

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАМАГНИЧИВАНИЯ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СИЛЬНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПОЛЯХ (МИНИОБЗОР)

А. А. Красиков, Д. А. Балаев\*

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 2 августа 2022 г.,  
после переработки 14 сентября 2022 г.  
Принята к публикации 26 сентября 2022 г.

Дан краткий обзор исследований и анализа кривых намагничивания  $M(H)$  антиферромагнитных наночастиц NiO и ферригидрита во внешних полях до 250 кЭ. Для корректной интерпретации магнитных свойств систем антиферромагнитных наночастиц важен учет высокополевого (более 100 кЭ) участка зависимостей  $M(H)$ . Анализируются закономерности в формировании дополнительных магнитных подсистем в антиферромагнитно упорядоченных наночастицах из-за влияния размерных эффектов. Проведены количественные оценки указанных дополнительных подсистем — ферромагнитной подсистемы (нескомпенсированный магнитный момент) и подсистемы поверхностных свободных спинов. Показано, что при размере 5 нм антиферромагнитные наночастицы приобретают свойства «наномагнитов», не уступающие таковым для железооксидных ферримагнитных наночастиц того же размера.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума  
«Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

DOI: 10.31857/S0044451023010145  
EDN: NOLGID

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Увеличивающийся интерес к магнитным наночастицам вызван как расширением областей их возможных применений, так и с точки зрения установления фундаментальных механизмов, определяющих поверхностные и размерные эффекты в частицах экстремально малых размеров. В связи с этим изучение магнитных свойств материалов на основе магнитных наночастиц является неотъемлемой составляющей их характеристики. Кроме того, именно в магнитных свойствах проявляются и влияние большой доли поверхностных атомов, и эффекты конечного размера частиц.

Среди многообразия различных соединений, обладающих магнитным порядком, можно отдельно выделить наночастицы материалов, которые проявляют антиферромагнитное (АФМ) упорядочение. АФМ-материалы в объемном виде проявляют доста-

точно слабый отклик на внешнее магнитное поле, однако в наноразмерных АФМ-частицах формируется ферромагнитная (ФМ) подсистема, в результате чего «наноантиферромагнетик» уже можно считать «наномагнитом». Появление ФМ-свойств у АФМ-наночастиц было предсказано Неелем [1] на основании статистических соображений появления дефектов структуры и частичной декомпенсации ФМ-упорядоченных подрешеток.

Наличие нескомпенсированного магнитного момента АФМ-наночастиц делает эти материалы конкурентоспособными ферро-ферримагнитным наночастицам. Важно, что вся идеология магнитного поведения — суперпарамагнитное состояние, заблокированное состояние, — применяемая к ФМ-наночастицам, распространяется и на АФМ-наночастицы [1–4].

Несмотря на немалое количество экспериментальных методик, позволяющих определять такие важные с точки зрения физического материаловедения параметры, как величина магнитного момента  $\mu_R$ , приходящегося на частицу, и эффективная (зависящая от размера  $d$  частицы) константа маг-

\* E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

нитной анизотропии  $K_{eff}$ , магнитометрия является одним из основных прямых методов исследования магнитных свойств. Однако далеко не всегда стандартизированные установки позволяют получать полную информацию об исследуемых системах наночастиц. Это связано с тем, что в большинстве существующих магнитометров при исследованиях кривых намагничивания максимально возможное поле составляет 50–90 кЭ, и этого диапазона может быть недостаточно для корректного определения величины  $\mu_R$  и вклада других магнитных подсистем, формирующихся в наночастицах. Это, в первую очередь, относится к системам АФМ-наночастиц, в которых, при химической однофазности частиц, присутствует несколько магнитных фаз.

Использование импульсных полей, при которых выделение мощности ограничивается одиночным циклом изменения внешнего поля, является альтернативой стандартным методам исследования кривых намагничивания. При исследованиях объемных материалов импульсные поля применяются для определения высокополевых магнитных переходов [5]. При исследованиях магнитных наночастиц большие значения максимального приложенного поля (сотни килоэрстед) позволяют корректно выделить вклады различных магнитных фаз из кривой намагничивания [6–12]. Кроме того, возможность инверсии поля при импульсе дает возможность изучить динамическое перемагничивание высококоэрцитивных материалов [13–15].

Данная работа является кратким обзором исследований намагничивания АФМ-наночастиц в импульсных магнитных полях [9–13, 16]. Будет показано, что именно диапазон полей более 100 кЭ является «ключевым» для корректного анализа кривых намагничивания и получения информации о магнитных подсистемах, формирующихся в наноразмерных АФМ-частицах. Основное внимание посвящено серии образцов наноразмерного оксида никеля с различным размером частиц (разд. 3), также анализируются результаты, полученные для наноразмерного ферригидрита (разд. 4) в сравнении (разд. 5) с повсеместно изучаемыми ферримагнитными наночастицами магнетита и маггемита.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

### 2.1. Установка, генерирующая сильные импульсные поля, и измерение изотерм намагничивания

Оригинальная установка сильных импульсных полей, работающая в Институте физики

им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск, использует стандартный метод разрядки батареи конденсаторов через соленоид (аналог  $LCR$ -контура). Батарея конденсаторов К-75-88 (емкость 1.2 мФ, 64 шт.) имеет возможность коммутации на различную величину полной емкости и напряжение зарядки до 2.5 кВ. Используются самодельные соленоиды с катушкой из  $Cu-Nb$ -композита, или берилловой бронзы. При работе соленоид находится в среде жидкого азота [17]. Для измерения намагниченности используется индукционный датчик, представляющий собой систему коаксиальных скомпенсированных катушек, в которую помещался образец. Индуцируемый в катушках сигнал усиливается и записывается цифровым запоминающим осциллографом. Измерения намагниченности в импульсных полях сопоставляются (нормируются по абсолютной величине) с данными вибрационного магнитометра.

Установка может работать в режимах «одной полувольты» и «двух полувольт» [15]. Для исследования кривых намагничивания используется первый режим, в котором колебательный процесс останавливается тиристором после первой полувольты. Для этого режима было получено максимальное поле 400–450 кЭ (при таких величинах количество импульсов ограничено процессами механического разрушения соленоида) [17], а при значениях максимального поля 250–300 кЭ соленоид работает стабильно (так называемый безопасный режим). Изменяя напряжение зарядки конденсаторов и их емкость, возможно получать различные длительности импульса (длительности полувольты), которые обычно варьируются в пределах от 4 и 32 мс. Измерения, проиллюстрированные в данной работе, проведены при длительности импульса 16 мс.

