

05

Проявление поверхностных и размерных эффектов в магнитных свойствах наночастиц ϵ -Fe₂O₃. (Краткий обзор)

© Д.А. Балаев¹, А.А. Дубровский¹, Ю.В. Князев¹, С.В. Семенов¹, В.Л. Кириллов², О.Н. Мартьянов²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Полиморфная модификация оксида железа, известная как ϵ -Fe₂O₃, существует только в виде наночастиц с характерными размерами до нескольких десятков нанометров. Частицы указанных размеров демонстрируют большую коэрцитивную силу, около 20 кОе при комнатной температуре. В области температур 80–150 К в ϵ -Fe₂O₃ происходит магнитный переход, сопровождающийся резким уменьшением коэрцитивной силы. В то же время, есть значительные различия в магнитном поведении „крупных“ (~ 20 nm) частиц и частиц ультрамалых размеров (до 6 nm). Ряд экспериментальных фактов свидетельствует о проявлении размерных эффектов, приводящих к изменению магнитной структуры в частицах указанных размеров. Кроме того, для таких частиц проявляется и поверхностный эффект — существенный вклад в магнитное поведение вносит поверхностная магнитная анизотропия. В настоящей работе проведен краткий обзор проявления указанных размерных и поверхностных эффектов в магнитных свойствах наночастиц ϵ -Fe₂O₃.

Ключевые слова: оксид железа ϵ -Fe₂O₃, наночастицы, размерный эффект, поверхностная магнитная анизотропия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55654.12H

1. Введение

К настоящему времени известно, что оксид трехвалентного железа Fe₂O₃ может существовать в пяти полиморфных структурных модификациях, обозначаемых как α , β , γ , ϵ and ξ . Модификации α и γ , называемые, соответственно, как гематит и маггемит, являются наиболее известными и изученными, что во многом связано с распространенностью этих минералов в природе. Другие полиморфы встречаются достаточно редко, и существуют только в наноразмерном виде [1,2]. Недавно открытая ξ -Fe₂O₃ фаза синтезируется при высоком давлении из β -Fe₂O₃ [2]. Среди менее изученных полиморфов оксида железа наиболее интересной с точки зрения магнитных свойств, и их практических применений, является ϵ -Fe₂O₃.

Первые упоминания о модификации ϵ -Fe₂O₃ относятся к 30-м годам прошлого века [3]. Однако надежная идентификация кристаллической структуры ϵ -Fe₂O₃ была проведена только в конце XX века [4]. В Fe₂O₃ материалах в порошкообразном виде полиморф ϵ -Fe₂O₃ получают в виде наночастиц размерами до ~ 30 nm [5,6], либо в виде нанопроволок с характерными линейными размерами до ~ 100 nm [7,8]. Есть работы по получению наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в виде тонких пленок на различных подложках [9–11], а также работы по изучению ϵ -Fe₂O₃ в боратных стеклах [12–14]. Недавно фаза ϵ -Fe₂O₃ в виде дендритной структуры была найдена в составе гео-

логической породы [15], в глазури древнего китайского фарфора [16] и краске японской традиционной вазы [17]. В этих случаях полиморф ϵ -Fe₂O₃ обнаруживался в присутствии диоксида кремния; присутствие SiO₂ является необходимым фактором для получения наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в различных методиках.

Наиболее важным для практических применений свойством ϵ -Fe₂O₃ является большая коэрцитивная сила, достигающая ~ 20 кОе при комнатной температуре для частиц размерами ~ 20 nm [18–20]. Кроме того, наночастицы ϵ -Fe₂O₃ эффективно поглощают электромагнитное излучение в сантиметровом диапазоне волн [1,21,22] (естественный магнитный резонанс). При этом, есть возможность „управления“ величинами коэрцитивной силы и поля резонансного поглощения путем варьирования размеров частиц и частичного замещения железа [21]. Вышесказанное открывает широкие возможности практических применений ϵ -Fe₂O₃, появляющиеся при масштабировании методик приготовления на большое количество материала и разработке материалов с высоким наполнением ϵ -Fe₂O₃. Применения в практических приложениях в ближайшей перспективе могут быть различными — от высококоэрцитивных постоянных магнитов и материалов, поглощающих электромагнитное излучение, до сред для хранения информации [23].

Невозможность существования ϵ -Fe₂O₃ в виде объемного кристалла обусловлена низкой поверхностной энергией, характерной для крупной структуры [1,7].

Поэтому возможность реализации $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ только в наноразмерном виде уже можно считать поверхностным эффектом. Однако, помимо такого „термодинамического поверхностного эффекта“, в наноразмерных магнитных частицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ должны также проявляться эффекты, присущие всем магнитным наночастицам [24]. Здесь подразумевается, что частицы с размерами менее 30 nm являются магнитно однодоменными и могут проявлять суперпарамагнитное (СПМ) поведение, при этом вклад поверхностной магнитной анизотропии в процессы СПМ-блокировки может быть существенным. Кроме того, вероятно влияние размеров частиц на температуру магнитных переходов типа порядок–беспорядок, либо перехода от одного типа магнитной структуры к другому типу. Яркими примерами подобного размерного эффекта при уменьшении размера частиц являются понижение температуры перехода из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние [25–27], уменьшение значений характерных температур Морины и Вервея, соответственно, для гематита [25–27] и магнетита [28–30]. При определенном критическом размере частиц, указанные переходы Морины и Вервея не наблюдаются.

В структуре $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ атомы железа занимают четыре неэквивалентные позиции, что обуславливает возможность реализации достаточно сложной магнитной структуры. В настоящее время считается общепринятым, что в температурном интервале 150–500 K в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ реализуется ферримагнитная коллинеарная структура [1], однако в температурном диапазоне от 150 до 80 K в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит магнитный переход, приводящий к кардинальному изменению магнитных характеристик [19–21]. Поэтому, по аналогии с другими оксидами железа и магнитными материалами, для $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ крайне необходимо понимать влияние размеров частиц на наличие указанного магнитного перехода. Также важно, каким образом проявляются и другие поверхностные эффекты. Настоящая работа является кратким обзором магнитных свойств ультрамалых частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, где, в основном суммируются данные, полученные группой авторов данной статьи. Здесь под термином „ультрамалые“ подразумеваются размеры $\sim 3\text{--}8\text{ nm}$, в то время как „большие размеры“ — соответствуют частицам порядка 20–30 nm.

