

## Температурное поведение антиферромагнитной восприимчивости нано-ферригидрита из измерений кривых намагничивания в полях до 250 кОе

© Д.А. Балаев<sup>1,2</sup>, С.И. Попков<sup>1,2</sup>, А.А. Красилов<sup>1,2</sup>, А.Д. Балаев<sup>1</sup>, А.А. Дубровский<sup>1</sup>,  
С.В. Столяр<sup>1,2</sup>, Р.Н. Ярославцев<sup>1,2</sup>, В.П. Ладыгина<sup>3</sup>, Р.С. Исхаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский Федеральный университет,  
Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Президиум Красноярского научного центра ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2017 г.)

Рассмотрена проблема кроссовера температурной зависимости антиферромагнитной восприимчивости наночастиц ферригидрита. Атомы железа  $Fe^{3+}$  в ферригидрите упорядочены антиферромагнитно, однако наличие дефектов на поверхности и в объеме наночастиц индуцирует нескомпенсированный магнитный момент, что приводит к типичному суперпарамагнитному поведению ансамбля наночастиц с характерной температурой блокировки. В разблокированном состоянии кривые намагничивания таких объектов описываются как суперпозиция функции Ланжевена и линейного по полю вклада от антиферромагнитной „сердцевинной“ части. По результатам большого количества исследований кривых намагничивания, проводимых на наночастицах ферригидрита (и родственного ему ферритина) в диапазоне полей до 60 кОе, зависимость  $\chi_{AF}(T)$  убывает с ростом температуры, что связывалось ранее с эффектом суперантиферромагнетизма. При увеличении диапазона магнитных полей до 250 кОе значения  $\chi_{AF}$ , получаемые из анализа кривых намагничивания, становятся меньшими по величине, однако изменяется характер температурной эволюции  $\chi_{AF}$ : теперь зависимость  $\chi_{AF}(T)$  — возрастающая функция. Последнее типично для системы AF частиц со случайной ориентацией кристаллографических осей. Для корректного определения антиферромагнитной восприимчивости AF наночастиц (по крайней мере, ферригидрита) и поиска эффектов, связанных с эффектом суперантиферромагнетизма, необходимо в эксперименте использовать диапазон полей, значительно превышающий используемый в большинстве работ стандартное значение 60 кОе. Анализ температурной эволюции кривых намагничивания показал, что обнаруженный кроссовер обусловлен наличием малых магнитных моментов в образцах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научных проектов № 17-42-240138, 17-43-240527.

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44959.115

### 1. Введение

Несмотря на большое количество работ по исследованию магнитных наночастиц, ввиду постоянно расширяющихся областей их практического применения, многие наблюдаемые свойства таких объектов остаются необъясненными к настоящему времени. К ним относится проблема описания кривой намагничивания наноразмерных частиц материалов, которые в объемном виде обладают антиферромагнитным (AF) порядком [1–6]. В таких наночастицах, как правило, сохраняется AF порядок в „сердцевине“ („ядре“), но поверхностные эффекты и дефекты приводят к появлению нескомпенсированного магнитного момента частиц  $\mu_P$  [6–11], а наличие оборванных химических связей в присутствии AF взаимодействий может являться причиной спин-стекольного поведения поверхностных атомов [10–17].

В области температур выше температуры суперпарамагнитной (SP) блокировки  $T_B$  кривая намагничивания  $M(H)$  AF частиц описывается выражением

$$M(H) = M_0 L(\mu_P, H) + \chi_{AF} H. \quad (1)$$

Первое слагаемое выражения (1) соответствует процессам выстраивания нескомпенсированных магнитных моментов по направлению внешнего поля, которые описываются классической функцией Ланжевена  $L(\mu_P H) = \coth(\mu_P H/kT) - 1/(\mu_P H/kT)$  ( $M_0$  — намагниченность насыщения). Второе слагаемое выражения (1) описывает скос подрешеток AF „ядра“ частиц во внешнем поле;  $\chi_{AF}$  — AF восприимчивость.

Во многих случаях корректное описание экспериментальных зависимостей  $M(H)$  AF частиц требует учета функции распределения по магнитным моментам частиц [8,15–19]. В этом случае выражение (1) можно

переписать в виде

$$M(H) = N_P \int_{\mu_{\min}}^{\mu_{\max}} L(\mu_P, H) f(\mu_P) \mu_P d\mu_P + \chi_{AF} H. \quad (2)$$

Здесь  $N_P$  — количество частиц в единице массы образца,  $f(\mu_P)$  — функция распределения по магнитным моментам частиц. При описании экспериментальных данных выражениями (1), (2) можно получить величины среднего магнитного момента частиц  $\langle \mu_P \rangle$ , значения  $\chi_{AF}$ , а также их температурную эволюцию. В большинстве случаев для антиферромагнитно упорядоченного ферригидрита (а также ферритина), о котором и пойдет речь в данной работе, оказывалось, что температурная зависимость  $\chi_{AF}(T)$  — убывающая с ростом температуры функция [8,15,18–27], что в корне противоречит стандартному поведению антиферромагнитной восприимчивости объемного антиферромагнетика со случайной ориентацией кристаллографических осей в области температур, меньших температуры Нееля (как в случае поликристалла, где величина  $\chi_{AF}$  растет с увеличением температуры). Наблюдаемое „аномальное“ поведение зависимости  $\chi_{AF}(T)$  в наночастицах зачастую „списывалось“ на влияние эффекта суперантиферромагнетизма.