### 2.2. Образцы

Поскольку данная работа является обзорной, ограничимся частичной характеристикой исследуемых систем наночастиц. Серия образцов наночастиц оксида никеля имела характерные средние размеры 4.5, 8.5 и 23 нм (далее образцы будут обозначены в соответствии с их средними размерами  $\langle d \rangle$ ) [9–12], гистограммы распределения по размерам представлены на рис. 1. Образцы NiO химически однофазны, и значения  $\langle d \rangle$  хорошо совпадали с величинами области когерентного рассеяния, определенными из уширения рентгеновских дифракционных пиков.

Температура  $T_{max}$ , при которой зависимость  $M(H)$  в небольшом поле (100 Э после охлаждения в нулевом внешнем поле) демонстрирует максимум

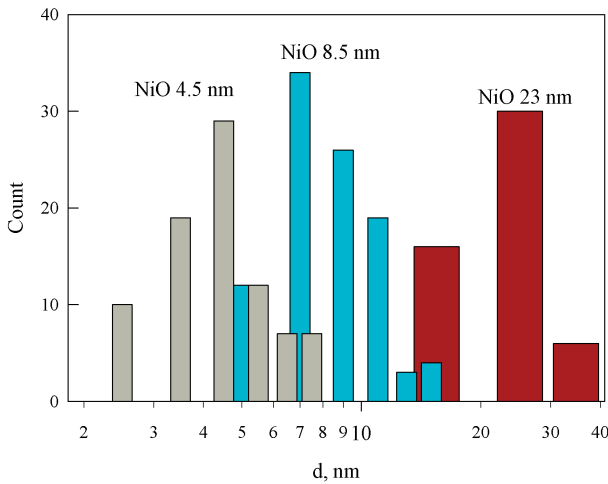


Рис. 1. (В цвете онлайн) Распределение по размерам частиц серии образцов NiO

(обычно связываемый с температурой блокировки суперпарамагнитного состояния) составила 10, 160, 250 К для образцов NiO с размерами 4.5, 8.5, 23 нм, соответственно. В качестве «объемного» NiO (bulk) был взят реактив ОСЧ (особо чистый) с субмикронными размерами гранул.

Ферригидрит (номинальная формула  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) был получен в результате культивирования и выделения из результатов жизнедеятельности бактерий *Klebsiella oxitosa* [18, 19]. Средний размер частиц таких образцов составляет 2.5–3.1 нм, а в результате низкотемпературного отжига при 150 °С в течение 24–240 ч средний размер увеличивается до 5 нм [20–22]. По данным микродифракции это — так называемый двухлинейчатый ферригидрит (два дифракционных кольца или дифракционных пика) [23]. Характеризация с помощью мессбауровской спектроскопии подтвердила однофазность образцов [20–23].

### 3. РАЗМЕРНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОЧАСТИЦАХ NiO

На рис. 2 приведены изотермы намагничивания  $M(H)$  серии наночастиц и объемного NiO при различных температурах. Видна общая тенденция при уменьшении размеров частиц: величина намагниченности растет, а характер кривых намагничивания изменяется от линейной по полю функции к более сложной функциональной зависимости, которая демонстрирует линейный рост только в достаточно больших полях.

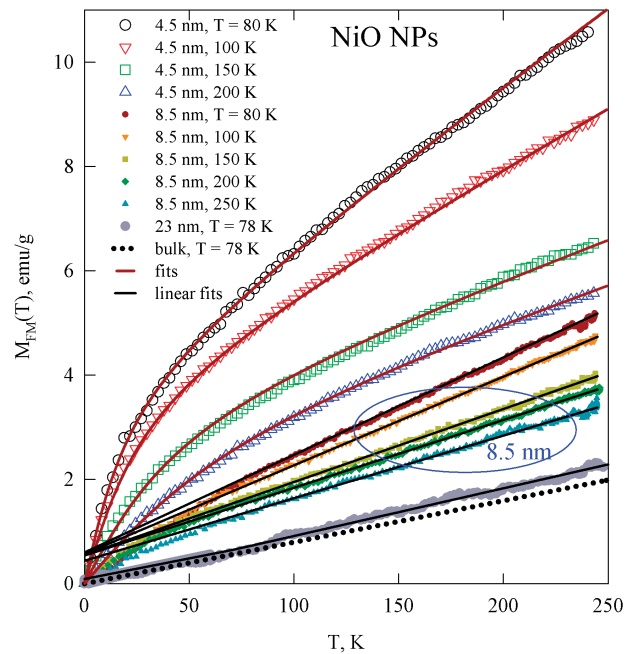


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимости  $M(H)$  для серии образцов наночастиц (NPs) NiO различных размеров при указанных в легенде температурах. Сплошные линии — результаты подгонки; для образца NiO 4.5 нм подгонка выполнена по зависимости (1) с учетом распределения по размерам и выражений (2), (3) (величина  $\mu_R$  и зависимость  $\mu_R(T)$ ); для образцов NiO 8.5 и 23 нм выполнена аппроксимация высокополевого (более 100 кЭ) участка линейной функцией (второе слагаемое выражения (2))

Обычно кривую намагничивания ансамбля АФМ-наночастиц можно описать выражением

$$M(H) = M_{FM}(H) + \chi_{tot}H, \quad (1)$$

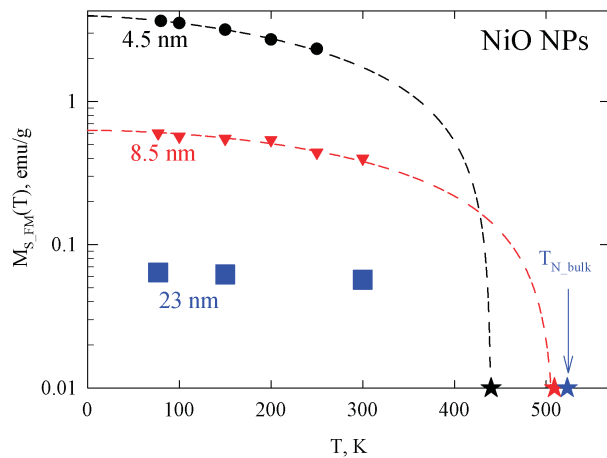
в котором функция  $M_{FM}(H)$  отражает процессы ориентации магнитных моментов частиц вдоль внешнего поля (ФМ-подсистема), а линейная часть  $\chi_{tot}H$  ( $\chi_{tot}$  — суммарная магнитная восприимчивость) описывает другие вклады. В заблокированном состоянии описание зависимости  $M_{FM}(H)$  затруднительно, но для образцов с размерами 8.5 и 23 нм (для них температура блокировки парамагнитного состояния составляет 160 и 250 К) [9, 11] в диапазоне выше 100 кЭ зависимости  $M(H)$  имеют выраженный линейный участок, что позволяет определить величину насыщения  $M_{FM}(H)$ . Очевидно, что это значение — точка пересечения прямой, описывающей линейный участок, и оси ординат, см. рис. 2.

