, \quad (3)$$

где M_{HT} и M_{LT} — намагниченность высокотемпературной и низкотемпературной фаз (значения M_{HT} и M_{LT} в узком диапазоне температур фазового перехода можно принять постоянными). На рис. 2 сплошными линиями показана аппроксимация с помощью выражения (3). В результате аппроксимации были определены значения намагниченностей $M_{HT} = 11$ ед. СГСМ/г и $M_{LT} = 2$ ед. СГСМ/г, энтальпия фазового перехода

$\Delta H = 13$ кДж/моль и температуры $T_{1/2\downarrow} = 110$ К и $T_{1/2\uparrow} = 103$ К, полученные при охлаждении и нагреве соответственно. Температурный гистерезис $M(T)$ шириной порядка $\Delta T = T_{1/2\downarrow} - T_{1/2\uparrow} = 7$ К объясняется в рамках этой модели запаздыванием роста новой фазы в неравновесных условиях конечной скорости изменения температуры.

Температурный гистерезис указывает на фазовый переход первого рода, аналогичный переходу Морина в альфа-оксиде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), где он обусловлен переориентацией оси легкого намагничивания при температуре $T = 260$ К [9,10].

3.2. Спин-переориентационный переход и его подавление магнитным полем

В отсутствие внешнего магнитного поля в магнитоупорядоченном кристалле с магнитной анизотропией типа «легкая ось» вектор намагниченности направлен вдоль оси легкого намагничивания. Приложение магнитного поля под некоторым углом φ к оси легкого намагничивания вызывает поворот вектора намагниченности на угол θ (рис. 1 (б)). Измеряемая в СКВИД магнитометре намагниченность образца соответствует проекции вектора намагниченности на направление магнитного поля:

$$M = M_S \cos \omega, \quad (4)$$

где M_S — намагниченность в магнитном поле, направленном вдоль оси легкого намагничивания, ω — угол между вектором намагниченности и вектором напряженности магнитного поля. В магнитоупорядоченных кристаллах температурная зависимость намагниченности M_S описывается формулой Блоха [11]:

$$M_S(T) = M_S(0)(1 - BT^{3/2}), \quad (5)$$

где $M_S(0)$ — намагниченность при $T = 0$ К, B — спинволновой параметр. Функция Блоха (2) возрастает при понижении температуры, поэтому уменьшение намагниченности практически до нуля в окрестности температуры фазового перехода $T_{SR} = 150$ К может быть обусловлено множителем, содержащим косинус в выражении (4). Угол ω между вектором намагниченности и вектором напряженности магнитного поля есть разность углов φ между магнитным полем и осью легкого намагничивания и θ между вектором намагниченности и осью легкого намагничивания (рис. 1(б)). Угол θ является функцией магнитного поля и не зависит от температуры. Поэтому единственным объяснением уменьшения намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ является изменение угла φ , означающее поворот оси легкого намагничивания (спин-переориентационный переход). Для описания зависимости $\varphi(T)$ мы выбрали ступенчатую функцию:

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{1 + \exp(bT - c)}. \quad (6)$$

На рис. 3 сплошной линией показана аппроксимация зависимости $M(T)$ в магнитном поле 5 кЭ системой уравнений (4)–(6). Наилучшая подгонка экспериментальной кривой получена при $b = 0,15 \text{ K}^{-1}$, $c = 18$, $\phi_0 = 55^\circ$ и 60° при понижении и повышении температуры. В результате аппроксимации были определены параметры $M_S(0) = 12$ ед. СГСМ/г, $B = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$. Значение B близко к соответствующим значениям в подобных материалах: в наночастицах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $B = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ [12]; в наночастицах Fe $B = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ [11,13], в наночастицах Fe_3O_4 $B = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ [14].