Этот эффект был предсказан Неелем [28,29] и заключается в том, что в АФ частицах с четным числом ферромагнитных плоскостей поверхностные спины под действием приложенного поля ( $\mathbf{H}$  перпендикулярно оси легкого намагничивания) подворачиваются в большей степени, чем спины „внутренних плоскостей“. Заметное увеличение АФ восприимчивости может наблюдаться для частиц, имеющих в диаметре не более нескольких десятков ферромагнитно упорядоченных плоскостей, что и имеет место для частиц, исследованных в работах [8,15,18–27].

Однако в подавляющем большинстве работ по наночастицам ферригидрита и ферритину используемый диапазон внешних магнитных полей обычно ограничивается значением  $\sim 60$  кОе. И в этом диапазоне полей при температурах выше  $\sim 100$  К зависимость  $M(H)$ , предсказываемая функцией Ланжевена для магнитных моментов порядка  $10\text{--}30\mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора), близка к линейной зависимости. Это обстоятельство вносит неоднозначность в процедуру обработки экспериментальных кривых намагничивания  $M(H)$  выражениями (1) и (2) ввиду одинаковой функциональной зависимости для малых частиц ( $\mu_P \sim 10\text{--}30\mu_B$ ) и „отклику“ АФ-упорядоченного „ядра“ частиц [второй член выражений (1), (2)]. Следовательно, для более корректного определения значений  $\chi_{AF}$  по выражениям (1), (2) целесообразно расширить диапазон внешних магнитных полей при экспериментальном исследовании намагничивания АФ наночастиц.

В работе [4] было показано, что „аномальное“ уменьшение  $\chi_{AF}$  с ростом  $T$ , наблюдавшееся для АФ-упорядоченного ферритина и получаемое из обработки зависимостей  $M(H)$  в диапазоне до 60 кОе, может быть связано не с эффектом суперантиферромагнетизма, а являться

следствием влияния малых магнитных моментов частиц, либо магнитной анизотропии.

В работе [30] показано, что результаты анализа зависимости  $M(H)$  синтетического ферригидрита (размер  $\sim 5.5$  нм) по выражениям типа (1) и (2) зависят от диапазона магнитного поля. При обработке экспериментальных данных в полях до 120 кОе величины  $\chi_{AF}$  оказываются несколько меньше, чем для диапазона до 40–60 кОе (при  $T = 100$  К).

В настоящей работе для исследования процессов высокополевой намагниченности образцов ферригидрита была использована методика импульсных магнитных полей напряженностью до 250 кОе. Используемый ферригидрит (номинальная формула  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) — продукт жизнедеятельности бактерий, так называемый бактериальный ферригидрит [31]. Ранее было показано, что низкотемпературный отжиг исходного образца приводит к укрупнению частиц и, как следствие, к увеличению их суперпарамагнитной температуры блокировки  $T_B$  [32] и нескомпенсированного магнитного момента  $\mu_P$  [33], что дает возможность исследования свойств наночастиц ферригидрита, различающихся средним размером [34,35]. Анализ кривых намагничивания по выражению (2) в температурном интервале  $T > T_B$  в диапазоне полей до 60 кОе показал, что и для бактериального ферригидрита зависимость  $\chi_{AF}(T)$  — убывающая с ростом температуры функция. С одной стороны, это согласуется с результатами других исследований ферригидрита [19,21,22,24–27] и ферритина [15,18,20,23] (в ферритине частицы ферригидрита заключены в белковую оболочку). С другой стороны, для более корректного выяснения поведения  $\chi_{AF}(T)$  необходимо исследовать кривые намагничивания в более широком диапазоне полей [14]. Измерения в диапазоне полей до 250 кОе мы провели на двух образцах бактериального ферригидрита из серии, исследованной в работе [33].

## 2. Эксперимент

2.1. Получение и характеристика образцов. Получение нано-ферригидрита, образующегося в результате жизнедеятельности бактерий *Klebsiella oxytoca*, описано в работах [6,31]. Исследованные в настоящей работе образцы были подвергнуты дополнительному низкотемпературному отжигу в воздушной атмосфере при  $140^\circ\text{C}$  в течение 3 и 240 часов и далее обозначены как 3h и 240h. По совокупности данных просвечивающей электронной микроскопии и величины среднего магнитного момента  $\langle \mu_P \rangle$ , полученного из анализа кривых намагничивания в диапазоне до 60 кОе, средний размер частиц в этих образцах составляет 3.8 и 4.6 нм для образцов 3h и 240h соответственно [33]. Для характеристики образцов была также использована и мёссбауэровская методика. Результаты обработки мёссбауэровских спектров показали хорошее согласие с параметрами модельных спектров, полученных ранее на ферригидрите [32,33], и показали, что при отжиге

Параметры, использованные при подгонке экспериментальных данных (рис. 2, 3) по выражениям (2) („большие“ частицы) и (4) („малые частицы“), а также размеры частиц  $\langle d \rangle$  и  $d_{SM}$ , оцененные по выражениям (5) и (6) соответственно