В разблокированном состоянии зависимость  $M_{FM}(H)$  моделируется функцией Ланжевена с учетом распределения частиц по размерам. Для образца NiO 4.5 нм бралась реальная функция

распределения из данных просвечивающей электронной микроскопии (см. рис. 1), а магнитный момент, приходящийся на частицу, полагался зависимым от количества  $N_{tot}$  атомов Ni в ней по следующему соотношению:

$$\mu_P \sim \mu_{Ni} N_{tot}^b. \quad (2)$$

Выражение (2) известно как «статистическая гипотеза Нееля» формирования нескомпенсированного момента АФМ-наночастиц [1], в которой показатель степени  $b$  принимает различные значения в зависимости от типа дефектов, приводящих к декомпенсации. Для дефектов на поверхности  $b = 1/3$ , для дефектов как на поверхности, так и в объеме частицы  $b = 1/2$ , а в случае нечетного количества ФМ-упорядоченных плоскостей в частице  $b = 2/3$  [1]. Тщательная обработка данных для образца NiO 4.5 нм [12] показала, что выражение (1) с функцией Ланжевена от параметра  $\mu_P H/kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана) в качестве  $M_{FM}(H)$  может достаточно хорошо описать экспериментальные кривые намагничивания при  $b = 0.54 \pm 0.2$  и, соответственно, определить величину  $M_{FM}$  «в насыщении», далее обозначаемую как  $M_{S\_FM}$ . Полученное значение  $b = 0.54$  для образца NiO 4.5 нм свидетельствует о том, что не только дефекты на поверхности, но и дефекты в объеме (внутри) частицы приводят к формированию нескомпенсированного магнитного момента частиц NiO экстремально малого размера.



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Температурная эволюция величины  $M_{S\_FM}$  (символы), полученная из результатов обработки зависимостей  $M(H)$  (рис. 2) для серии образцов NiO. Линии построены по выражению (3) при  $a = 1.75$  и  $a = 1.5$  для образцов NiO 4.5 и 8.5 нм, соответственно; «звезды» на оси абсцисс соответствуют температурам, при которых значения выражения (3) для величин  $M_{S\_FM}$  образцов NiO 4.5 и 8.5 нм становятся равными нулю; также обозначена температура Нееля  $T_{N\_bulk}$  объемного NiO

Температурная зависимость  $M_{S\_FM}$  для серии образцов NiO приведена на рис. 3. Видно, что уменьшение размера частиц приводит к формированию «ферромагнитной» составляющей, обусловленной нескомпенсированным магнитным моментом. При уменьшении размера от 23 до 4.5 нм величина  $M_{S\_FM}$  возрастает почти в 50 раз. Температурное изменение  $M_{S\_FM}$  хорошо следует зависимости

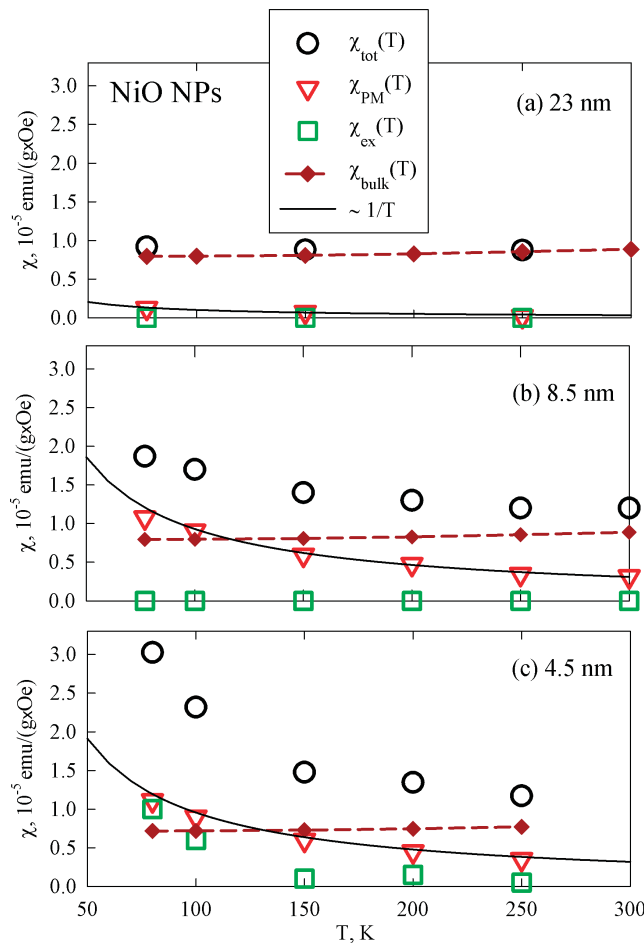
$$M_{S\_FM}(T) = M_{S\_FM}(T = 0)(1 - \alpha T^a), \quad (3)$$

где  $\alpha$  и  $a$  — константы. Выражение (3) описывает экспериментальные данные для образцов NiO 4.5 и 8.5 нм при  $a = 1.75$  и  $a = 1.5$ , соответственно. Коэффициент  $\alpha$  определяет температуру, до которой существует ФМ-подсистема, и значения этой температуры составляют 440 и 510 К для образцов NiO 4.5 и 8.5 нм. Уменьшение температуры магнитного упорядочения (для объемного NiO температура Нееля составляет 523 К) с уменьшением размеров частиц известно [24, 25], и в данном случае это наблюдается на основании поведения нескомпенсированного момента наночастиц NiO (см. рис. 3).