2. Методики получения частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ультрамалых размеров

В Fe_2O_3 начале нулевых годов текущего столетия сотрудниками института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН было предложено два достаточно простых метода получения ультрамалых частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые позволяли получать образцы, не содержащие полиморфных других оксидов железа. В первом методе силикагель пропитывается по влагоемкости сульфатами Fe(II) , выдерживается при 110°C и отжигается при 900°C [31,32]. Образцы представляют собой иммобилизованные в

порах силикагеля наночастицы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) показаны на рис. 1. В данном методе средний $\langle d \rangle$ и максимальный d_{max} размеры частиц определяются количеством исходного сульфата Fe(II) и результирующей концентрацией железа (см. рис. 1). До концентрации Fe (x) 12 wt.% образцы практически однофазны — количество „паразитной“ фазы гематита не превышает 4 wt.% (от всего количества Fe_2O_3) при общем содержании железа в образце 12.5 wt.%, а при содержании Fe 3.4 wt.% в образцах не наблюдается иной фазы оксида железа, кроме $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33]. Эта серия образцов обозначена далее как $x\text{-FS}$.

Вторая методика приготовления $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ включает в себя внедрение солей Fe(II) в гидрогель SiO_2 путем диффузного обмена с последующей сушкой и отжигом [34]. Образцы, полученные данным методом, являются объемными композитными материалами с низкой плотностью, в которых в порах ксерогеля SiO_2 находятся наночастицы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Эта серия образцов далее обозначена как $x\text{-FX}$. На рис. 1 приведены типичные результаты ПЭМ ВР и распределение по размерам для образцов серии $x\text{-FX}$. При значениях x до $\approx 24\text{ wt.}\%$ паразитной фазы гематита не обнаружено.

Наличие железоксидной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (выше 95%) для образцов обеих серий было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа (пространственная группа $Pna21$) и анализа мессбауровских спектров [33,34].

3. Коэрцитивная сила: зависимость от размера частиц и температуры

На рис. 2 приведены типичные петли магнитного гистерезиса для выбранных образцов серий FS и FX. Логично, что коэрцитивная сила больше для частиц большего размера, поскольку, даже частицы размером 30 nm находятся в однодоменном состоянии [7]. Для однодоменных частиц существенную роль начинают играть тепловые флуктуации, что носит известное название — эффект суперпарамагнетизма. В СПМ-состоянии кривая намагничивания моделируется функцией Ланжевена, и данные на рис. 2 для образца 05-FS были описаны функцией Ланжевена с учетом распределения по размерам частиц [35]. Распределение частиц по размерам сказывается и на величине экспериментально определяемого значения коэрцитивной силы, поскольку намагниченность — интегральный эффект. Присутствие в образце малых частиц, находящихся в СПМ-состоянии, приводит к специфическому виду петель гистерезиса — так называемой форме „осиной талии“ („wasp-shaped“) — сужению петли в области $M \sim 0$. Это проявляется в виде зависимостей $M(H)$ для образцов 12-FS и 20-FX. В связи с этим, значение H_C для ансамбля частиц может не соответствовать коэрцитивной силе частиц среднего размера.

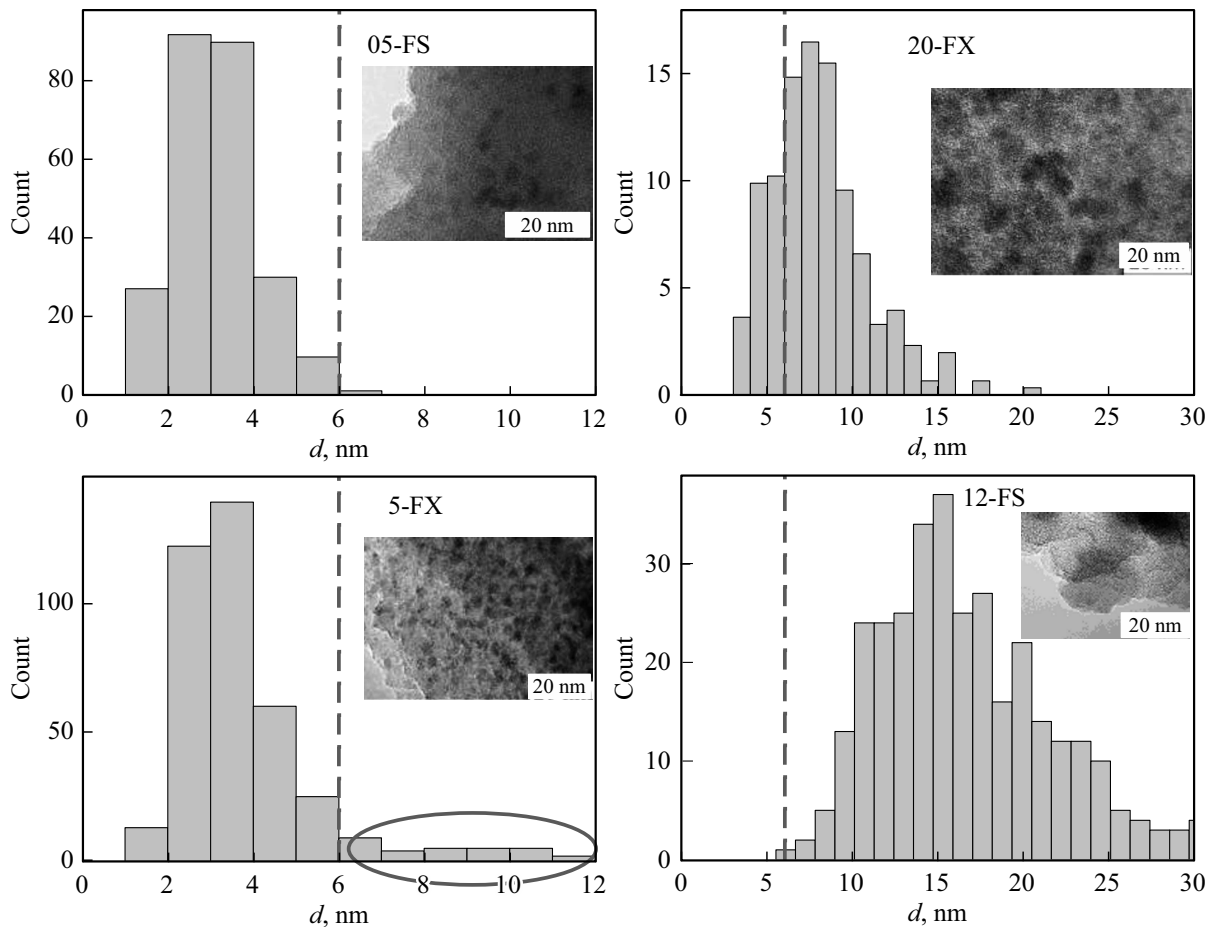


Рис. 1. Распределения по размерам частиц некоторых образцов серий x -FS и x -FX. В поле гистограмм приведены типичные микрофотографии ПЭМ ВР. Овал на гистограмме внизу слева иллюстрирует отличие в распределениях для образцов 05-FS и 5-FX.

Авторы работы [36] получили зависимость $H_C(d)$ для большого количества образцов с различными размерами частиц ε - Fe_2O_3 , эти данные приведены на рис. 3. На этом же рисунке мы также приводим данные для образцов серий x -FS и x -FX. Некоторое несоответствие значений H_C образцов серии x -FS (при $x = 12$ и 16 vol.%) данным работы [36] вызвано влиянием частиц меньшего размера.