Образец	„Большие“ частицы, $f(\mu_P)$				„Малые“ частицы			
	$\langle \mu_P \rangle (T=0)$	$M_S(T=0)$ emu/g	$N_P$	$\langle d \rangle$ , nm	$\mu_{SM}$	$M_{SM}$ , emu/g	$N_{SM}$	$d_{SM}$ , nm
3h	$230\mu_B$	3.45	$1.61 \cdot 10^{18}$	3.8	$18\mu_B$	5.8	$3.5 \cdot 10^{19}$	$< 1$
240h	$315\mu_B$	4.65	$1.59 \cdot 10^{18}$	4.6	$40\mu_B$	5.1	$1.4 \cdot 10^{19}$	$\sim 1$

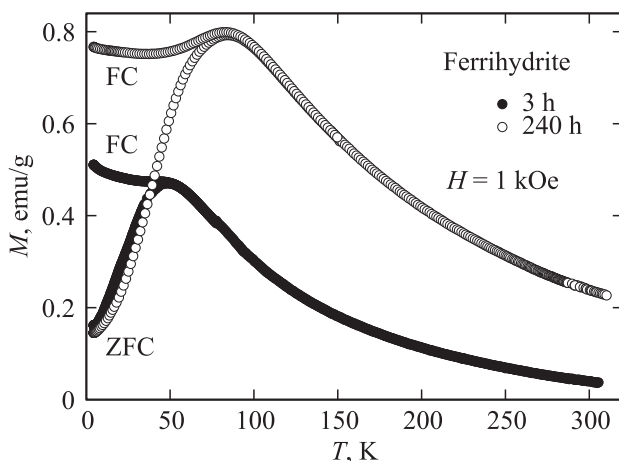
не наблюдается особенностей, свидетельствующих о появлении новых фаз гидроксида или оксида железа.

**2.2. Измерения магнитных свойств.** Квазистатические магнитные измерения проводили на вибрационном магнетометре (VSM). Исследуемый порошок фиксировали в измерительной капсуле в парафине. Для измерений температурных зависимостей магнитного момента  $M(T)$  использовали режимы охлаждения без поля (ZFC — zero field cooling) и во внешнем поле (FC — field cooling).

Измерения кривых намагничивания  $M(H)$  в импульсных магнитных полях проводили на установке, работающей в Институте физики им. Киренского СО РАН (Красноярск). Исследуемый образец (в виде порошка) надежно фиксировали в индукционном датчике импульсного магнетометра (далее PFM — Pulse Field Magnetometer). Длительность импульса (при изменении поля от  $H=0 \rightarrow H_{max} \rightarrow H=0$ ) составляла 16 ms. Изотермы намагничивания измеряли при различных амплитудах импульса магнитного поля вплоть до 250 kOe. Данные, полученные с помощью методики PFM, в области полей до 60 kOe хорошо совпадали с результатами измерений VSM.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости магнитного момента  $M(T)$  от температуры исследованных образцов в режимах ZFC и FC.



**Рис. 1.** Температурные зависимости магнитного момента  $M(T)$  исследованных образцов ферригидрита в режимах ZFC и FC.

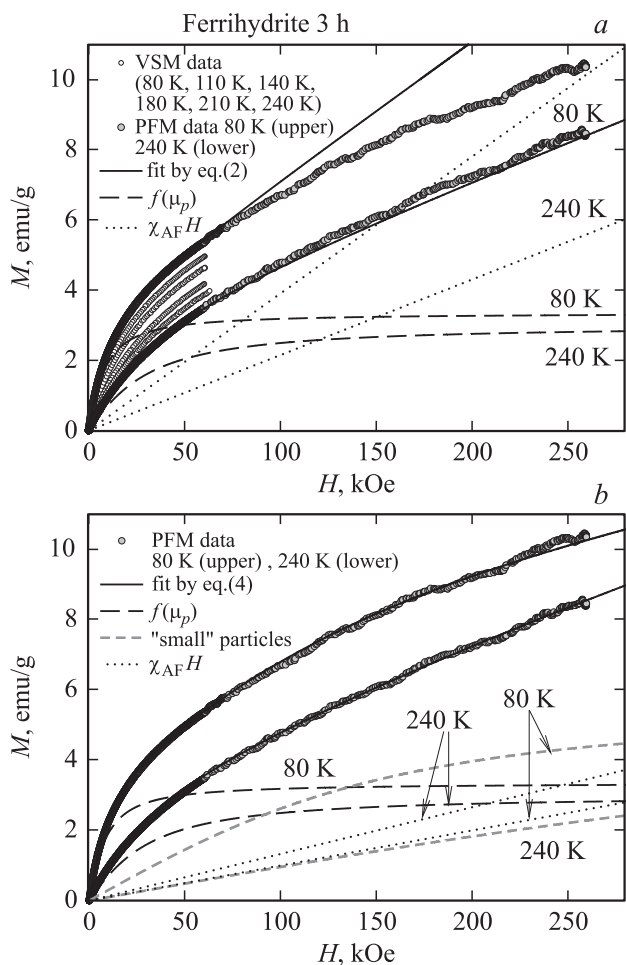
режимах ZFC и FC. Видно, что зависимости  $M(T)_{ZFC}$  демонстрируют максимумы, соответствующие SP блокировке. Возрастание температуры блокировки с увеличением времени отжига коррелирует с ростом размеров и соответственно среднего магнитного момента частиц  $\langle \mu_P \rangle$  [32,33,36].