На рис. 3 изображены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ в различных магнитных полях $H = 0,5\text{--}50$ кЭ, измеренные в режиме охлаждения. В слабых магнитных полях (0,5 кЭ и 5 кЭ) при высоких температурах $T = 150\text{--}300$ К наблюдается рост намагниченности при понижении температуры (рис. 3). В окрестности 150 К намагниченность уменьшается практически до нуля и при дальнейшем понижении температуры остается почти постоянной. В сильных магнитных полях (10 кЭ, 25 кЭ, 50 кЭ) в области низких температур наблюдается участок роста намагниченности (рис. 3), подобный тому, который обычно наблюдается в парамагнетиках. Заметим, что в наночастицах $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ часть ионов Fe^{3+} может находиться в парамагнитном состоянии из-за наличия дефицита обменных связей в обменных цепочках Fe–Fe вследствие легирования In, а также из-за оборванных обменных связей Fe–Fe у приповерхностных ио-

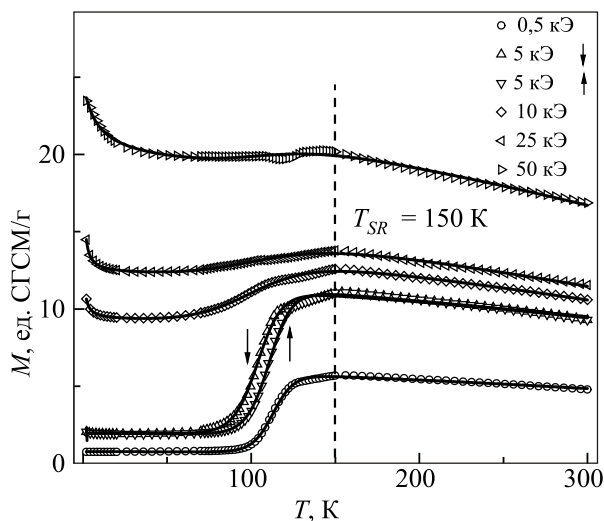


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности M наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$, измеренные в различных магнитных полях в режиме охлаждения. Зависимость $M(T)$ в магнитном поле 5 кЭ была измерена при понижении и повышении температуры. Стрелками обозначено направление развертки температуры. Сплошными линиями показана аппроксимация. Вертикальная линия — температура магнитного фазового перехода $T_{SR} = 150$ К.

нов, доля которых в наночастицах велика. Кроме того парамагнитный вклад может быть обусловлен также примесными атомами. В парамагнетиках зависимость $M(T)$ описывается законом Кюри–Вейса:

$$M(T) = CH / (T - \Theta), \quad (7)$$

где H — напряженность магнитного поля, T — температура, C — постоянная Кюри, пропорциональная концентрации парамагнитных частиц и квадрату их спина S , Θ — температура Вейса, характеризующая вклады различных типов взаимодействий (обменное, диполь-дипольное и др.) в отклонение магнитных свойств от чистого парамагнетизма.

На рис. 3 сплошными линиями показана аппроксимация зависимости $M(T)$ в сильных магнитных полях (10 кЭ, 25 кЭ, 50 кЭ) суммой функций Блоха (5) и Кюри–Вейса (7). Ниже мы не будем обсуждать слагаемое Кюри–Вейса, так как исследование парамагнитной составляющей свойств наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ не является целью этой статьи. На рис. 3 видно, что увеличение напряженности внешнего магнитного поля уменьшает скачок намагниченности, вызванный спин-переориентационным переходом, оставляя температуру перехода неизменной.