В СПМ-состоянии направление магнитного момента однодоменной частицы меняется с частотой $\sim 1/\tau$, при этом температура „замораживания“ магнитного момента в энергетическом потенциале $K \cdot V$ (V — объем частицы) или, температура СПМ-блокировки T_B определяются соотношением Нееля–Брауна:

$$T_B = K \cdot V / \ln(\tau/\tau_0). \quad (1)$$

В выражении (1) τ_0 — характерное время релаксации магнитного момента частицы (τ_0 — находится в пределах 10^{-9} – 10^{-13} s). Если τ совпадает с характерным временем измерительной методики τ_m , то соотношение (1) предсказывает зависимость T_B от V . Также, из выражения (1) можно найти критический объем (и, соответственно, критический размер частицы) для так на-

зываемого суперпарамагнитного предела при определенной температуре. Для квазистатической магнитометрии $\tau_m = \tau_{mVSM} \sim 1$ – 100 s, следовательно, если $T \approx T_B$, то

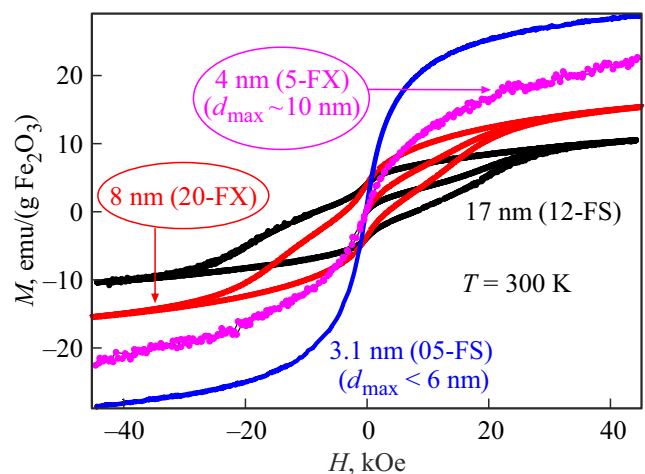


Рис. 2. Зависимости $M(H)$ при $T = 300$ K выбранных образцов; указаны средние максимальные (для двух образцов) размеры частиц.

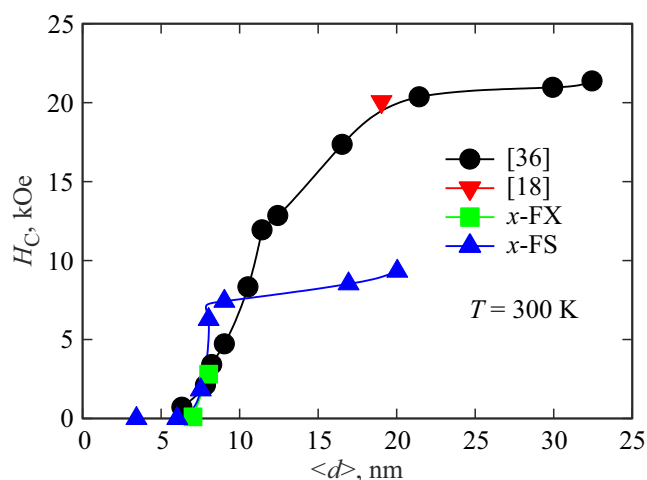


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы от среднего размера частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при $T = 300$ K по данным работ [36,18] и для образцов серий $x\text{-FS}$ и $x\text{-FX}$.

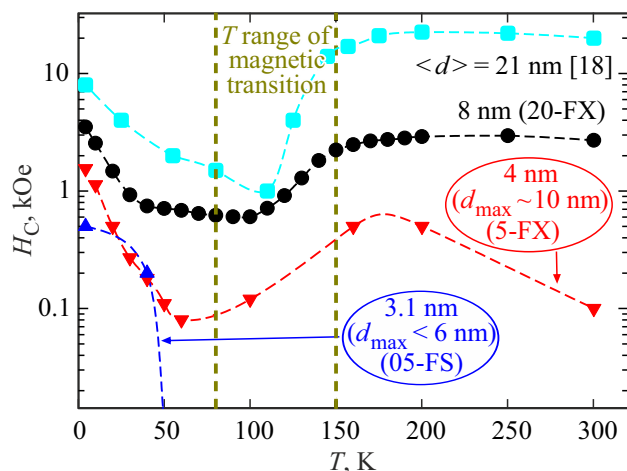


Рис. 4. Температурные зависимости коэрцитивной силы $H_C(T)$ для образцов наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ указанных размеров (данные работы [18]) и образцы серий $x\text{-FS}$ и $x\text{-FX}$. Вертикальные штриховые линии указывают температурный диапазон, в котором происходит магнитный переход в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

реализуется состояние суперпарамагнитного предела и гистерезиса на кривой намагничивания не будет (H_C будет равна нулю). По совокупности данных рис. 3 можно заключить, что значение критического размера для $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре составляет порядка 6–7 nm.

Перейдем к температурной зависимости коэрцитивной силы частиц различных размеров. На рис. 4 приведены зависимости $H_C(T)$ для частиц со средним размером 20 nm (по данным работы [18]), 8 nm (образец 20-FX), 4 nm (образец 5-FX) и 3.1 nm (образец 05-FS). Как видно, для большинства приведенных на рис. 4 данных имеет место немонотонное поведение $H_C(T)$, а именно, с уменьшением температуры, ниже 150 K

происходит резкое (на порядок) уменьшение величины коэрцитивной силы. Это связано с упомянутым выше (во Введении) магнитным переходом в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, происходящим в интервале $\sim 80\text{--}150$ K [1,7,18–20]. Данный магнитный переход является „визитной карточкой“ $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в указанном температурном интервале происходят искажения кристаллической структуры [20], изменение ряда параметров, проявляющих связь с магнитной структурой [37–41]. В результате, можно считать, что в области низких температур формируется несоразмерная магнитная структура спирального типа [1,20,41,42], хотя этот вопрос во многом остается открытым. В настоящем обзоре мы заостряем внимание на самом наличии этого перехода в частицах ультрамалых размеров, см. следующий раздел.

4. Магнитный переход в частицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и суперпарамагнитное состояние

Как видно из рис. 4, для образца 05-FS коэрцитивная сила становится пренебрежимо малой выше 50 K и ее возрастания после магнитного перехода (в интервале $\sim 80\text{--}150$ K) с ростом температуры уже нет. Сравнивая распределения по размерам образцов 05-FS и 5-FX, можно заметить, что в образце 5-FX присутствует небольшое количество частиц от 6 до 10 nm (см. рис. 1), из чего можно сделать вывод, что именно частицы указанного размера и дают вклад в немонотонное поведение $H_C(T)$ образца 5-FX.