На рис. 2, 3 представлены экспериментальные кривые намагничивания исследованных образцов при различных температурах, превышающих температуру блокировки.<sup>1</sup> На этих рисунках приведены данные, полученные как в стационарных (до 60 kOe), так и в импульсных (до 250 kOe) полях. Измерения в импульсных полях для каждого образца проводили при двух „крайних“ (наибольшей и наименьшей) температурах. Сделаем несколько замечаний касательно измерений в импульсных полях. Как известно, температура блокировки SP частиц определяется классическим соотношением Нееля–Брауна

$$T_B = KV / \ln(\tau/\tau_0)k_B, \quad (3)$$

где  $K$  — константа магнитной анизотропии,  $V$  — объем частицы,  $k_B$  — константа Больцмана,  $\tau$  и  $\tau_0$  — характерные времена измерения и релаксации частицы ( $\tau_0 \sim 10^{-9} - 10^{-11}$  s). Для квазистатических магнитных измерений обычно используется значение  $\tau \sim 10^{1-2}$  s [1], что приводит к соотношению  $T_B \approx KV/25k_B$ . При измерениях в импульсном поле знаменатель выражения (3) изменяется, что проявлялось, например, в росте коэрцитивной силы наночастиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при уменьшении периода импульса [38]. При  $\tau \sim 8 \cdot 10^{-3}$  s (время возрастания поля до 250 kOe)  $T_B$  увеличится в  $\sim 1.3$  раза по сравнению с квазистатическими магнитными измерениями. В результате  $T_B \sim 48$  и  $\sim 84$  K (рис. 1) не превысят температуру измерения в импульсных полях (80 и 110 K для образцов 3h и 240h соответственно). При измерениях для этих температур по методике PFM до 250 kOe наблюдается небольшой гистерезис в области полей менее 50 kOe, что связано с релаксационными процессами частиц с наибольшими температурами блокировки. В этой области полей (до 50–60 kOe) для обработки экспериментальных зависимостей  $M(H)$  использовались данные, полученные в стационарных магнитных полях (VSM).

<sup>1</sup> Здесь и далее в качестве температуры блокировки  $T_B$  будем считать температуру максимума зависимости  $M(T)_{ZFC}$  (рис. 1), которая пропорциональна средней температуре блокировки ансамбля SP частиц [37] ввиду наличия распределения по размерам, и, следовательно, по значениям  $T_B$ .



**Рис. 2.** Кривые намагничивания ферригидрита (образец 3h) в различных температурах и диапазонах магнитного поля. Сплошные линии — результаты наилучшей подгонки данных для диапазона до 60 кОе по выражению (2) (a) и в диапазоне до 250 кОе по выражению (4) (b). Штриховые и пунктирные линии показывают вклады, соответствующие SP частицам с учетом функции распределения  $f(\mu_p)$ , „малым“ частицам (см. таблицу), а также вклады AF восприимчивости  $\chi_{AF}(H)$  при указанных температурах.

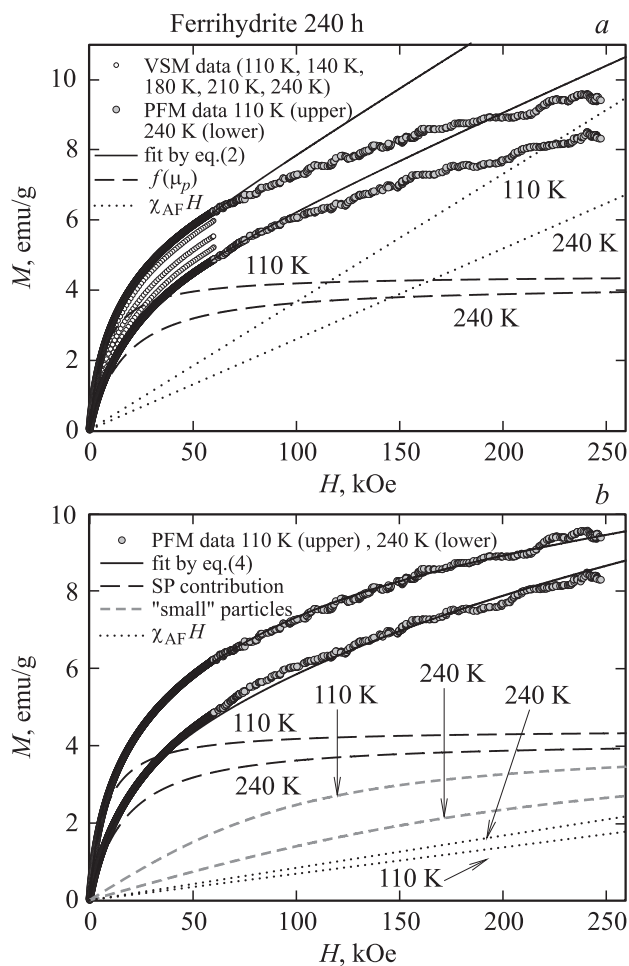
Сплошные кривые на рис. 2, a и 3 a иллюстрируют результаты наилучшей подгонки зависимостей  $M(H)$  в диапазоне стационарных полей до 60 кОе по выражению (2), полученные в работе [33]. Фактически подгоночными параметрами при определенной температуре являлись  $\chi_{AF}$  и среднее значение магнитного момента частиц  $\langle \mu_p \rangle$  функции распределения  $f(\mu_p)$ , в качестве которой было использовано логнормальное распределение

$$f(\mu_p) = (\mu_p s (2\pi)^{1/2})^{-1} \exp \left\{ -[\ln(\mu_p/n)]^2 / 2s^2 \right\},$$