Перейдем к анализу параметра  $\chi_{tot}$  в выражении (1). Как видно на рис. 2, наклон (величина  $\chi_{tot}$ ) зависит от размера частиц и уменьшается с ростом температуры. На рис. 4 показаны значения  $\chi_{tot}$  для серии образцов наночастиц NiO в зависимости от температуры, а также зависимость  $\chi_{bulk}(T)$ . Параметр  $\chi_{tot}$  может быть суперпозицией нескольких вкладов, и одним из них является скос подрешеток АФМ-«ядра» частиц, который описывается функцией  $\chi_{bulk}H$  ( $\chi_{bulk}$  — АФМ-восприимчивость объемного материала со случайной ориентацией кристаллографических осей). Очевидно, что для идентификации магнитных подсистем, дающих вклад в  $\chi_{tot}$ , необходимо вычесть из последней значения  $\chi_{bulk}$ . С другой стороны, уменьшение  $\chi_{tot}$  с ростом температуры свидетельствует о возможном парамагнитном поведении части спинов. Поэтому целесообразно разделить зависимость  $\chi_{tot}(T)$  на три вклада: 1)  $\chi_{bulk}(T)$ ; 2) «парамагнитный» вклад  $\chi_{PM}(T)$ , причем,  $\chi_{PM}(T) \propto 1/T$  (зависимость  $M(H)$  для парамагнитного  $Ni^{2+}$  практически линейна при температурах выше 80 К в полях до 250 кЭ); 3) избыточный вклад, обозначенный далее как  $\chi_{ex}(T)$ . В результате получаем

$$\chi_{tot} = \chi_{bulk} + \chi_{PM} + \chi_{ex}. \quad (4)$$

Как оказалось, температурная эволюция  $\chi_{tot}$  для образцов NiO 8.5 и 23 нм хорошо описывается первыми двумя слагаемыми выражения (4) ( $\chi_{ex} \approx 0$ ). Сплошные линии на рис. 4 описывают парамагнитное поведение,  $\chi_{PM}(T) \propto 1/T$ . Для образца NiO



**Рис. 4.** (В цвете онлайн) Температурная эволюция величин  $\chi_{tot}$ , полученная из результатов обработки зависимостей  $M(H)$  (рис. 2) выражением (1) для серии образцов NiO с различными средними размерами:  $a$  — 23 нм;  $b$  — 8.5 нм;  $c$  — 4.5 нм. Также приведены величины слагаемых правой части выражения (4):  $\chi_{bulk}$  (магнитная восприимчивость объемного NiO),  $\chi_{PM}$  и  $\chi_{ex}$ . Сплошные линии — расчетные для парамагнитного поведения атомов  $Ni^{2+}$

4.5 нм также можно выделить парамагнитную подсистему (рис. 4c), однако здесь появляется «избыточная» восприимчивость  $\chi_{ex}$ . Наличие дополнительного вклада  $\chi_{ex}H$  может быть проявлением еще одного эффекта, предсказанного Неелем [26, 27], а именно, суперантиферромагнитной (SAF) восприимчивости.

Суть эффекта SAF заключается в том, что в АФМ-частицах с четным числом ФМ-плоскостей поверхностные спины под действием приложенного поля (при направлении поля  $\mathbf{H}$  перпендикулярно оси легкого намагничивания) «подворачиваются» в большей степени, чем спины «внутренних плоскостей». Это может привести к появлению «избыточной» восприимчивости для частиц, имеющих в диаметре не более нескольких десятков ФМ-упорядо-

ченных плоскостей [6, 8, 26, 27]. В частице среднего размера образца NiO 4.5 нм количество  $N$  таких плоскостей может составлять 14–16, и если внешнее поле не превышает характерной величины  $h = H_E/N$  ( $H_E$  — обменное поле, для NiO  $H_E \approx 9700$  кЭ [28]) [6, 8], то SAF-восприимчивость не зависит от внешнего поля.

Достаточно резкое уменьшение  $\chi_{ex}$  с ростом температуры может быть связано с тем, что эффект SAF проявляется в самых малых частицах, в которых магнитное упорядочение разрушается раньше (см. рис. 3) или температура упорядочения в крайних плоскостях меньше, чем в плоскостях внутри частицы. Тот факт, что для образцов NiO с большими размерами частиц влияния  $\chi_{ex}$  не замечено, позволяет говорить о возможном проявлении эффекта SAF в наночастицах NiO со средним размером 4.5 нм. Отметим, что в работе [6] наблюдалась избыточная восприимчивость на образцах ферритина (АФМ-упорядоченный ферригидрит в белковой оболочке) в полях до 500 кЭ.

Полученные величины насыщения  $M_{S\_FM}$  и парамагнитной восприимчивости  $\chi_{PM}$  позволяют сделать оценки количества спинов  $N_{FM}$  и  $N_{PM}$ , формирующих нескомпенсированный магнитный момент, и, соответственно, подсистему парамагнитных спинов в частице. Величина  $N_{FM}$  определяется или непосредственно из подгонки функцией Ланжевена (аргумент которой  $\mu_P H/kT$ ),

$$N_{FM} \approx \mu_P / \mu_{Ni^{2+}},$$

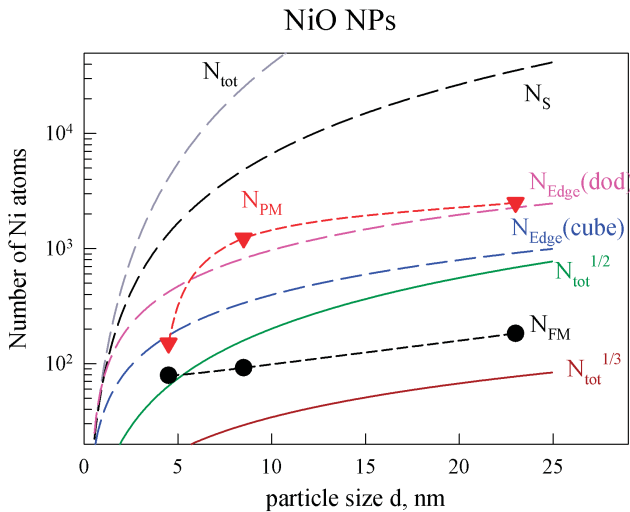
или из значения  $M_{S\_FM}$ ,

$$N_{FM} \approx N_{tot} M_{S\_FM} / M_{SNiO},$$

где  $M_{SNiO}$  — намагниченность насыщения полностью поляризованного NiO. Число парамагнитных спинов,  $N_{PM}$ , можно получить из величины  $\chi_{PM}$  (см. рис. 4). Приведенные на рис. 5 оценки сделаны в приближении частиц кубической формы,  $N_{tot} \propto d^3$ , и целесообразно сравнить  $N_{FM}$  и  $N_{PM}$  с количеством поверхностных атомов  $N_S$  и с предсказаниями гипотезы Нееля (выражение (2)).