Кроме такого критерия СПМ-состояния, как $H_C = 0$, наиболее часто используемым методом определения температуры блокировки является изучение температурных зависимостей намагниченности в условиях охлаждения в нулевом внешнем поле (ZFC) и охлаждения в магнитном поле некоторой величины (FC). При этом зависимость $M(T)_{\text{ZFC}}$ демонстрирует максимум в окрестности температуры T_B , а расхождение зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ с зависимостью $M(T)_{\text{FC}}$ при некоторой температуре $T_{\text{ит}}$ (как правило, $T_{\text{ит}} > T_B$) соответствует блокировке частиц наибольшего размера. В случае наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ необходимо отличать блокировку магнитных моментов частиц от проявления в поведении намагниченности магнитного перехода в интервале $\sim 80\text{--}150$ K.

На рис. 5 приведены зависимости $M(T)$ для образцов серий $x\text{-FS}$ (a) и $x\text{-FX}$ (b). На этом рисунке отмечены (вертикальными штриховыми линиями) температурные интервалы магнитного перехода (характерного для $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и указаны значения среднего размера частиц образцов. Если обратиться к данным рис. 5, a, то можно заключить, что для образцов 3-FS, 7-FS и 12-FS аномалии в поведении намагниченности наблюдаются в интервале, соответствующем магнитному переходу. Однако для образца 05-FS зависимость $M(T)$ ведет себя монотонно в указанном интервале температур (также, монотонно и в

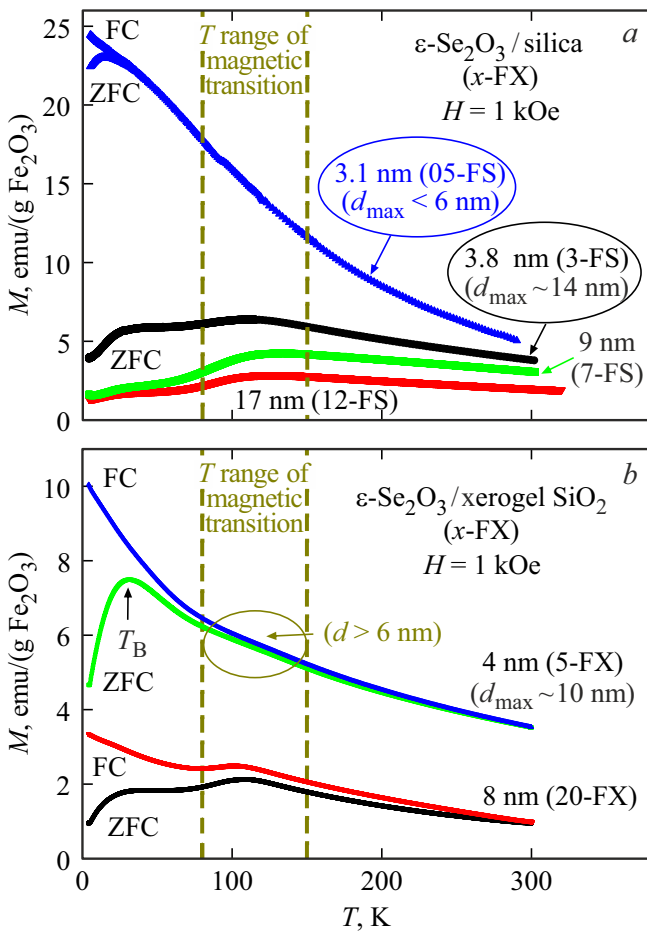


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности в поле $H = 1 \text{ kOe}$ (указаны режимы ZFC и FC) образцов серий x -FS (a) и x -FX (b). Вертикальными штриховыми линиями отмечен температурный диапазон, в котором происходит магнитный переход в „крупных“ частицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

высоких температурах). В то же время, в области низких температур зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ и $M(T)_{\text{FC}}$ для этого образца демонстрируют поведение, типичное для процессов перехода от СПМ-состояния к заблокированному состоянию (наличие максимума зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$). Для образца 05-FS максимальный размер не превышает 6 nm (см. рис. 1), следовательно, можно заключить, что в частицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ таких ультрамалых размеров магнитный переход отсутствует.

Анализ данных на рис. 5, b подтверждает вышесказанное. В образце 20-FX подавляющее большинство частиц имеют размер более 6 nm (рис. 1), и магнитный переход в интервале $\sim 80\text{--}150 \text{ K}$ проявляется отчетливо. В образце 5-FX доля частиц размером более 6 nm мала (рис. 1). И, видимое на рис. 5, b изменение (хотя и достаточно слабое) характера температурной зависимости намагниченности в интервале $\sim 80\text{--}150 \text{ K}$ (отмечено овалом) обусловлено именно этими частицами ($d > 6 \text{ nm}$). В то же время, за процессы СПМ-блокировки (максимум зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$) для об-

разца 5-FX в области низких температур „ответственны“ частицы размером менее 6 nm.

Данные для образца 3-FS (рис. 5, a) не противоречат нашим рассуждениям. Хотя средний размер частиц образца 3-FS мал ($\langle d \rangle \approx 3.8 \text{ nm}$), распределение достаточно широкое [42] ($d_{\text{max}} \sim 14 \text{ nm}$), и частицы большого размера проявляют магнитный переход ($\sim 80\text{--}150 \text{ K}$). СПМ-блокировка частиц малых размеров проявляется на зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ как „плато“ в области низких температур.

Таким образом, сравнительный анализ температурных зависимостей намагниченности образцов серий x -FS и x -FX показал, что магнитный переход в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отсутствует для частиц размером менее 6 nm. Это можно считать проявлением размерного эффекта, подобного уменьшению значений характерных температур Морина для гематита [25–27] и Вервея для магнетита [28–30] (и полному отсутствию этих переходов) при уменьшении размеров частиц. Для частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером менее 6 nm наблюдаются процессы СПМ-блокировки магнитных моментов.

5. Суперпарамагнитная блокировка в различных методиках и константа магнитной анизотропии частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Приведенные в предыдущем разделе данные позволяют из совместного анализа зависимостей $M(T)_{\text{ZFC}}$ и $M(T)_{\text{FC}}$ (рис. 5) и распределений по размерам частиц (рис. 1) получать значения температур T_B и T_{irr} (температура T_{irr} наблюдается только для образца 05-FS и соответствует блокировке частиц наибольшего размера — 6 nm, см. рис. 5, a). Однако, кроме квазистатической намагниченности возможно применение других методик с другими характерными временами измерения τ_m . Для мессбауэровской спектроскопии величина $\tau_m = \tau_{\text{mMS}}$ составляет $\sim 10^{-8} \text{ s}$ [43], следовательно, для одного и того же размера частиц температуры блокировки для намагниченности и эффекта Мессбауэра, согласно выражению (1), будут различаться в несколько раз (множитель $\sim \ln(\tau_{\text{mVSM}}/\tau_{\text{mMS}})$). Для наночастиц в заблокированном состоянии мессбауэровский спектр представляет собой секстет (с параметрами, близкими к таковым объемного материала), в то время как разблокированное состояние магнитных моментов частиц характеризуется дублетом [44–46]. По своим параметрам СПМ-дублет подобен парамагнитному поведению спинов ядер железа, однако нужно понимать, что в СПМ-состоянии магнитный порядок внутри частицы остается, а магнитный момент частицы меняет свое направление с частотой, большей $1/\tau_{\text{mMS}}$.