где  $\langle \mu_p \rangle = n \exp(s^2)$ ,  $s^2$  — дисперсия величины  $\ln(\mu_p)$ , которая так же, как и количество частиц  $N_p$  в выражении (2), оставалась постоянной при различных температурах. Описываемая процедура позволяет с хорошей точностью описать экспериментальные данные в

диапазоне до 60 кОе при различных температурах. На рис. 2, a и 3 a также показаны вклады (при указанных температурах), соответствующие двум слагаемым выражения (2) и обозначенные как  $f(\mu_p)$  и  $\chi_{AF}H$ . Большой наклон зависимости  $\chi_{AF}H$  (второе слагаемое) для меньшей температуры отражает обсуждаемое во Введении „аномальное“ поведение зависимости  $\chi_{AF}(T)$ .

В то же время, из рис. 2, a и 3, a видно, что в области больших полей имеет место серьезное расхождение между экспериментом и подгоночными кривыми. Модельные кривые показывают практически линейный ход в области высоких полей, обусловленный „насыщением“ функции Ланжевена и доминирующим влиянием второго слагаемого выражения (2), в то время как экспериментальные зависимости  $M(H)$  имеют отрицательную кривизну и не выходят на линейный участок в области полей до 250 кОе. Подобное наблюдалось в



**Рис. 3.** Кривые намагничивания ферригидрита (образец 240h) при различных температурах и диапазонах магнитного поля. Сплошные линии — результаты наилучшей подгонки данных для диапазона до 60 кОе по выражению (2) (a) и в диапазоне до 250 кОе по выражению (4) (b). Штриховые и пунктирные линии показывают вклады, соответствующие SP частицам с учетом функции распределения  $f(\mu_p)$ , „малым“ частицам (см. таблицу), а также вклады AF восприимчивости  $\chi_{AF}(H)$  при указанных температурах.

работе [4] для ферритина: наклон экспериментальной зависимости  $M(H)$  (производной  $dM/dH$ ) становится близким к рассчитанному АФ-восприимчивости ферритина только в полях  $\sim 500$  кОе. Для наночастиц NiO размером  $\sim 25$  nm наблюдался линейный рост зависимости  $M(H)$  в диапазоне полей 50–250 кОе [39], т.е.  $dM/dH \neq f(H)$  при  $H > 50$  кОе.

Итак, путем варьирования величин  $\langle \mu_P \rangle$ ,  $\chi_{AF}$  и  $s^2$  функции распределения  $f(\mu_P)$  в рамках вышеуказанного подхода [по выражению (2)] не удастся достичь согласия экспериментальных и модельных зависимостей  $M(H)$  для ферригидрита во всей области полей. И мы придерживаемся мнения, что наблюдаемый характер экспериментальных зависимостей  $M(H)$  образцов ферригидрита, а именно отсутствие выхода на линейный участок в области полей до 250 кОе обусловлено влиянием малых по величине магнитных моментов (малых частиц), которые не учтены в функции распределения  $f(\mu_P)$ . Иными словами, зависимость  $M(H)$ , обусловленная вкладом этих малых частиц, в диапазоне до  $\sim 50$ –60 кОе является линейной функцией внешнего поля и проявляет характерный „ланжевенский“ изгиб с тенденцией выхода на насыщение только в больших полях. Тогда кажущееся уменьшение величины  $\chi_{AF}$  с ростом температуры, получаемое в результате подгонки по выражениям (1) или (2), является следствием парапроцесса, характерного для SP вклада этих малых магнитных моментов.

Запишем обсуждаемый вклад в виде  $M_{SM}L(\mu_{SM}, H)^2$ , где  $\mu_{SM}$  — магнитный момент,  $M_{SM}$  — намагниченность насыщения, связанная с количеством частиц  $N_{SM}$  в 1 г образца следующим образом:  $M_{SM} = N_{SM} \cdot \mu_{SM}$ . Тогда кривая намагничивания будет описываться выражением:

$$M(H) = N_P \int_{\mu_{min}}^{\mu_{max}} L(\mu_P, H) f(\mu_P) \mu_P d\mu_P + M_{SM}L(\mu_{SM}, H) + \chi_{AF}H. \quad (4)$$