На рис. 4(а) показаны температурные зависимости угла ω между вектором намагниченности и вектором напряженности магнитного поля. Из данных рис. 4(а) следует, что наблюдаемый эффект обусловлен уменьшением скачка $\Delta\omega$ до и после спин-переориентационного перехода с увеличением напряженности H магнитного поля. Физическая причина уменьшения высоты скачка $\Delta\omega$ с увеличением H состоит в следующем. В слабых магнитных полях (много меньших поля магнитной анизотропии) в одноосном магнитоупорядоченном кристалле вектор намагниченности направлен вдоль оси легкого намагничивания. Поэтому поворот оси легкого намагничивания вызывает поворот вектора намагниченности. В диапазоне слабых магнитных полей $H < 10$ кЭ высота скачка $\Delta\omega$ оказывается большой (рис. 4(б)), и измеряемая проекция намагниченности сильно изменяется (рис. 3). В сильных магнитных полях $H > 10$ кЭ (приближающихся к полю магнитной анизотропии) в одноосном магнитоупорядоченном кристалле вектор намагниченности направлен вдоль силовых линий магнитного поля. Поэтому поворот оси легкого намагничивания почти не изменяет направления вектора намагниченности. Это, в свою очередь, приводит к тому, что в сильных магнитных полях высота скачка $\Delta\omega$ оказывается малой (рис. 4(б)), и измеряемая проекция намагниченности почти не изменяется (рис. 3). На рис. 4(б) сплошной линией показана аппроксимация зависимости $\Delta\omega(H)$ экспоненциальной функцией: $A \cdot \exp(-H/B)$ с параметрами аппроксимации $A = 66^\circ$, $B = 9,5$ кЭ.

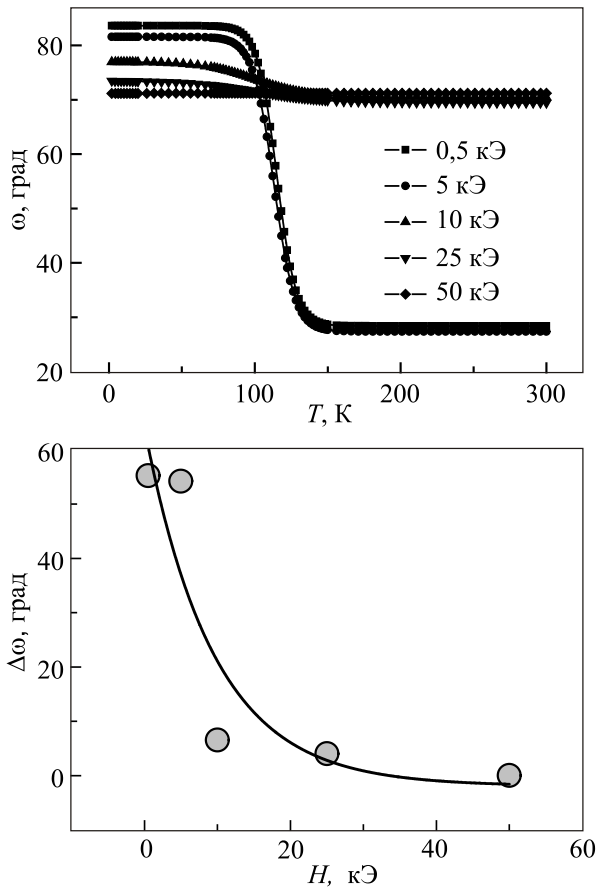


Рис. 4. (а) Температурные зависимости угла ω между вектором намагниченности и вектором напряженности магнитного поля наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.043}\text{Fe}_{1.957}\text{O}_3$ в различных магнитных полях, (б) Температурная зависимость изменения $\Delta\omega$ от напряженности магнитного поля H . Сплошной линией показана аппроксимация.

3.3. Магнитный гистерезис

Петли магнитного гистерезиса наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.043}\text{Fe}_{1.957}\text{O}_3$ при температурах 300 К (до перехода) и 100 К (после перехода) представлены на рис. 5. Обсуждаемый выше магнитный фазовый переход в окрестности $T_{SR} = 150$ К, сопровождаемый уменьшением намагниченности, приводит также к «схлопыванию» петли гистерезиса на зависимости $M(H)$ (рис. 5). До перехода при $T = 300$ К коэрцитивная сила $H_C = 14$ кЭ. После перехода при $T = 100$ К коэрцитивная сила $H_C = 250$ Э (уменьшается почти в шестьдесят раз).

