

МАГНИТНЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ε -Fe₂O₃ С РАЗЛИЧНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

Д. А. Балаев^{a*}, С. В. Семенов^a, А. А. Дубровский^a, Ю. В. Князев^a, В. Л. Кириллов^b,
О. Н. Мартыанов^b

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

^b Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 12 августа 2025 г.,
после переработки 5 сентября 2025 г.
Принята к публикации 8 сентября 2025 г.

Редкая полиморфная модификация оксида железа ε -Fe₂O₃ демонстрирует большую коэрцитивную силу, примерно 20 кЭ, при комнатной температуре (для наночастиц размером около 20 нм). В диапазоне температур 150–80 К в ε -Fe₂O₃ происходит магнитный переход, приводящий к изменению ряда характеристик, в том числе к значительному уменьшению коэрцитивной силы. Несмотря на то, что полное понимание причины магнитного перехода отсутствует, известно, что этот переход происходит в несколько этапов при постепенном изменении температуры в диапазоне 80–150 К. Исследования реальных систем на основе ансамблей наночастиц ε -Fe₂O₃ сталкиваются с влиянием распределения частиц по размерам на параметры магнитных переходов и заметно различающимся поведением крупных и мелких наночастиц. В настоящей работе показано, как можно учесть суперпарамагнитное состояние магнитных моментов мелких (менее 6–7 нм) частиц и выявить особенности поведения намагниченности частиц больших размеров в температурном интервале магнитного перехода. В результате, на основании исследования серии из четырех образцов, содержащих наночастицы ε -Fe₂O₃ с различными средними размерами и различным соотношением крупных и мелких частиц, обнаружено, что температура, при которой происходит смена этапов магнитного перехода (внутри интервала 80–150 К), зависит от размера частиц. Этот результат, наряду с обнаруженным ранее фактом отсутствия магнитного перехода в частицах ε -Fe₂O₃ (менее 6–7 нм), является проявлением размерного эффекта в этом полиморфе оксида железа.

DOI: 10.7868/S3034641X25110095

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид трехвалентного железа существует в нескольких полиморфных структурных модификациях, которых на настоящий момент известно пять [1–3], обозначаемых как α , β , γ , ε , ζ . Из них наиболее известными и изученными являются α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃, называемые соответственно гематит и маггемит. α -Fe₂O₃ является антиферромагнетиком в области температур ниже температуры Морина $T_M \approx 270$ К, при которой

происходит спин-переориентационный переход, приводящий к слабому ферромагнетизму в области $T_M < T < T_N$ (T_N — температура Нееля, для α -Fe₂O₃ $T_N \approx 925$ К). Маггемит γ -Fe₂O₃ является ферримагнетиком во всей области температур, в которой реализуется магнитоупорядоченное состояние ($T_N > 600$ К). Оксиды β -Fe₂O₃ и ζ -Fe₂O₃ проявляют антиферромагнитное упорядочение; температуры Нееля для них достаточно низкие — около 100 К для β -Fe₂O₃ [2] и 70 К для ζ -Fe₂O₃ [3]. Структурные модификации β -Fe₂O₃, ζ -Fe₂O₃ и ε -Fe₂O₃ существуют только в наноразмерном виде.

Среди перечисленных форм оксида железа (III), полиморф ε -Fe₂O₃ выделяется уникальными магнитными свойствами. Для наночастиц размерами

* E-mail: dabalae@iph.krasn.ru

около 20 нм значение коэрцитивной силы H_C при комнатной температуре достигает 20 кЭ [1, 4–18]. Это является очень привлекательным свойством для различных практических применений — от высококоэрцитивных постоянных магнитов до сред для хранения информации. Можно указать еще одно важное для практических приложений свойство: большое значение H_C обуславливает высокую частоту естественного магнитного резонанса и возможность эффективного поглощения электромагнитного излучения в сантиметровом диапазоне волн материалами на основе ϵ -Fe₂O₃ [1, 18–20].