На рис. 6 (слева) приведены мессбауэровские спектры образца 5-FX при различных температурах. Для

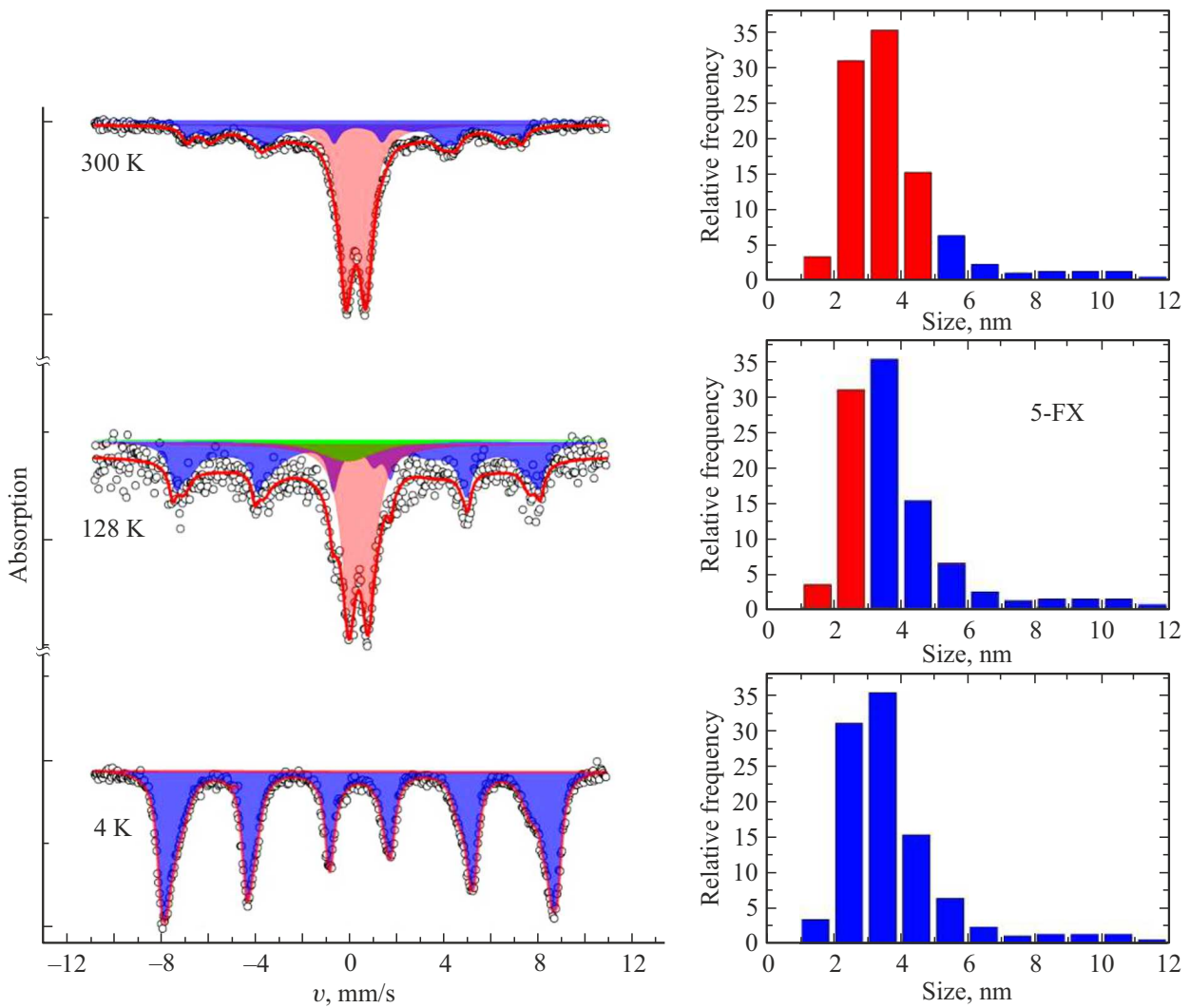


Рис. 6. Мёсбауэровские спектры образца 5-FX при указанных температурах (слева). Сплошные линии — результаты обработки спектров (парциальные составляющие — секстет, дублет и одиночная релаксационная линия выделены цветом, см. текст раздела 5). Справа: распределение по размерам частиц, в котором цветом показано, какие частицы (при данной температуре) находятся в СПМ (красный цвет) состоянии, а какие в заблокированном состоянии (синий цвет).

температуры 4 К магнитные моменты частиц заблокированы, и спектр представляет собой секстет. По мере повышения температуры в спектре появляется дублет, доля которого увеличивается с ростом температуры. При этом также была выделена широкая линия в спектрах, которая соответствует тем частицам, для которых выполнялось условие $\tau_{mMS} \sim \tau_0$. Обработка спектров [47] позволяет выделить соотношения долей магнитно-расщепленной (секстет) A_{sex} и СПМ-составляющей A_{dou} спектров (на рис. 6 выделено соответствующим цветом). Очевидно, что A_{sex}/A_{dou} примерно равно отношению суммарных объемов $V_{blocked}/V_{SPM}$ частиц, находящихся в заблокированном ($V_{blocked}$) и разблокированном (V_{SPM}) состоянии. Это позволяет определить ту часть распределения по размерам, в которой магнитные моменты частиц находятся в СПМ-состоянии (другая часть — в заблокированном состоянии) для

каждой температуры, что наглядно проиллюстрировано (выделено цветом) на рис. 6 (справа).

Отметим также, что в ферромагнитном резонансе величина $\tau_m = \tau_{mFMR} \sim 1/f$ (f — частота СВЧ излучения). В работе [48], на основании сравнения спектров ($f = 9.4 \text{ GHz}$) образцов серии x -FS, и моделирования спектров, было получено, что температура СПМ-блокировки частиц менее $\sim 2 \text{ nm}$ составляет $\sim 110\text{--}130 \text{ K}$.