Равновесная ориентация вектора намагниченности определяется конкуренцией между энергией магнитной анизотропии E_a и энергией образца в магнитном поле E_H . Магнитная анизотропия ориентирует вектор намагниченности вдоль легкой оси. Внешнее магнитное поле ориентирует вектор намагниченности вдоль силовых линий поля. Магнитная энергия образца определяется выражением $E_H = -M_S H \cos \omega$. Энергия магнитной анизотропии E_a имеет две составляющих

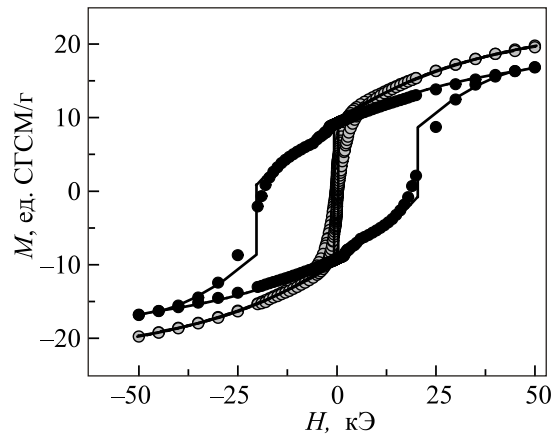


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.043}\text{Fe}_{1.957}\text{O}_3$ при $T = 300$ К (черные символы) и при $T = 100$ К (серые символы). Сплошными линиями показана аппроксимация выражением (8).

[10]. Первая — диполь-дипольное взаимодействие E_{dd} , вторая — одноионная анизотропия E_{si} . Диполь-дипольное взаимодействие описывается выражением $E_{dd} = -K_{dd} \cos^2 \theta$ (здесь K_{dd} — константа анизотропии, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием) [10]. Одноионная анизотропии записывается в виде $E_{si} = K_{si} \sin^2 \theta$ (здесь K_{si} — константа одноионной анизотропии) [10]. Энергия магнитоупорядоченного образца в магнитном поле определяется суммой $E_H + E_{dd} + E_{si}$. Из условия минимума суммарной энергии ($\partial E / \partial \theta = 0$) можно записать уравнение, описывающее зависимость $M(H)$ в неявном виде:

$$H = \frac{2K \sin \theta \cos \theta}{M_S \sin(\varphi - \theta)}, \quad (8)$$

где $\theta = \varphi - \arccos(M/M_S)$, K — константа магнитной анизотропии, M_S — намагниченность насыщения.

На рис. 5 сплошными линиями показана аппроксимация петель магнитного гистерезиса наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.043}\text{Fe}_{1.957}\text{O}_3$ выражением (8). При температуре $T = 300$ К константа магнитной анизотропии имеет значение $K_{300} = 1,1 \cdot 10^6$ эрг/см³, угол между направлением магнитного поля и осью легкого намагничивания $\varphi_{300} = (61 \pm 0,5)^\circ$, намагниченность насыщения $M_S = 17$ ед. СГСМ/г. При температуре $T = 100$ К константа магнитной анизотропии имеет значение $K_{100} = 1,5 \cdot 10^6$ эрг/см³, угол между направлением магнитного поля и осью легкого намагничивания $\varphi_{100} = (89 \pm 0,5)^\circ$, намагниченность насыщения $M_S = 19$ ед. СГСМ/г. Из значений K и M_S , полученных при анализе зависимостей $M(H)$, было оценено значение поля магнитной анизотропии $H_a = 23$ кЭ.

Из наших экспериментов следует, что углы между направлением магнитного поля и осью легкого намагничивания φ до и после магнитного фазового перехода различаются. В процессе измерения зависимостей $M(H)$

направление магнитного поля было фиксированным, поэтому причиной изменения угла φ может быть только изменение направления оси легкого намагничивания.

Коэрцитивная сила, определяемая выражением

$$H_C = \frac{2K}{M_S} \frac{1}{2} \sin 2\varphi, \quad (9)$$

уменьшается, когда угол φ между осью легкого намагничивания и направлением приложенного магнитного поля увеличивается от 61° до 89° . Оценка коэрцитивной силы по формуле (9) дает значение $H_C = 11$ кЭ при температуре $T = 300$ К и $H_C = 550$ Э при температуре $T = 100$ К, что по порядку величины близко к экспериментально наблюдаемым значениям (14 кЭ и 250 Э соответственно).