На рис. 5 приведены как расчетные зависимости  $N_{tot}$ ,  $N_S$ ,  $N_{tot}^b$ , так и величин  $N_{FM}$  и  $N_{PM}$  в зависимости от размера частиц  $d$ . Как видно, количество спинов на поверхности,  $N_S$ , значительно превышает  $N_{FM}$  и  $N_{PM}$ , что свидетельствует о том, что далеко не все поверхностные спины определяют «необычный магнетизм» наноразмерных частиц. Количество нескомпенсированных спинов  $N_{FM}$  хорошо согласуется с гипотезой Нееля, причем, как видно на рис. 5, для «больших» (23 нм) частиц ( $N_{FM} \approx 180$ ,





**Рис. 5.** (В цвете онлайн) Количество атомов никеля в частице NiO среднего размера для ФМ-подсистемы  $N_{FM}$  и парамагнитной подсистемы  $N_{PM}$  в зависимости от размера частиц для серии образцов NiO (символы). Линии иллюстрируют расчетные зависимости количества атомов никеля в частице  $N_{tot}$ , на ее поверхности  $N_S$ , на ребрах частицы кубической  $N_{Edge(cube)}$  и додекаэдрической  $N_{Edge(dod)}$  формы, а также по гипотезе Нееля (выражение (2)) при  $b = 1/2$  и  $b = 1/3$

$b \approx 0.43$ ) имеет место промежуточное значение между случаями дефектов на поверхности ( $b = 1/3$ ) и в объеме ( $b = 1/2$ ) частиц. При уменьшении размеров частиц величина  $N_{FM}$  приближается к величине, соответствующей случаю дефектов и на поверхности, и в объеме частиц:  $N_{FM} \approx 90$ ,  $b \approx 0.45$  для образца NiO 8.5 нм;  $N_{FM} \approx 80$ ,  $b \approx 0.54$  для NiO 4.5 нм.

Таким образом, с уменьшением размера частиц большую роль в формировании нескомпенсированного момента играют не только поверхностные дефекты, но и дефекты в объеме частиц. Это подтверждается тем, что для образца NiO 4.5 нм в случае только дефектов на поверхности гипотеза Нееля (выражение (2) при  $b = 1/3$ ) предсказывает значение  $N_{FM} = 16$ , что в несколько раз меньше экспериментальной величины  $N_{FM} \approx 80$ .

Что касается парамагнитной подсистемы, то на рис. 5 видно, что количество свободных спинов  $N_{PM}$  также значительно меньше количества поверхностных атомов  $N_S$ , причем  $N_{PM} > N_{FM}$ . На рис. 5 мы сопоставили  $N_{PM}$  с количеством атомов на ребрах идеальных частиц кубической формы  $N_{Edge(cube)}$  и на ребрах додекаэдра  $N_{Edge(dod)}$  (додекаэдр является одним из габитусов кристаллов кубической сингонии). Видна неплохая корреляция между изменением  $N_{PM}$  и  $N_{Edge}$  для различных размеров частиц. Вышесказанное указывает на то, что парамагнитная подсистема формируется из свободных спинов,

находящихся на выпуклых (острых) частях поверхности частиц.

В заключение данного раздела отметим, что если для анализа кривых намагничивания использовать диапазон полей только до 60–90 кЭ (как в стандартных измерениях намагниченности), то полученные величины  $N_{FM}$ ,  $\chi_{tot}$ ,  $\chi_{PM}$ ,  $\chi_{ex}$  различались бы в 2–3 раза, что привело бы к некорректному определению величин  $N_{FM}$  и  $N_{PM}$ , формирующих магнитные подсистемы в наноразмерных частицах NiO.

#### 4. ОСОБЕННОСТИ НАМАГНИЧИВАНИЯ ФЕРРИГИДРИТА

Гидрооксид железа ферригидрит является составной частью жизненно важного объекта живых организмов — ферритина, который выполняет функцию хранения железа в организме. Ферригидрит существует только в виде наноразмерных частиц и может быть получен химическим методом или выделен из продуктов жизнедеятельности микроорганизмов. Обычно средний размер частиц составляет 2–4 нм, и достаточно сложно получить частицы существенно большего размера.

За последние два с лишним десятилетия было проведено немало исследований ферритина и ферригидрита, в том числе изучались их магнитные свойства [20–23, 29–39]. Отметим основные характерные черты кривых намагничивания этих систем. Выражение (1) при

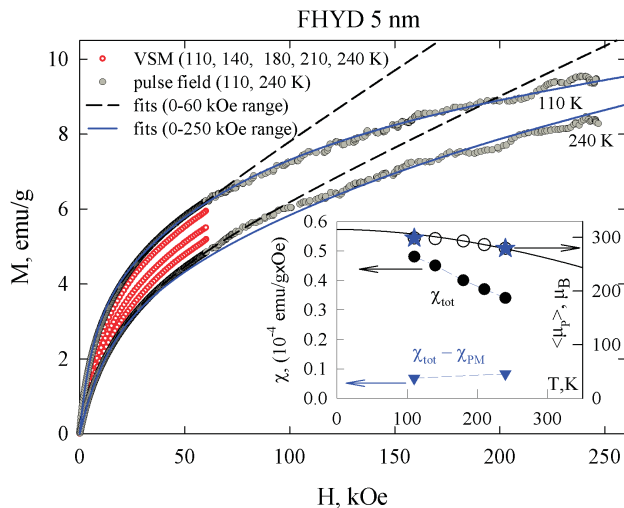
$$M_{FM}(H) = M_0 L \left( \frac{\mu_P H}{kT} \right),$$

где  $L$  — функция Ланжевена, неплохо описывает экспериментальные данные в области температур суперпарамагнитного состояния. Для определения  $\mu_P$  необходимо иметь в виду, что величины  $\mu_P$  и  $M_0$  являются связанными (не являются свободными подгоночными параметрами), а более корректные результаты получаются при учете распределения по магнитным моментам частиц [32]. В этом случае

$$M_{FM}(H) = N_P \int L \left( \frac{\mu_P H}{kT} \right) f(\mu_P) \mu_P d\mu_P, \quad (5)$$

где  $f(\mu_P)$  — функция распределения по магнитным моментам частиц,  $N_P$  — число частиц в единице массы образца. Однако получаемая при описании зависимостей  $M(H)$  ферритина и ферригидрита температурная эволюция АФМ-восприимчивости  $\chi_{tot}(T)$  имеет нехарактерный для АФМ вид — убывает с ростом температуры [29–39]. Такое поведение или не обсуждалось, или приписывалось эффекту SAF

(см. разд. 3); отметим также, что для ферригидрита величина АФМ-восприимчивости  $\chi_{bulk}$  неизвестна. Проиллюстрируем ниже, как расширение диапазона полей [16] позволяет объяснить вышеописанное противоречие.