При известных значениях размера частиц и температуры СПМ-блокировки, используя выражение (1), возможно получить величину константы магнитной анизотропии K . Отметим, что выражение (1) справедливо только для магнитно невзаимодействующих частиц, однако полученные оценки величины K были сделаны для пористых образцов с малой объемной концентрацией $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поэтому магнитными межчастичными взаимо-

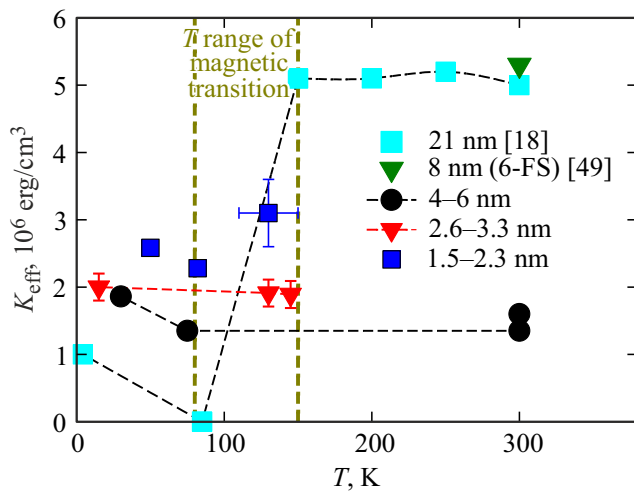


Рис. 7. Температурные зависимости эффективной константы магнитной анизотропии K_{eff} наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ различных размеров (указано в легенде); для размера 20 нм использованы данные работы [18]. Вертикальные штриховые линии указывают температурный диапазон, в котором происходит магнитный переход в „крупных“ частицах.

действиями можно пренебречь. Кроме того, здесь и далее, вместо обозначения K для константы магнитной анизотропии, мы вводим обозначение K_{eff} , имея в виду эффекты, связанные с вкладом поверхностной магнитной анизотропии — в этом случае, особенно для частиц малого размера, имеет смысл говорить о константе эффективной магнитной анизотропии K_{eff} .

Полученные из анализа температур перехода в СПМ-состояние данные — значения K_{eff} и T для различных методик, приведены на рис. 7. На этом рисунке данные для малых частиц сгруппированы по интервалу размеров (4–6 нм, 2.6–3.3 нм, 1.5–2.3 нм) частиц и объединены типом символа (как указано в легенде). Для образца 6-FS ($\langle d \rangle \approx 8$ нм) значение K_{eff} было получено в работе [49] из анализа зависимости коэрцитивной силы от скорости перемагничивания. Также на рис. 7 приведены данные, полученные в работе [18]. В указанной работе на основании метода приближения кривой намагничивания к насыщению была получена величина константы магнитной анизотропии, равная $5 \cdot 10^6$ эрг/см³ при $T = 300$ К. Кроме того, в работе [18] были проведены оценки константы анизотропии при температурах 80 К и 4 К. Значения K_{eff} при температурах 250, 200 и 150 К были вычислены нами из данных H_C и M_S (намагниченность насыщения) [18], используя соотношение $H_C \approx 2K/M_S$.

Из рис. 7 можно видеть, резкое уменьшение (по данным работы [18] до $\sim 10^2$ эрг/см³) константы магнитной анизотропии „крупных“ (20 нм) частиц при понижении температуры от 150 К до 80 К, что отражает изменение магнитной структуры при магнитном переходе. С дальнейшим понижением температуры величина K_{eff} несколько возрастает. Однако для частиц размерами

до 6 нм полученные данные не проявляют подобной тенденции в температурной эволюции: значения K_{eff} принимают промежуточные значения между величинами K_{eff} „крупных“ частиц при 300 и 4 К. В данном случае следует рассматривать уже зависимость K_{eff} от размера частиц, что сделано нами в следующем разделе обзора.

6. Проявление вклада поверхностной магнитной анизотропии

Одним из ярких проявлений поверхностных эффектов в магнитных свойствах частиц малых размеров является вклад поверхностной магнитной анизотропии. Этот вклад вызван большой долей атомов, находящихся в нестехиометрическом („не полном“) окружении на поверхности частиц [50,51]. Соответствующая дополнительная энергия магнитной анизотропии может быть записана как $K_S \cdot S$, где K_S — константа магнитной анизотропии, S — площадь поверхности частицы [52]. Комбинируя энергию объемной анизотропии $K_V \cdot V$ (K_V — константа объемной магнитокристаллической анизотропии) и поверхностной анизотропии $K_S \cdot S$, можно прийти к выражению $K_{\text{eff}} \cdot V = (K_V + 6K_S/d) \cdot V$ [53]. Здесь K_{eff} — константа эффективной магнитной анизотропии (она соответствует константе K_{eff} , введенной в разделе 5) и ее связь с величинами K_V и K_S выражается в следующем виде:

$$K_{\text{eff}} = K_V + 6K_S/d. \quad (2)$$

Выражение (2) предсказывает увеличение эффективной константы анизотропии при уменьшении размеров частиц. В ряде работ на различных системах наночастиц [53–62] были получены результаты, свидетельствующие о правомочности рассмотрения вклада поверхностной магнитной анизотропии, согласно выражению (2).

На рис. 8 значения K_{eff} для $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (см. раздел 5) приведены в зависимости от обратного размера частиц $1/d$. На этом рисунке данные для частиц размерами менее 6 нм для каждой конкретной методики объединены одинаковыми символами (см. легенду и подпись рис. 8). Видно, что в использованных координатах эти данные хорошо укладываются на прямую линию, в соответствии с выражением (2). Это свидетельствует о том, что рост величины K_{eff} при уменьшении размера частиц, действительно, вызван увеличением вклада поверхностной магнитной анизотропии. Прямая линия на рис. 8 построена при значениях $K_V = 7.2 \cdot 10^5$ эрг/см³, $K_S = 0.06$ эрг/см²; можно указать относительную погрешность этих величин как 5–7%.

Из рис. 8 можно также видеть, что на полученную зависимость выражения (2) укладывается и значение K_{eff} при $T = 4$ К для частиц 20 нм. В то же время, величины K_{eff} при $T = 300$ К для „крупных“ частиц значительно превышают значения K_{eff} частиц менее 6 нм, а K_{eff} при 80 К (для размера 20 нм) гораздо

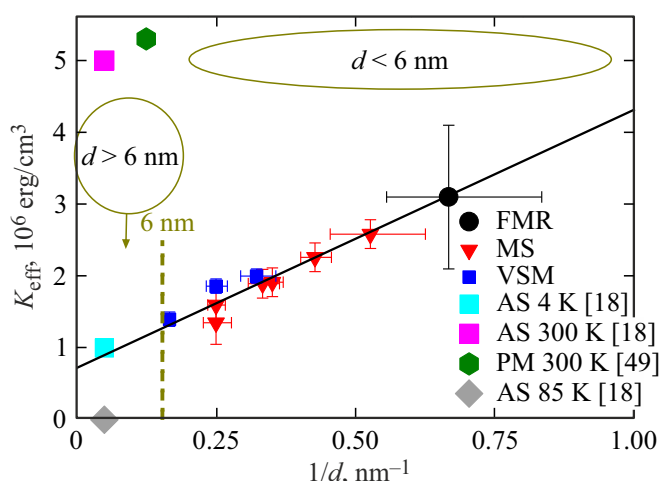


Рис. 8. Зависимость эффективной константы магнитной анизотропии K_{eff} от обратного размера частиц ($1/d$). Обозначения в легенде: VSM — квазистатистические магнитные измерения, MS — мёссбауэровская спектроскопия, FMR — ферромагнитный резонанс, AS — приближение намагниченности к насыщению, PM — импульсное перемагничивание. Также использованы данные указанных в легенде работ. Вертикальная штриховая линия соответствует размеру $d = 6$ nm.