3.4. Механизм спин-переориентационного перехода

Рассматриваемый фазовый переход схож с переходом Морина, происходящим в альфа-оксиде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) при температуре $T = 260$ К [9,10]. Поэтому для описания процессов в наночастицах $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ мы будем использовать развитые ранее представления (см. работы [9,10]).

В зависимости от соотношения вкладов E_{dd} и E_{si} , направление оси легкого намагничивания может быть перпендикулярным или параллельным оси c наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$. Одноионной магнитной анизотропии соответствует ось легкого намагничивания, направленная вдоль кристаллографической оси c . Магнитной анизотропии, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием, соответствует ось легкого намагничивания, перпендикулярная кристаллографической оси c . Температурные зависимости констант магнитной анизотропии $K_{dd}(T)$ и $K_{si}(T)$ описываются выражениями [10]

$$\begin{aligned} K_{dd}(T) &= K_{dd}(0)B^2(\alpha) \\ K_{si}(T) &= K_{si}(0) \frac{2(S+1) - 3B(\alpha)\text{cth}(\alpha/2S)}{2S-1}, \quad (10) \\ \alpha &= \frac{3S}{S+1} \frac{T}{T_c} B(\alpha) \end{aligned}$$

где $B(\alpha)$ — функция Бриллюэна, $T_c \approx 485$ К — температура магнитного упорядочения [3], $S = 5/2$ — спин ионов Fe^{3+} , $K_{dd}(0)$ и $K_{si}(0)$ — константы магнитной анизотропии при температуре $T = 0$ К. Расчетные зависимости $K_{dd}(T)$ и $K_{si}(T)$ изображены на рис. 6. При подборе $K_{si}(0)/K_{dd}(0) = 1,05$ равенство магнитных анизотропий $K_{si} = K_{dd}$ наблюдается при температуре спин-переориентационного перехода $T_{SR} = 150$ К (рис. 6). При температурах ниже 150 К преобладает вклад анизотропии, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием, и ось легкого намагничивания перпендикулярна кристаллографической оси c . При температурах выше 150 К преобладает одноионная магнитная анизотропия, а ось легкого намагничивания направлена па-

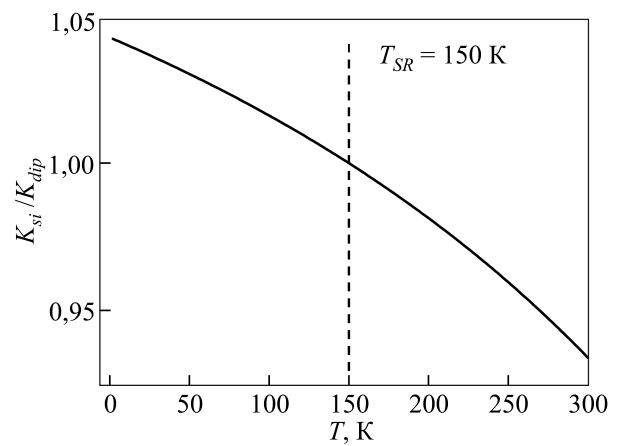


Рис. 6. Расчетные температурные зависимости отношения K_{si}/K_{dd} констант магнитной анизотропии в наночастицах $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$. Вертикальной линией показана температура спин-переориентационного перехода $T_{SR} = 150$ К, при которой $K_{si} = K_{dd}$.

раллельно кристаллографической оси c . Таким образом, магнитный фазовый переход при температуре 150 К описывается теорией, развитой для случая поворота оси легкого намагничивания.

4. Выводы

В наночастицах $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ при температуре 150 К происходит магнитный фазовый переход. Высокотемпературная фаза имеет высокие значения намагниченности и коэрцитивной силы (11 ед. СГСМ/г, 14 кЭ). Низкотемпературная фаза, напротив, обладает слабой намагниченностью и коэрцитивной силой (2 ед. СГСМ/г, 250 Э). Термодинамический анализ позволил определить молярную энтальпию фазового перехода 13 кДж/моль. С точки зрения магнетодинамики уменьшение намагниченности и коэрцитивной силы в наночастицах $\epsilon\text{-In}_{0,043}\text{Fe}_{1,957}\text{O}_3$ происходит вследствие спин-переориентационного перехода.