В кристаллической структуре ϵ -Fe₂O₃ атомы железа занимают четыре неэквивалентные кристаллографические позиции: три октаэдрические — Fe1, Fe2, Fe3 (обозначения соответствуют работе [21]) и одну тетраэдрическую Fe4 позицию. Считается устоявшимся мнением, что при комнатной температуре в ϵ -Fe₂O₃ реализуется коллинеарная ферримagnetная структура с четырьмя различными магнитными подрешетками, образованными магнитными моментами атомов железа в указанных (Fe1, Fe2, Fe3, Fe4) позициях [8, 21]. В подрешетках Fe2 и Fe3 (аналогично и в подрешетках Fe1 и Fe4) направления магнитных моментов атомов железа одинаковы. Ферримagnetная структура ϵ -Fe₂O₃ реализуется в температурном диапазоне примерно 150–500 К. Важными факторами, определяющими большую коэрцитивную силу в этом температурном интервале, можно считать сильную магнитокристаллическую анизотропию [5], однодоменность частиц, анизотропию формы частиц [9, 10], вклад поверхностной магнитной анизотропии [21–24] и, возможно, наличие ненулевого орбитального момента ионов Fe³⁺ со значительной спин-орбитальной связью [15, 25].

В диапазоне примерно 150–80 К в ϵ -Fe₂O₃ происходит магнитный переход, который приводит к сильному уменьшению H_C (более чем на порядок). Причиной этого магнитного перехода можно считать изменения в пространственном расположении атомов железа, находящихся в тетраэдрической позиции Fe4 и одной из октаэдрических позиций Fe1 [6, 8, 26, 27]. Полного понимания причин перестройки магнитной структуры, происходящей в ϵ -Fe₂O₃, и того, каким образом изменяются направления магнитных моментов атомов железа при постепенном изменении температуры в интервале 80–150 К, к настоящему времени нет. Отмечается [8], что можно выделить несколько этапов магнитного перехода, которые в магнитных свойствах проявляются в виде характерных особенностей на температурной зависимости намагниченности [8, 10–15]. В диапазоне

температур ниже 80 К можно говорить о реализации сложной неколлинеарной магнитной структуры ϵ -Fe₂O₃, которую можно, но только весьма упрощенно, представить в виде спирали [8, 21].

Во многих случаях при изучении магнитных свойств ϵ -Fe₂O₃ ситуация осложняется тем, что в исследуемых системах наночастиц всегда есть распределение частиц по размерам, а для частиц малых размеров происходят процессы суперпарамагнитной (СПМ) блокировки/разблокировки их магнитных моментов. Как следствие, достаточно сложно интерпретировать результирующую зависимость намагниченности от температуры, которая является суперпозицией вкладов от малых частиц (переход в СПМ-состояние) и больших частиц (особенности, связанные с магнитным переходом). В настоящей работе показано, как можно учесть СПМ-состояние малых частиц и выделить отличительные черты магнитного отклика от крупных частиц, соответствующие различным этапам магнитного перехода в ϵ -Fe₂O₃. Кроме того, отдельно рассматривается влияние размера частиц на температурные интервалы, соответствующие различным этапам магнитного перехода ϵ -Fe₂O₃.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Получение и характеристика образцов

Исследованные образцы представляют собой матрицу ксерогеля SiO₂, в которой в поры внедрены наночастицы ϵ -Fe₂O₃. Методика приготовления, описанная в работе [28], заключается во внедрении солей Fe(II) в гидрогель SiO₂ путем диффузного обмена с последующими сушкой и отжигом. Исследована серия из четырех образцов с весовой концентрацией оксида железа, равной примерно 5%, 10%, 20% и 33%. Далее в работе образцы обозначены соответственно как 5FX, 10FX, 20FX и 33FX.