**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Изотермы намагничивания образца ферригидрита со средним размером частиц 5 нм. Эксперимент — символы, до 60 кЭ — данные VSM (вибрационный магнитометр), до 250 кЭ — импульсная методика. Линии — подгонка по выражению (1) с учетом распределения  $f(\mu_P)$  по выражению (5); штриховые линии — обработка данных VSM до 60 кЭ, сплошные линии — обработка данных до 250 кЭ с учетом подсистемы малых магнитных моментов. Вставка: температурная эволюция  $\langle\mu_P\rangle(T)$  (сплошная линия — выражение (3) при  $a = 1.8$ ) и  $\chi_{tot}(T)$ , а также разности восприимчивостей  $\chi_{AFM}(T) = \chi_{tot}(T) - \chi_{PM}(T)$ , полученной с учетом подсистемы малых магнитных моментов

На рис. 6 приведены зависимости  $M(H)$  для образца ферригидрита (FHYD) 5 нм. Если обрабатывать данные до 60 кЭ (VSM — вибрационный магнитометр), то результирующая зависимость  $\chi_{tot}(T)$  убывает с ростом температуры [16, 22], см. вставку к рис. 6 (на ней также приведена зависимость  $\mu_P(T)$ , полученная с использованием выражения (5)). Если первое слагаемое выражения (1) соответствует состоянию, близкому к насыщению, то наклон зависимости  $M(H)$  в сильных полях определяется слагаемым  $\chi_{tot}H$ . Однако если рассмотреть значительно больший диапазон внешних полей, до 250 кЭ, см. рис. 6, то видно, что экспериментальные данные имеют значительно меньший наклон, чем результаты подгонки, описывающие эксперимент до 60 кЭ. Основываясь на результатах разд. 3, можно предположить, что в наночастицах ферригидрита формируется дополнительная парамагнитная подсистема свободных спинов. Тщательный анализ

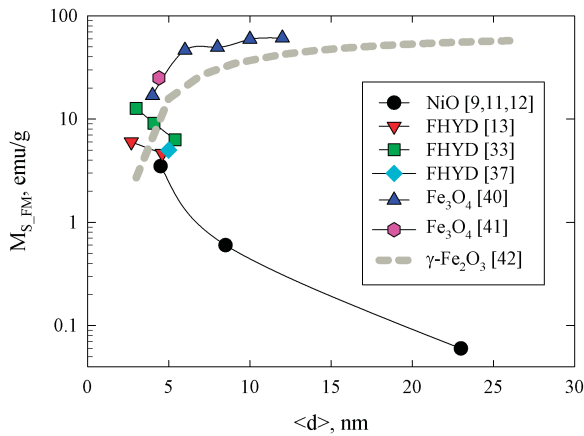
кривых намагничивания для данных до 250 кЭ показал [16], что 1) в рамках одной функции распределения  $f(\mu_P)$  (логнормальное распределение с варьируемыми средним размером и дисперсией) добиться согласия не удастся; 2) подсистема, которая ведет себя подобно парамагнетик, образована не одиночными свободными спинами  $\text{Fe}^{3+}$ , а магнитными моментами  $(20-40)\mu_B$  (в зависимости от среднего размера частиц).

Результирующие подгоночные зависимости  $M(H)$ , полученные с учетом малых магнитных моментов, показаны на рис. 6. Вставка к рис. 6 иллюстрирует поведение  $\mu_P(T)$  (эта зависимость осталась такой же, как и при анализе данных до 60 кЭ) и получаемой АФМ-восприимчивости  $\chi_{AFM}(T) = \chi_{tot}(T) - \chi_{PM}(T)$ . Что касается эффекта SAF, то для его наблюдения на ферригидрите необходимы еще большие поля (до 500 кЭ); результаты для ферритина приведены в работах [6, 8, 36].

Таким образом, анализ кривых намагничивания наночастиц ферригидрита в достаточно больших полях (до 250 кЭ) позволяет избежать противоречия, заключающегося в нетипичном поведении АФМ-восприимчивости: при учете малых магнитных моментов  $\chi_{AFM}(T)$  — слабо возрастающая с ростом температуры функция, подобная поведению АФМ-восприимчивости антиферромагнетика со случайными направлениями кристаллографических осей. Наличие подсистемы малых магнитных моментов в ферригидрите может быть связано с неоднородностью его плотности (поверхность частиц обеднена железом) [23].

## 5. СРАВНЕНИЕ ВЕЛИЧИН НАМАГНИЧЕННОСТИ ФМ-ПОДСИСТЕМЫ В АФМ-НАНОЧАСТИЦАХ С НАМАГНИЧЕННОСТЬЮ НАСЫЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ФЕРРИМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Рассмотрим такую магнитную характеристику АФМ-наночастиц, как намагниченность насыщения  $M_{S\_FM}$ . Это, фактически, максимальный отклик ФМ-подсистемы или связанная с  $M_{S\_FM}$  величина — нескомпенсированный магнитный момент  $\mu_P$ ; очевидно,  $M_{S\_FM} = \mu_P/V$ . На рис. 7 приведены величины  $M_{S\_FM}$  для наночастиц NiO (указанные в разд. 3 данные) и ферригидрита (см. разд. 4; также взяты результаты тех работ, где авторы принимали во внимание функцию распределения по размерам или магнитным моментам частиц по выражениям (1), (5)). Видна общая тенденция, заключающаяся