В окрестности температуры 110 К наблюдается температурный гистерезис шириной порядка 7 К, который указывает, что имеется переход первого рода и запаздывание роста новой фазы в неравновесных условиях конечной скорости развертки температуры. Спин-переориентационный переход является следствием конкуренции вкладов одноионной и диполь-дипольной магнитной анизотропии.

Обнаружено, что увеличение напряженности внешнего магнитного поля приводит к уменьшению изменения намагниченности, вызванного спин-переориентационным переходом, оставляя температуру перехода неизменной.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-1598.2014.3. Авторы благодарны S. Ohkoshi и H. Tokoro за предоставленные образцы.

1. M.T. Niemier, G.H. Bernstein, G. Csaba, A. Dingler, X.S. Hu, S. Kurtz, S. Liu, J. Nahas, W. Porod, M. Siddiq, and E. Varga, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 493202 (2011).
2. R. Landauer, *IBM J. Res. Develop.* **5**, 183 (1961).
3. S. Ohkoshi and H. Tokoro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 897907 (2013).
4. S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1946 (2005).
5. А.И. Дмитриев, О.В. Коплак, А. Namai, Н. Tokoro, S. Ohkoshi, Р.Б. Моргунов, *ФТТ* **55**, 2140 (2013).
6. А.И. Дмитриев, О.В. Коплак, А. Namai, Н. Tokoro, S. Ohkoshi, Р.Б. Моргунов, *ФТТ* **56**, 1735 (2014).
7. А.И. Дмитриев, Н. Tokoro, S. Ohkoshi, Р.Б. Моргунов, *ФНТ* **41**, 28 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 20 (2015)].
8. C.P. Slichter and H.G. Drickaner, *J. Chem. Phys.* **56**, 2142 (1972).
9. F.J. Morin, *Phys. Rev.* **78**, 819 (1950).
10. J.O. Artman, J.C. Murphy, and S. Foner, *Phys. Rev.* **138**, A912 (1965).
11. M. Sperl, A. Singh, U. Wurstbauer, S. Kumar Das, A. Sharma, M. Hirmer, W. Nolting, C.H. Back, W. Wegscheider, and G. Bayreuther, *Phys. Rev. B* **77**, 125212 (2008).
12. B. Martinez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins, A. Rouanet, and C. Monty, *J. Appl. Phys.* **79**, 2580 (1996).
13. G. Xiao and C.L. Chien, *J. Appl. Phys.* **61**, 3308 (1987).
14. V.B. Barbeta, R.F. Jardim, P.K. Kiyohara, F.B. Effenberger, and L.M. Rossi, *J. Appl. Phys.* **107**, 073913 (2010).

Effect of magnetic field and temperature on the spin-reorientation transition in $\epsilon\text{-In}_{0.043}\text{Fe}_{1.957}\text{O}_3$ nanoparticles

A.I. Dmitriev and R.B. Morgunov

The magnetic phase transition accompanied by decrease of the magnetization and the coercive field occurs in nanoparticles of diluted super-strong magnets $\epsilon\text{-In}_{0.043}\text{Fe}_{1.957}\text{O}_3$ at $T_{SR} = 150$ K. The phase transition is caused by the easy axis reorientation as a result of competition of single-ion and dipole-dipole magnetic anisotropy. Temperature hysteresis of the magnetization caused by delay of new phase growth was observed near the temperature of the spin-reorientation transition. Magnetization jump caused by spin-reorientation transition is suppressed at magnetic field increasing.

PACS: **75.75.-c** Magnetic properties of nanostructures;

75.50.Tt Fine-particle systems; nanocrystalline materials;

75.50.Vv High coercivity materials.

Keywords: nanoparticles, magnetic anisotropy, spin-reorientation transition.