Согласно результатам рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, в образцах 5FX, 10FX, 20FX образуется только фаза ϵ -Fe₂O₃, а образец 33FX содержит $\approx 49\%$ ϵ -Fe₂O₃, $\approx 48\%$ β -Fe₂O₃ и $\approx 3\%$ α -Fe₂O₃ [28]. По результатам обработки снимков, полученных просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМ ВР), средний размер частиц оксида железа $\langle d \rangle$ для образцов 5FX, 10FX, 20FX и 33FX составляет 3.8, 6.2, 8.0 и 10.5 нм. Соответствующие гистограммы распределения частиц по размерам приведены на рис. 1, на котором по оси ординат в логарифмическом масштабе

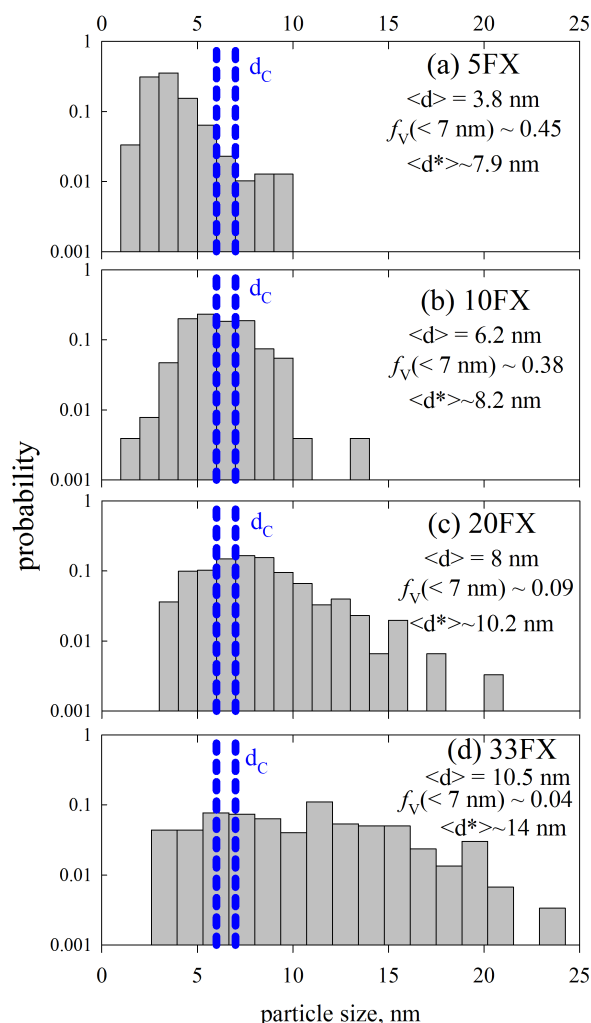


Рис. 1. Нормированные распределения наночастиц ε - Fe_2O_3 по размерам в исследованных образцах. По оси ординат использован логарифмический масштаб. Вертикальные штриховые линии указывают положение диапазона критического размера $d_C = 6.5 \pm 1$ нм. Приведены значения среднего размера $\langle d \rangle$, объемной доли частиц менее 7 нм — $f_V(< 7 \text{ нм})$ и среднего размера частиц $\langle d^* \rangle$ без учета частиц, меньших d_C

отложена (нормированная на единицу) доля частиц в соответствующем интервале столбца. На гистограммах рис. 1 видно, как изменяется доля малых (менее 6–7 нм) частиц в исследованной серии образцов; значения объемной доли частиц менее 7 нм от объема всех частиц $f_V(< 7 \text{ нм})$ приведены в поле рисунка.

2.2. Магнитные измерения

Приведенные в работе температурные зависимости вещественной части магнитной восприимчиво-

сти $\chi'(T)$ измерены на установке Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS-9).

Статические магнитные измерения проведены на вибрационном магнитометре LakeShore VSM 8604. Образец охлаждался в нулевом внешнем поле до температуры 80 К. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ измерены при нагревании образца. Температурные зависимости остаточной намагниченности $M_R(T)$ получены после приложения внешнего поля 15 кЭ и снятия поля до нуля (время ввода поля 2 с, выдержка при $H = 15$ кЭ — 5 с, время вывода поля 2 с). Использовались два режима измерения $M_R(T)$:

- (i) приложение/снятие внешнего поля при $T = 300$ К и измерение $M_R(T)$ при непрерывном уменьшении температуры до 85 К, а затем при увеличении температуры до 300 К;
- (ii) приложение/снятие внешнего поля при $T = 85$ К и измерение $M_R(T)$ при непрерывном увеличении температуры до 300 К, а затем при уменьшении температуры до 85 К.