Рис. 2, b и 3, b иллюстрируют результаты наилучшей подгонки экспериментальных данных по выражению (4) и вклады от „больших“  $[f(\mu_P)]$ , „малых“ частиц и АФ составляющей  $\chi_{AF}H$ , соответствующие трем слагаемым правой части выражения (4). В процедуре подгонки экспериментальных данных первое слагаемое выражения (4) оставалось неизменным по отношению к полученным ранее результатам [33], т.е. вклад от „больших“ частиц с функцией распределения  $f(\mu_P)$  для данных рис. 2, a, b, а также 3, a, b одинаков. Варьировались только параметры  $M_{SM}$ ,  $\mu_{SM}$  (одинаковые при различных

<sup>2</sup> В зависимости  $M(H)$  для магнитных моментов малой величины необходимо принимать во внимание квантование его проекции, что учитывается функцией Бриллюэна. Однако для полученных величин  $\mu_{SM}$  различие между функциями Бриллюэна и Ланжевена незначительное, и значения  $\mu_{SM}$ , получаемые при использовании этих функций, отличаются не более чем на 10–15%, что не сказывается на полученных результатах и выводах работы.

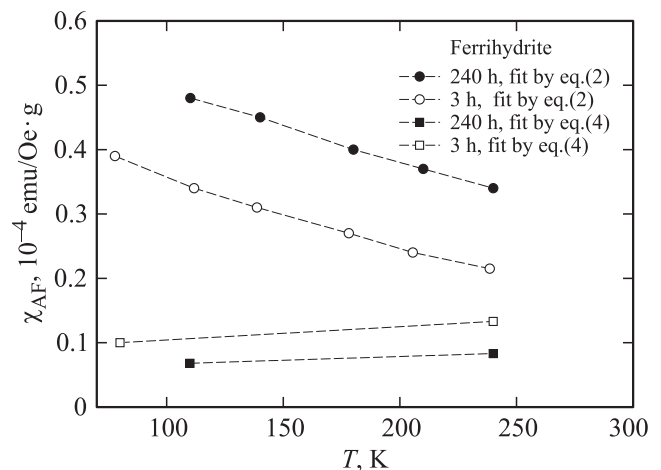


Рис. 4. Величины АФ восприимчивости образцов ферригидрита, полученные при обработке изотерм намагничивания в полях до 60 кОе по выражению (2) (рис. 2, a, 3, a) и до 250 кОе по выражению (4) (рис. 2, b, 3 b).

температурах) и  $\chi_{AF}$ . В таблице приведены параметры, полученные в результате описанной процедуры подгонки по выражению (4). Как видно из рис. 2, b и 3, b, учет малых магнитных моментов позволяет достичь хорошего согласия между подгоночными кривыми и экспериментальными зависимостями  $M(H)$  в диапазоне до 250 кОе.

Рис. 4 иллюстрирует зависимости  $\chi_{AF}(T)$ , полученные ранее из обработки зависимостей  $M(H)$  в диапазоне до 60 кОе по выражению (2) при различных температурах [33], и данные по АФ восприимчивости, полученные с учетом вклада малых магнитных моментов по выражению (4) при подгонке эксперимента до 250 кОе. С учетом вклада малых частиц получаемые значения  $\chi_{AF}$  меньше по величине, чем при использовании выражения (2), и кроме того, при низких температурах  $\chi_{AF}$  меньше, чем при высоких температурах, что согласуется с классическим поведением АФ восприимчивости антиферромагнетика со случайной ориентацией кристаллографических осей в области температур ниже температуры Нееля.

Фактически в используемом подходе была использована двухмодовая функция распределения частиц [40] по магнитным моментам, что указывает на два характерных размера частиц. Размер „больших“ частиц можно получить как непосредственно из микроскопических данных, так и косвенно, используя модельные представления о величине нескомпенсированного магнитного момента АФ частицы  $\mu_P$ . Согласно Неелю [41], величина  $\mu_P$  определяется соотношением:

$$\mu_P \sim JN^b, \quad (5)$$

в котором  $N$  — количество магнитно-активных атомов в частице,  $J$  — магнитный момент атома, а показатель степени  $b$  зависит от типа дефектов ( $1/3 \leq b \leq 2/3$ ).



Для ферригидрита и ферритина [1,15,18–21,23,24,26,42] можно считать  $b \approx 1/2$ , что соответствует случайным нарушениям магнитного порядка как на поверхности, так и в объеме частиц. Значения  $\langle d \rangle$  (см. таблицу), полученные по выражению

$$\langle d \rangle \approx d_{\text{Fe-Fe}} N^{1/3} \approx d_{\text{Fe-Fe}} (\langle \mu_P \rangle / 5\mu_B)^{2/3}, \quad (6)$$

где  $d_{\text{Fe-Fe}}$  — среднее расстояние между атомами железа в ферригидрите  $\sim 0.31$  nm [21], хорошо согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии [33].