меньше K_{eff} малых частиц. Коллинеарная магнитная структура в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ реализуется в диапазоне температур от 150 до 500 K [63–65]. В области низких температур магнитная структура стабилизируется не сразу после перехода (80–150 K), и об этом косвенно свидетельствует поведение ряда экспериментально определяемых параметров [20,37–41,66]. Приведенные экспериментальные факты можно связать с тем, что, магнитная структура в малых частицах близка к магнитной структуре „крупных“ частиц при 4 K. Действительно, можно констатировать, совпадение величин K_V для „крупных“ частиц при 4 K и малых частиц (уже для всего температурного диапазона).

Отметим также, что из рис. 8 можно достаточно просто оценить вклад энергии поверхностной магнитной анизотропии. Фактически, это разница между значением K_{eff} (ординатой) и K_V (точкой пересечения прямой линии с осью ординат). Для частиц размером 4 nm ($1/d = 0.25 \text{ nm}^{-1}$) энергия поверхностной магнитной анизотропии примерно такая же, что и величина $K_V \cdot V$. Для частиц меньшего размера вклад от поверхностной магнитной анизотропии преобладает. Для частиц размером 20 nm этот вклад при $T = 4$ K составляет около 20%. Однако, при температуре 300 K, когда $K_{\text{eff}} = 5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, вклад от поверхностной анизотропии будет всего около 4%. Отметим, что приведенная здесь величина $K_S \approx 0.06 \text{ erg/cm}^2$ достаточно близка к значению $K_S \approx 0.1 \text{ erg/cm}^2$, полученному в работе [49] из анализа процессов импульсного перемагничивания частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 8 nm.

7. Заключение

Подытоживая описанные в данном кратком обзоре эксперименты, связанные с проявлением размерных и поверхностных эффектов в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, можно сказать следующее. Магнитный переход в интервале 80–150 K, являющийся „визитной карточкой“ $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, не наблюдается для частиц менее 6 nm. Частицы указанных размеров проявляют переходы из суперпарамагнитного в заблокированное состояние, что фиксируется в методиках с различными характерными временами измерения (магнитометрия, мёссбауэровская спектроскопия). В магнитных свойствах таких частиц существенную роль начинает играть поверхностная магнитная анизотропия. Полученные данные позволили, в рамках известного соотношения $K_{\text{eff}} = K_V + 6 \cdot K_S/d$, разделить вклады энергии объемной и поверхностной магнитной анизотропии и получить величины K_V и K_S . Величина K_S (0.06 erg/cm^2) типична для оксидных материалов. Значение K_V ($7.2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$) для малых частиц оказалось значительно меньше константы магнитной анизотропии „крупных“ частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре ($5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$). Однако, полученное значение K_V хорошо согласуется с таковым для „крупных“ частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при низкой температуре. Последнее косвенно указывает на схожесть магнитной структуры частиц малых размеров с низкотемпературным магнитным состоянием „крупных“ частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Суперпарамагнитный предел (для магнитометрии) при комнатной температуре для $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет около 7 nm. И этот размер находится „на грани“ перехода от „квазиобъемного“ состояния („крупные“ частицы) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ к описанному выше магнитному состоянию частиц ультрамалых размеров.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, S. Ohkoshi. Chem. Mater. **22**, 6483 (2010).
- [2] J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, R. Zbořil. Sci. Rep. **5**, 15091 (2015).
- [3] H. Forrester, G.C. Guio-Guillain, C.R. Acad. Science (Paris) **199**, 720 (1934).
- [4] E. Tronc, N. Chaneac, J.P. Jolivet. J. Solid State Chem. **139**, 93 (1998).
- [5] V.N. Nikolic, M. Tadic, M. Panjan, L. Kopanja, N. Cvjeticanin, V. Spasojevic. Ceram. Int. **43**, 3147 (2017).
- [6] V.N. Nikolic, V. Spasojevic, M. Panjan, L. Kopanja, A. Mrakovic, M. Tadic. Ceram. Int. **43**, 7497 (2017).
- [7] S. Ohkoshi, H. Tokoro. Bull. Chem. Soc. Jpn. **86**, 897907 (2013).
- [8] А.И. Дмитриев, О.В. Коплак, А. Namai, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Р.Б. Моргунов. ФТТ **56**, 1735 (2014).