Между режимами (i) и (ii) проводилось размагничивание образца.

Данные по намагниченности приведены к массе ε - Fe_2O_3 в образце. Для образца 33FX данные по намагниченности приведены с учетом массовой доли $x \approx 0.5$ фазы ε - Fe_2O_3 ¹⁾.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Размер частиц и магнитный переход 80–150 К в ε - Fe_2O_3

Приведем вкратце основания для учета СПМ-поведения в намагниченность малых частиц в системах наночастиц ε - Fe_2O_3 , а также качественную схему состояния магнитных моментов частиц различных размеров [28].

Зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ при частоте 100 Гц, нормированные на значение $\chi'(T = 200 \text{ К})$, приведены на рис. 2. Эти зависимости содержат две характерные особенности в двух температурных интервалах. Условно, первый интервал примерно от 150 К до 80 К, а второй интервал ниже температуры ~ 80 К (показано овалами на рис. 2). Очевидно, что первый (из перечисленных) интервал соответствует магнитному переходу в ε - Fe_2O_3 , см. Введение.

¹⁾ Для β - Fe_2O_3 магнитный отклик незначителен по сравнению с ε - Fe_2O_3 [2].

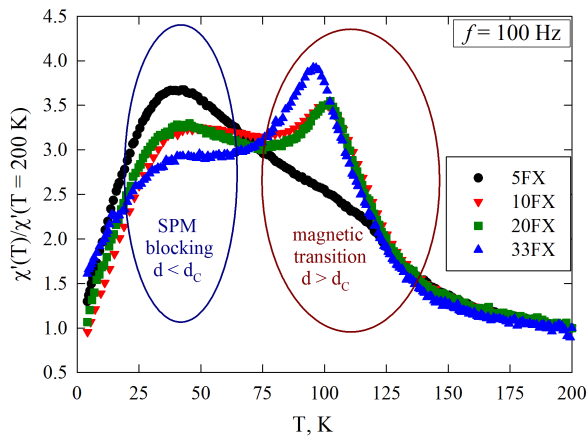


Рис. 2. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ при частоте 100 Гц (нормированы на значение $\chi'(T = 200 \text{ K})$) исследованных образцов

На рис. 2 видно, как в ряду образцов 33FX, 20FX, 10FX уменьшается относительная высота высокотемпературного «колокола» зависимости $\chi'(T)/\chi'(T = 200 \text{ K})$, а для образца 5FX колокол трансформируется в плавную слабую аркообразную особенность. В ряду образцов 33FX, 20FX, 10FX, 5FX уменьшается объемная доля $f_V(> 7 \text{ nm})$ крупных частиц и увеличивается объемная доля малых частиц $f_V(< 7 \text{ nm})$, см. рис. 1 ($f_V(> 7 \text{ nm}) = 1 - f_V(< 7 \text{ nm})$). Можно предположить, что высокотемпературный колокол зависимости $\chi'(T)$ определяется магнитным откликом от крупных частиц.

Максимумы зависимостей $\chi'(T)$ в низкотемпературном интервале (для образца 33FX максимум трансформируется в характерное «плечо») отражают процессы СПМ-блокировки малых, менее 6–7 нм, частиц. В работе [28] зависимости $\chi'(T)$ для диапазона частот 10–10000 Гц в области низких температур были обработаны по выражению, описывающему СПМ-блокировку магнитных моментов частиц (с учетом размера частиц и константы магнитной анизотропии). Было показано [28], что малые частицы размером до определенного, критического d_C (6–7 нм), испытывают СПМ-блокировку, проявляющуюся как низкотемпературный максимум на зависимости $\chi'(T)$. При температуре 80 К большинство частиц малых размеров ($d < d_C$) уже перешли в СПМ (т.е. разблокированное) состояние [28]. Область критического размера 6–7 нм указана на соответствующих распределениях на рис. 1.