**Рис. 7.** (В цвете онлайн) Величина намагниченности насыщения  $M_{S\_FM}$  при 4 К в зависимости от среднего размера частиц  $\langle d \rangle$  для образцов АФМ-наночастиц NiO и ферригидрита, а также ферримагнитных магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным указанных в легенде работ

ся в значительном увеличении  $M_{S\_FM}$  с уменьшением размера АФМ-наночастиц как для NiO, так и для ферригидрита. Ясно, что  $M_S = 0$  для субмикронных АФМ-частиц. Большие значения  $M_{S\_FM}$  для ферригидрита при примерно одинаковых размерах частиц ферригидрита и NiO объясняются большей величиной магнитного момента атома железа. Также на рис. 7 приведены значения  $M_{S\_FM}$  для широко исследуемых ферримагнитных наночастиц магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и маггемита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, взятые из известных литературных источников [40–42] (см. легенду на рис. 7). Величины  $M_{S\_FM}$  для субмикронных частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляют примерно 93 и 70 э.м.е./г, соответственно. Уменьшение намагниченности насыщения для ферримагнитных оксидных наночастиц при уменьшении их размеров связано с формированием поверхностного слоя, в котором магнитоактивные атомы (Fe<sup>3+</sup>) не принимают участия в формировании магнитного момента частицы из-за разупорядочения и дефектов. Магнитные моменты этих поверхностных атомов ведут себя как парамагнитная или, при низких температурах, как спин-стекляная подсистема [43]. Эволюция  $M_{S\_FM}$  с уменьшением размера  $d$  обычно хорошо следует зависимости

$$M_{S\_FM} = M_{S\_bulk} (1 - 2l_d/d)^3, \quad (6)$$

где  $M_{S\_bulk}$  — намагниченность насыщения объемного материала,  $l_d$  — толщина разупорядоченного «магнитомертвого» слоя [40–42]. Величина  $l_d$  имеет порядок 1 нм [40–42], и это приводит к тому, что уменьшение  $M_{S\_FM}$  для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становится критическим при размерах частиц менее 10 нм.

Как видно на рис. 7, значения  $M_{S\_FM}$  для АФМ-наночастиц и для ФМ-наночастиц становятся практически совпадающими при размере  $d$  около 5 нм, а при меньших размерах частиц  $M_{S\_FM}$  для АФМ-наночастиц может иметь даже большее значение, чем для ФМ-наночастиц. Это, очевидно, связано с различной ролью дефектов в формировании магнитных свойств наноразмерных АФМ- и ФМ-частиц при уменьшении их размеров. Для ФМ-частиц дефекты (преимущественно на поверхности) деструктивно сказываются на величине намагниченности насыщения, согласно выражению (6). Для АФМ-частиц дефекты, напротив, приводят к большей декомпенсации АФМ-упорядоченных подрешеток и, соответственно, большей величине намагниченности насыщения ( $M_{S\_FM}$ ). При этом с уменьшением размера АФМ-частиц проявляется рост влияния поверхностных дефектов, а также дефектов в объеме частиц.

## 6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

С уменьшением размеров АФМ-частиц в них начинает формироваться ФМ-подсистема, вклад которой становится значимым и доминирующим при размере частиц менее 10 нм. Количественно, эта подсистема состоит из нескольких десятков или одной-двух сотен ФМ-упорядоченных спинов. Эти величины неплохо согласуются со статистической гипотезой Нееля, подразумевающей образование ФМ-подсистемы из-за дефектов структуры на поверхности и в объеме частиц. При этом с уменьшением размера частиц, помимо очевидного вклада поверхностных дефектов, большую роль начинают играть дефекты в объеме частиц. Температурная эволюция ФМ-подсистемы указывает на то, что она существует вместе с основной АФМ-подсистемой.

Помимо АФМ- и ФМ-подсистем, можно также выделить еще один «сорт» поверхностных спинов, которые, находясь преимущественно на выпуклых и острых гранях частиц, обменно не связаны с АФМ-«ядром» и не входят в ФМ-подсистему. Вклад этой подсистемы, ведущей себя как парамагнетик при достаточно высоких температурах, не мал, количество таких спинов на порядок превышает количество спинов ФМ-подсистемы. Корректные оценки количества спинов, формирующих «новые» подсистемы (помимо основной АФМ-подсистемы), возможно получить из анализа кривых намагничивания только в полях, значительно превышающих стандартный диапазон 60–90 кЭ.



Отметим одно обстоятельство, делающее АФМ-наночастицы конкурентоспособными наночастицам оксидов железа (магнетиту и маггемиту) в тех практических приложениях, в которых важны малость размеров и значительная величина магнитного момента частицы. Для частиц размером 5 нм намагниченность насыщения ФМ-подсистемы АФМ-наночастиц становится такой же, как и для частиц магнетита и маггемита того же размера. Это, с учетом некоторых преимуществ конкретных АФМ-материалов (например, ферригидрит нетоксичен для живых организмов, включая человека), указывает на перспективность их практических применений в медицинских приложениях и биотехнологиях.