Что касается „малых“ частиц<sup>3</sup>, оценки которых достаточно проблематично извлечь непосредственно из микроскопических данных, то из выражения (5) при  $b \approx 1/2$  количество атомов железа в этих частицах будет всего  $\sim 10$  (образец 3h) и 60 (образец 240h). Трудно представить частицу с таким малым количеством магнитно активных атомов (особенно для первого случая), в которой остается магнитный порядок. Возможно, для экстремально малых частиц величина  $b$  [выражение (5)] принимает меньшее значение, подобная гипотеза была предложена в работе [43]. Но в любом случае магнитные моменты порядка  $15\text{--}40\mu_B$  обусловлены, скорее всего, либо частицами ферригидрита  $\sim 1$  nm, либо неупорядоченными комплексами атомов железа, кислорода и углерода [31,44,45]. При длительном отжиге (образец 240h) эти комплексы могут сформировать частицы ферригидрита, и из таблицы видно, что после отжига уменьшается количество „малых“ частиц, и поскольку возрастает их магнитный момент, то увеличиваются и размеры. Подобный сценарий увеличения размеров частиц в результате отжига, а именно агломерация близко расположенных частиц вытекает из анализа результатов исследования отожженного ферригидрита [24,32–34].

Приведенные оценки размеров „малых“ частиц носят сугубо качественный характер, но присутствие значимого по величине магнитного вклада, обусловленного этими малыми частицами, проявляется в нелинейной зависимости  $M(H)$  в больших полях. На основании проведенного выше анализа можно говорить о двухмодовом типе распределения частиц по размерам, по крайней мере, в исследованном ферригидрите бактериального происхождения. Согласие полученных в настоящей работе экспериментальных данных по намагничиванию в больших полях с результатами работы [4], в которой исследовали ферритин, возможно, указывает на общие черты характера распределения магнитных моментов частиц по размерам в биоферригидрите и ферритине. Кроме того, учет SP поведения малых частиц позволяет заключить, что зависимость  $\chi_{\text{AF}}(T)$  для ферригидрита — возрастающая с ростом температуры функция, что типично для антиферромагнетика со случайной ориентацией кристаллографических осей, в согласии с выводами работы [4].

<sup>3</sup> Для „малых“ частиц есть функция распределения по магнитным моментам и размерам, однако обработка экспериментальных результатов с учетом функции распределения приводит к аналогичным результатам, т. е.,  $\mu_{\text{SM}} \approx \langle \mu_{\text{SM}} \rangle$ , но при этом увеличивается количество подгоночных параметров.

## 4. Заключение

В данной работе исследованы процессы намагничивания наночастиц антиферромагнитно упорядоченного ферригидрита различных размеров в сильных (до 250 kOe) магнитных полях. Согласно общепринятому подходу для АФ наночастиц, кривая намагничивания представляет собой суперпозицию вкладов от нескомпенсированных магнитных моментов частиц и антиферромагнитно упорядоченного „ядра“. Однако определение величины АФ вклада, т. е. числовых значений АФ восприимчивости  $\chi_{\text{AF}}$ , а также ее температурной зависимости очень критично к диапазону магнитных полей, используемых при анализе экспериментальных данных. Если для обычно используемого диапазона полей до 60 kOe (обусловленного стандартизацией установок) зависимость  $\chi_{\text{AF}}(T)$  — убывающая с ростом температуры функция, то анализ зависимостей  $M(H)$  в области полей до 250 kOe показал, что зависимость  $\chi_{\text{AF}}(T)$  возрастает с ростом температуры. Последнее согласуется с поведением системы АФ частиц со случайной ориентацией кристаллографических осей в области температур, меньших температуры Нееля. Обнаруженный кроссовер вносит серьезные корректировки в физическую интерпретацию экспериментальных кривых намагничивания наночастиц ферригидрита, либо ферритина: наблюдаемое многими авторами уменьшение величины  $\chi_{\text{AF}}$  с ростом температуры не связано с эффектом суперантиферромагнетизма, а скорее всего, наведено влиянием малых магнитных моментов, которое можно учесть просто существенно расширив диапазон используемых магнитных полей.

## Список литературы

- [1] S. Mørup, D.E. Madsen, C. Fradsen, C.R.H. Bahl, M.F. Hansen. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
- [2] D.E. Madsen, S. Mørup, M.F. Hansen. *J. Magn. Magn. Mater.* **305**, 95 (2006).
- [3] Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 204120 (2008).
- [4] N.J.O. Silva, A. Millan, F. Palacio, E. Kampert, U. Zeitler, V.S. Amaral. *Phys. Rev. B* **79**, 104405 (2009).
- [5] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов. *ЖЭТФ* **134**, 514 (2008).
- [6] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов, С.В. Столяр, В.П. Ладыгина, Д.А. Балаев, Л.А. Ищенко, М. Балашою. *ФТТ* **52**, 277 (2010).
- [7] A. Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra, J. Bonevich. *Phys. Rev. B* **64**, 174420 (2001).
- [8] S.D. Tiwari, K.P. Rajeev. *Solid State Commun.* **152**, 1080 (2012).  
S.A. Makhlof, H. Al-Attar, R.H. Kodama. *Solid State Commun.* **145**, 1 (2008).
- [10] A. Punnoose, M.S. Seehra. *J. Appl. Phys.* **91**, 10, 7766 (2002).
- [11] A.A. Lepeshev, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, D.A. Balaev, A.A. Krasikov, A.A. Dubrovskiy, D.A. Velikanov, M.I. Petrov. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 931 (2017).
- [12] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999).