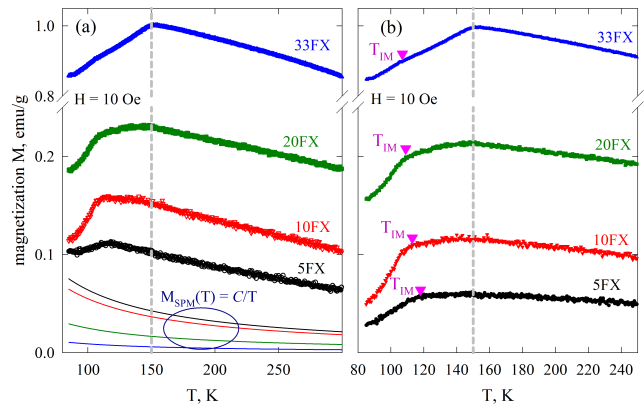


Рис. 3. *a* — Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в поле $H = 10 \text{ Э}$ исследованных образцов (символы), сплошные линии — СПМ-вклад. *b* — Зависимости $M(T)$ после вычета СПМ-вклада, треугольниками отмечены особенности (изломы) зависимостей $M(T)$. Вертикальные штриховые линии проведены при температуре 150 К, соответствующей окончанию магнитного перехода

Кроме того, в работах [24,28] показано, что в частицах размером менее критического d_C уже не происходит магнитный переход в диапазоне 80–150 К. Это поведение схоже с известными фактами уменьшения температур перехода Морина для гематита [29–32], Вервея для магнетита [33–35] или даже исчезновения указанных переходов при некотором критическом значении размера частиц d_C .

3.2. Учет СПМ-вклада и проявление магнитного перехода в зависимостях $M(T)$

На рис. 3 *a* приведены зависимости $M(T)$ во внешнем поле $H = 10 \text{ Э}$ серии исследованных образцов 5FX, 10FX, 20FX, 33FX. Для зависимости $M(T)$ образца 33FX наблюдается слабый излом при температуре $\approx 105 \text{ K}$ и выраженный максимум в окрестности температуры 150 К. Температура 150 К соответствует окончанию (при повышении температуры) магнитного перехода в ϵ -Fe₂O₃ [4–8]. Однако для образца 20FX максимум при температуре 150 К выражен слабее, а для образцов 10FX и 5FX максимумы зависимостей $M(T)$ наблюдаются при температурах ≈ 115 и $\approx 118 \text{ K}$ соответственно. Как было указано во Введении, если в системе наночастиц ϵ -Fe₂O₃ есть значимая доля частиц малых размеров, то по измерениям намагниченности достаточно сложно идентифицировать температурную область магнитного перехода и тем более его различные этапы.

Также на рис. 3а обращает на себя внимание изменение кривизны зависимостей $M(T)$ в области температур выше температуры максимума в ряду образцов 33FX, 20FX, 10FX, 5FX (т.е. при уменьшении среднего размера частиц). Для образца 33FX вторая производная d^2M/dT^2 (знак которой определяет кривизну) меньше нуля. Для образцов 20FX и 10FX $d^2M/dT^2 \approx 0$ (зависимости $M(T)$ близки к линейной функциональной зависимости, уменьшающейся с ростом температуры), в то время как для образца 5FX уже $d^2M/dT^2 > 0$. Очевидно, что положительное значение d^2M/dT^2 отражает вклад от частиц в СПМ-состоянии с разблокированными магнитными моментами. Действительно, разложение функции Ланжевена в ряд по малому параметру $\mu H/k_B T$ (μ — магнитный момент частицы, k_B — константа Больцмана) дает функциональную зависимость намагниченности от температуры $M_{SPM}(T)$, пропорциональную μ^2/T , для которой $d^2M/dT^2 > 0$. Исходя из этих соображений, из экспериментальных зависимостей $M(T)$ был вычтен СПМ-вклад, который моделировался в виде

$$M_{SPM}(T) = \frac{C}{T}.$$

Корректный учет СПМ-вклада подразумевает два критерия: (1) результирующая зависимость $M(T)$ в диапазоне выше 150 К должна иметь отрицательное значение второй производной d^2M/dT^2 (как для образца 33FX на рис. 3а), и (2) параметр C должен быть пропорционален²⁾ объемной доле малых частиц $f_V(< 7 \text{ нм})$ в образце.