- [9] M. Gich, J. Gazquez, A. Roig, A. Crespi, J. Fontcuberta, J.C. Idrobo, S.J. Pennycook, M. Varela, V. Skumryev, M. Varela. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 112508 (2010).
- [10] S.M. Sutorin, A.M. Korovin, A.A. Sitnikova, D.A. Kirilenko, M.P. Volkov, P.A. Dvortsova, V.A. Ukleev, M. Tabuchi, N.S. Sokolov. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **22**, 86 (2021).
- [11] A. Philip, J.-P. Niemela, G.C. Tewari, B. Putz, T.E.J. Edwards, M. Itoh, I. Utke, M. Karppinen. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 21912 (2020).
- [12] Edelman, J. Kliava, O. Ivanova, R. Ivantsov, D. Velikanov, V. Zaikovskii, E. Petrakovskaja, Y. Zubavichus, S. Stepanov. *J. Non-Crystalline Solids* **506**, 68 (2019).
- [13] O.S. Ivanova, R.D. Ivantsov, I.S. Edelman, E.A. Petrakovskaja, D.A. Velikanov, Y.V. Zubavichus, V.I. Zaikovskii, S.A. Stepanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 880 (2016).
- [14] R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, A.V. Shestakov, I.I. Fazlizhanov, T.P. Gavrilova, F.O. Milovich, A.L. Zinnatullin, F.G. Vagizov, I.F. Gilmudinov, P.S. Shirshnev, D.I. Sobolev, N.V. Nikonov. *J. Phys. Chem. Solids* **133**, 7 (2019).
- [15] H. Xu, S. Lee, H. Xu. *Am. Mineralog.* **102**, 711 (2017).
- [16] L. Wang, Y. Wang, M. Zhang, Q. Li, J. Wu, Z. Liu, L. Li, X. Wie. *Anal. Chem.* **91**, 13054 (2019).
- [17] Y. Kusano, H. Nakata, Z. Peng, R.S.S. Maki, T. Ogawa, M. Fukuhara. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 38491 (2021).
- [18] M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D.M. Marero, J. Nogués. *J. Appl. Phys.* **98**, 044307 (2005).
- [19] M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orlans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky. *Chem. Mater.* **17**, 1106 (2005).
- [20] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins. *Chem. Mater.* **18**, 3889 (2006).
- [21] S. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshikiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umetsu, K. Nakagawa, H. Tokoro. *Sci. Rep.* **6**, 27212 (2016).
- [22] E. Gorbachev, M. Soshnikov, M. Wu, L. Alyabyeva, D. Myakishev, E. Kozlyakova, V. Lebedev, E. Anokhin, B. Gorshunov, O. Brylev, P. Kazin, L. Trusov. *J. Mater. Chem. C*, **9**, 6173 (2021).
- [23] S. Ohkoshi, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, K. Tamazaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki. *Angew. Chem.* **128**, 1 (2016).
- [24] S. Bedanta, W. Kleemann. *J. Phys. D* **42**, 013001 (2009).
- [25] C. Díaz-Guerra, L. Pérez, J. Piqueras, M.F. Chioncel. *J. Appl. Phys.* **106**, 104302 (2009).
- [26] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli, M. Godinho. *Phys. Rev. B* **68**, 212408 (2003).
- [27] M. Tadic, D. Markovic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, M. Remskar, J. Pirnat, Z. Jaglic. *J. Alloys Comp.* **441**, 291 (2007).
- [28] D. Sarkar, M. Mandal, K. Mandal. *J. Appl. Phys.* **112**, 064318 (2012).
- [29] X.b. Jiang, B.b. Xiao, H. yu Yang, X. y. Gu, H.ch. Sheng, X.h. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 203110 (2016).
- [30] R.N. Bhowmik, A. Saravanan. *J. Appl. Phys.* **107**, 053916 (2010).
- [31] G.A. Bukhtiyarova, M.A. Shuvaeva, O.A. Bayukov, S.S. Yakushkin, O.N. Martyanov. *J. Nanopart. Res.* **13**, 5527 (2011).
- [32] Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартянов, С.С. Якушкин, М.А. Шуваяева, О.А. Баюков. *ФТТ* **52**, 4, 771 (2010).
- [33] S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, K.A. Shaikhutdinov, M.A. Kazakova, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, O.A. Bayukov. *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 1209 (2017).
- [34] S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, Yu.V. Knyazev, O.A. Bayukov, V.L. Kirillov, R.D. Ivantsov, I.S. Edelman, O.N. Martyanov. *Ceram. Int.* **44**, 17852 (2018).
- [35] 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).
- [36] S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Torora, K. Nakagawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, S. Oka, H. Tokoro. *Sci. Rep.* **5**, 14414 (2015).
- [37] Y.Ch. Tseng, N.M. Souza-Neto, D. Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. van Veenendaal, J. Nogués. *Phys. Rev. B* **79**, 094404 (2009).
- [38] E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet. *J. Appl. Phys.* **98**, 053901 (2005).
- [39] J. Kohout, P. Brázda, K. Závěta, D. Kubániová, T. Kmječ, L. Kubíčková, M. Klementová, E. Šantavá, A. Lančok. *J. Appl. Phys.* **117**, 17D505 (2015).
- [40] Ю.В. Князев, А.И. Чумаков, А.А. Дубровский, С.В. Семенов, С.С. Якушкин, В.Л. Кириллов, О.Н. Мартянов, Д.А. Балаев. *Письма ЖЭТФ* **110**, 614 (2019).
- [41] Yu.V. Knyazev, A.I. Chumakov, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, I. Sergueev, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, D.A. Balaev. *Phys. Rev. B* **101**, 094408 (2020).
- [42] S.S. Yakushkin, A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **111**, 4, 044312 (2012).
- [43] S. Mørup, D.E. Madsen, C. Frandsen, C.R.H. Bahl, M.F. Hansen. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
- [44] J. Fock, M.F. Hansen, C. Frandsen, S. Mørup. *J. Magn. Magn. Mater.* **445**, 11 (2018).
- [45] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, R.N. Yaroslavtsev, V.P. Ladygina, D.A. Velikanov, R.S. Iskhakov. *J. Alloys Comp.* **851**, 156753 (2021).
- [46] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, S.V. Stolyar, A.A. Krasikov, O.A. Bayukov, M.N. Volochaev, R.N. Yaroslavtsev, V.P. Ladygina, D.A. Velikanov, R.S. Iskhakov. *J. Alloys Comp.* **889**, 161623 (2021).
- [47] Ю.В. Князев, Д.А. Балаев, В.Л. Кириллов, О.А. Баюков, О.Н. Мартянов. *Письма ЖЭТФ* **108**, 558 (2018).
- [48] A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, O.A. Bayukov, O.N. Pletnev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **118**, 213901 (2015).
- [49] D.A. Balaev, I.S. Poperechny, A.A. Krasikov, K.A. Shaikhutdinov, 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).
- [50] C. Chen, O. Kitakami, Y. Shimada. *J. Appl. Phys.* **84**, 2184 (1998).
- [51] V.P. Shilov, J.-C. Bacri, F. Gazeau, F. Gendron, R. Perzynski, Y.L. Raikher. *J. Appl. Phys.* **85**, 6642 (1999).
- [52] A. Aharoni. *J. Appl. Phys.* **61**, 3302 (1987).
- [53] F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).
- [54] R.D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani. *Eur. Phys. J. B* **41**, 171 (2004).

- [55] M.P. Proenca, C.T. Sousa, A.M. Pereira, P.B. Tavares, J. Ventura, M. Vazquez, J.P. Araujo. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 9561 (2011).
- [56] X. Batlle, A. Labarta. *J. Phys. D* **35**, R15 (2002).
- [57] C.-R. Lin, R.-K. Chiang, J.-S. Wang, T.-W. Sung. *J. Appl. Phys.* **99**, 08N710 (2006).
- [58] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, S.I. Popkov, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, D.A. Velikanov, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **515**, 167307 (2020).
- [59] D.A. Balaev, S.V. Semenov, A.A. Dubrovskiy, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 199 (2017).
- [60] И.Г. Вазенина, Р.С. Исхаков, Л.А. Чеканова. *ФТТ* **60**, 2, 287 (2018).
- [61] 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, Y.L. Raikher. *J. Phys. D* **54**, 275003 (2021).
- [62] D.A. Balaev, A.A. Krasikov, S.I. Popkov, S.V. Semenov, M.N. Volochaev, D.A. Velikanov, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **539**, 168343 (2021).
- [63] Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, С.С. Якушкин, Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартьянов. *ФТТ* **61**, 478 (2019).
- [64] J.L. Garcia-Munoz, A. Romaguera, F. Fauth, J. Nogues, M. Gich. *Chem. Mater.* **29**, 9705 (2017).
- [65] R. Jones, R. Nickel, P.K. Manna, J. Hilman, J. van Lierop. *Phys. Rev. B* **100**, 094425 (2019).
- [66] A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, Yu.V. Knyazev, S.I. Popkov, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov, D.A. Balaev. *IEEE Magn. Lett.* **10**, 6110103 (2019).

Редактор К.В. Емцев