- [13] S. Giri, M. Patra, S. Majumdar. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 073201 (2011).
- [14] A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, O.A. Bayukov, O.N. Pletnev, S.S. Yakushkin, G.M. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **118**, 213901 (2015).
- [15] C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J.M. Broto, K.K.W. Wong, S. Mann. *J. Magn. Magn. Mater.* **241**, 430 (2002).
- [16] D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, K.A. Shaykhutdinov, O.A. Bayukov, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **114**, 163911 (2013).
- [17] M.J. Martínez-Pérez, R. De Miguel, C. Carbonera, M. Martínez-Júlvez, A. Lostao, C. Piquer, C. Gómez-Moreno, J. Bartolomé, F. Luis. *Nanotechnology* **21**, 465707 (2010).
- [18] N.J.O. Silva, V.S. Amaral, L.D. Carlos. *Phys. Rev. B* **71**, 184408 (2005).
- [19] Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, А.А. Красиков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Е.Д. Хилажева. *Письма ЖЭТФ* **98**, 3, 160 (2013).
- [20] S.A. Makhlof, F.T. Parker, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **55**, R14717 (1997).
- [21] A. Punnoose, T. Phanthavady, M.S. Seehra, N. Shah, G.P. Huffman. *Phys. Rev. B* **69**, 054425 (2004).
- [22] M.S. Seehra, V. Singh, X. Song, S. Bali, E.M. Eyring. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 1362 (2010).
- [23] C. Gilles, P. Bonville, K.K.W. Wong, S. Mann. *Eur. Phys. J. B* **17**, 417 (2000).
- [24] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.А. Дубровский, С.В. Семёнов, О.А. Баюков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Л.А. Ищенко. *ЖЭТФ* **146**, 546 (2014).
- [25] Chandni Rani, S.D. Tiwari. *J. Magn. Magn. Mater.* **385**, 272 (2015).
- [26] M.S. Seehra, V.S. Babu, A. Manivannan, J.W. Lynn. *Phys. Rev. B* **61**, 3513 (2000).
- [27] С.В. Столяр, Р.Н. Ярославцев, Р.С. Исхаков, О.А. Баюков, Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, А.А. Красиков, В.П. Ладыгина, А.М. Воротынов, М.Н. Волочаев. *ФТТ* **59**, 3, 538 (2017).
- [28] L. Néel. *C.R. Acad. Sci. Paris* **253**, 1286 (1961).
- [29] L. Néel, *C.R. Acad. Sci. Paris* **253**, 203 (1961).
- [30] Ch. Rani, S.D. Tiwari. *Physica B* **513**, 58 (2017).
- [31] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, В.П. Ладыгина, Р.С. Исхаков, П.П. Пустошилов. *Неорг. материалы* **43**, 6, 725 (2007).
- [32] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.А. Дубровский, О.А. Баюков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Р.Н. Ярославцев. *Письма ЖТФ* **41**, 14, 88 (2015).
- [33] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, R.S. Iskhakov, V.P. Ladygina, R.N. Yaroslavtsev. *J. Magn. Magn. Mater.* **410**, 71 (2016).
- [34] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.А. Дубровский, С.В. Семёнов, С.И. Попков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Р.Н. Ярославцев. *ФТТ* **58**, 2, 280 (2016).
- [35] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, S.V. Stolyar, R.S. Iskhakov, V.P. Ladygina, R.N. Yaroslavtsev. *J. Appl. Phys.* **120**, 183903 (2016).
- [36] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Р.Н. Ярославцев, О.А. Баюков, А.М. Воротынов, М.Н. Волочаев, А.А. Дубровский. *ФТТ* **58**, 9, 1724 (2016).
- [37] J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang. *Phys. Rev. B* **65**, 064422 (2002).
- [38] D.A. Balaev, I.S. Poperechny, A.A. Krasikov, K.A. Shaykhutdinov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, A.D. Balaev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, Yu.L. Raikher. *J. Appl. Phys.* **117**, 063908 (2015).
- [39] Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, А.А. Красиков, С.И. Попков, А.Д. Балаев, К.А. Шайхутдинов, В.Л. Кириллов, О.Н. Мартыанов. *ФТТ* **59**, 8, 1524 (2017).
- [40] Б.П. Хрусталева, А.Д. Балаев, В.М. Соснин. *ФТТ* **37**, 6, 1676 (1995).
- [41] L. Néel. *C.R. Acad. Sci. Paris* **252**, 4075 (1961).
- [42] J.G.E. Harris, J.E. Grimaldi, D.D. Awschalom, A. Chiolero, D. Loss. *Phys. Rev. B* **60**, 3453 (1999).
- [43] T.H. Lee, K.-Y. Choi, G.-H. Kim, B.J. Suh, Z.H. Jang. *Phys. Rev. B* **90**, 184411 (2014).
- [44] M. Balasoiu, S.V. Stolyar, R.S. Iskhakov, L.A. Ischenko, Y.L. Raikher, A.I. Kuklin, O.L. Orelovich, Yu.S. Kovalev, T.S. Kurkin. *Rom. Journ. Phys.* **55**, 7–8, 782 (2010).
- [45] С.В. Столяр, О.А. Баюков, В.П. Ладыгина, Р.С. Исхаков, Л.А. Ищенко, В.Ю. Яковчук, К.Г. Добрецов, А.И. Поздняков, О.Е. Пиксина. *ФТТ* **53**, 1, 97 (2011).