**Благодарности.** Авторы благодарны В. Л. Кириллову за синтез серии образцов NiO, О. Н. Мартьянову за сотрудничество и обсуждение результатов по наночастицам NiO, В. П. Ладыгиной за синтез наноферригидрита, С. В. Столяру и Р. С. Исхакову за сотрудничество и обсуждение результатов по ферригидриту, А. Д. Балаеву, К. А. Шайхутдинову, С. И. Попкову за решающий вклад в реализацию установки импульсных полей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **252**, 4075 (1961).
2. S. Mørup, D. E. Madsen, C. Fradsen, C. R. H. Bahl, and M. F. Hansen, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
3. Yu. L. Raikher and V. I. Stepanov, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 204120 (2008).
4. Ю. Л. Райхер, В. И. Степанов, *ЖЭТФ* **134**, 514 (2008).
5. N. V. Kostyuchenko, I. S. Tereshina, E. A. Tereshina-Chitrova, L. A. Ivanov, M. Paukov, D. I. Gorbunov, A. V. Andreev, M. Doerr, G. A. Politova, A. K. Zvezdin, S. V. Veselova, A. P. Pyatakov, A. Miyata, O. Drachenko, and O. Portugall, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 074404 (2021).
6. N. J. O. Silva, A. Millan, F. Palacio, E. Kampert, U. Zeitler, and V. S. Amaral, *Phys. Rev. B* **79**, 104405 (2009).
7. C. Gilles, P. Bonville, K. K. W. Wong, and S. Mann, *Eur. Phys. J. B* **17**, 417 (2000).
8. C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J. M. Broto, K. K. W. Wong, and S. Mann, *J. Magn. Magn. Mater.* **241**, 430 (2002).
9. Д. А. Балаев, А. А. Дубровский, А. А. Красиков, С. И. Попков, А. Д. Балаев, К. А. Шайхутдинов, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартьянов, *ФТТ* **59**, 1524 (2017).
10. S. I. Popkov, A. A. Krasikov, A. A. Dubrovskiy, M. N. Volochaev, V. L. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, *J. Appl. Phys.* **126**, 103904 (2019).
11. S. I. Popkov, A. A. Krasikov, D. A. Velikanov, V. L. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, *J. Magn. Magn. Mater.* **483**, 21 (2019).
12. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, S. I. Popkov, S. V. Semenov, M. N. Volochaev, D. A. Velikanov, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **539**, 168343 (2021).
13. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, S. I. Popkov, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, D. A. Velikanov, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **515**, 167307 (2020).
14. С. И. Попков, А. А. Красиков, С. В. Семенов, А. А. Дубровский, С. С. Якушкин, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартьянов, Д. А. Балаев, *ФТТ* **62**, 395 (2020).
15. D. A. Balaev, I. S. Poperechny, A. A. Krasikov, S. V. Semenov, S. I. Popkov, Y. V. Knyazev, V. L. Kirillov, S. S. Yakushkin, O. N. Martyanov, and Y. L. Raikher, *J. Phys. D* **54**, 275003 (2021).
16. Д. А. Балаев, С. И. Попков, А. А. Красиков, А. Д. Балаев, А. А. Дубровский, С. В. Столяр, Р. Н. Ярославцев, В. П. Ладыгина, Р. С. Исхаков, *ФТТ* **59**, 1920 (2017).
17. А. А. Быков, С. И. Попков, А. М. Паршин, А. А. Красиков, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* №2, 3 (2015).
18. Д. А. Балаев, А. А. Дубровский, А. А. Красиков, С. В. Столяр, Р. С. Исхаков, В. П. Ладыгина, Е. Д. Хилажева, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 160 (2013).
19. С. В. Столяр, Д. А. Балаев, В. П. Ладыгина, А. И. Панкрац, Р. Н. Ярославцев, Д. А. Великанов, Р. С. Исхаков, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 197 (2020).

20. Д. А. Балаев, А. А. Красиков, А. А. Дубровский, С. В. Семенов, О. А. Баюков, С. В. Столяр, Р. С. Исаков, В. П. Ладыгина, Л. А. Ищенко, *ЖЭТФ* **146**, 546 (2014).
21. Д. А. Балаев, А. А. Красиков, С. В. Столяр, Р. С. Исаков, В. П. Ладыгина, Р. Н. Ярославцев, О. А. Баюков, А. М. Воротынов, М. Н. Волочаев, А. А. Дубровский, *ФТТ* **58**, 1724 (2016).
22. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, A. A. Dubrovskiy, S. I. Popkov, S. V. Stolyar, O. A. Bayukov, R. S. Iskhakov, V. P. Ladygina, and R. N. Yaroslavtsev, *J. Magn. Magn. Mater.* **410**, 71 (2016).
23. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, S. V. Stolyar, O. A. Bayukov, R. N. Yaroslavtsev, V. P. Ladygina, D. A. Velikanov, and R. S. Iskhakov, *J. Alloys Comp.* **851**, 156753 (2021).
24. S. Thota, J. H. Shim, and M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **114**, 214307 (2013).
25. N. Rinaldi-Montes, P. Gorria, D. Martínez-Blanco, A. B. Fuertes, I. Puente-Orench, L. Olivi, and J. A. Blanco, *AIP Adv.* **6**, 056104 (2016).
26. L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **253**, 1286 (1961).
27. L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **253**, 203 (1961).
28. F. L. A. Machado, P. R. T. Ribeiro, J. Holanda, R. L. Rodríguez-Suárez, A. Azevedo, and S. M. Rezende, *Phys. Rev. B* **95**, 104418 (2017).
29. A. Punnoose, T. Phanthavady, M. S. Seehra, N. Shah, and G. P. Huffman, *Phys. Rev. B* **69**, 054425 (2004).
30. S. A. Makhlof, F. T. Parker, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **55**, R14717 (1997).
31. M. S. Seehra, V. S. Babu, A. Manivannan, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. B* **61**, 3513 (2000).
32. N. J. O. Silva, V. S. Amaral, and L. D. Carlos, *Phys. Rev. B* **71**, 184408 (2005).
33. Y. Guyodo, S. K. Banerjee, R. Lee Penn, D. Burleson, T. S. Berquo, T. Seda, and P. Solheid, *Phys. Earth Planet. Inter.* **154**, 222 (2006).
34. Ю. Л. Райхер, В. И. Степанов, С. В. Столяр, В. П. Ладыгина, Д. А. Балаев, Л. А. Ищенко, М. Балашов, *ФТТ* **52**, 277 (2010).
35. M. S. Seehra, V. Singh, X. Song, S. Bali, and E. M. Eyring, *J. Phys. Chem. Sol.* **71**, 1362 (2010).
36. R. P. Guertin, N. Harrison, Z. X. Zhou, S. McCall, and F. Drymiotis, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 97 (2007).
37. C. Rani and S. Tiwari, *Physica B* **513**, 58 (2017).
38. C. Rani and S. Tiwari, *J. Magn. Magn. Mater.* **385**, 272 (2015).
39. C. Parmar and G. S. Parmar, *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 441 (2020).
40. P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, N. Shah, and G. P. Huffman, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B501 (2009).
41. V. L. Kirillov, D. A. Balaev, S. V. Semenov, K. A. Shaikhutdinov, and O. N. Martyanov, *Mater. Chem. Phys.* **145**, 75 (2014).
42. A. Millan, A. Urtizberea, N. J. O. Silva, F. Palacio, V. S. Amaral, E. Snoeck, and V. Serin, *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, L5 (2007).
43. Yu. A. Koksharov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, G. Yu. Yurkov, D. A. Pankratov, L. A. Ponomarenko, M. G. Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, and A. M. Tishin, *Phys. Rev. B* **63**, 012407 (2000).