Полученные после вычета зависимости $M(T)$ приведены на рис. 3б. Выше температуры 150 К значения d^2M/dT^2 для этих зависимостей имеют отрицательные значения (критерий (1)). СПМ-вклад, т.е. зависимости $M_{SPM}(T) = C/T$, приведен на рис. 3а (сплошные линии). Значения C в зависимости от объемной доли малых частиц $f_V(< 7 \text{ нм})$ приведены на рис. 4, на котором видна пропорциональность этих величин (критерий (2)). Также на рис. 4 приведены значения, аналогичные параметру C , полученные из подгонок зависимостей $\chi'(T)$ в диапазоне температур 4–200 К для этой же серии образ-

²⁾ Строго говоря, соотношение $\mu \sim V$ выполняется только для случая ферромагнитного упорядочения в частице и «идеального упорядочения» спинов на ее поверхности. А поскольку $C \sim \mu^2$, то $C \sim V^2$, следовательно, для второго критерия должно выполняться соотношение $C^{1/2} \sim f_V(< 7 \text{ нм})$. Но поскольку магнитная структура малых частиц далека от идеально упорядоченной и не является ферромагнитной, то мы ограничиваемся критерием простой пропорциональности между параметром C и $f_V(< 7 \text{ нм})$.

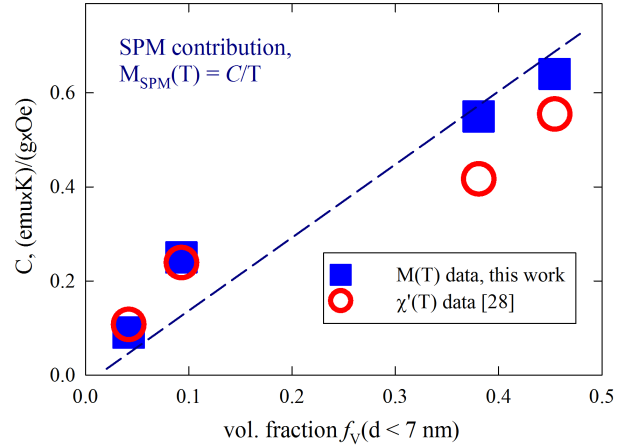


Рис. 4. Зависимости параметра C , определяющего величину СПМ-вклада (для данных рис. 3, либо по результатам работы [28]), от объемной доли малых частиц $f_V(< 7 \text{ нм})$ в образцах

цов [28]. В цитируемой работе для количественного определения СПМ-вклада использовались значения $\chi'(T = 200 \text{ К})$. Связь между C и $\chi'(T = 200 \text{ К})$ определяется как $C = 200\chi'(T = 200 \text{ К})$. Можно констатировать хорошее совпадение значений параметров C , полученных из различных методик и в различных диапазонах температур. Указанные факты, в том числе выполнение критериев (1) и (2), с учетом возможной погрешности определения доли малых частиц из гистограмм свидетельствуют о корректности вычета СПМ-вклада.

После вычета СПМ-вклада на зависимостях $M(T)$ для образцов 20FX и 10FX (как и для образца 33FX) отчетливо проявляется максимум в окрестности 150 К; для образца 5FX этот максимум также присутствует, но выражен в меньшей степени. Более того, на зависимостях $M(T)$ на рис. 3б видны особенности (изломы), которые можно связать со сменой этапов магнитного перехода [8, 10–15]. В ряду образцов 33FX, 20FX, 10FX, 5FX возрастает значение температуры T_{IM} , при которой наблюдается излом зависимости $M(T)$.

3.3. Поведение температурных зависимостей остаточной намагниченности в температурном интервале магнитного перехода

Ансамбль частиц, находящихся в СПМ-состоянии, в нулевом внешнем поле должен давать нулевой отклик. И если к системе, содержащей смесь СПМ-частиц и частиц с заблокированными магнитными моментами, приложить внешнее поле, а за-

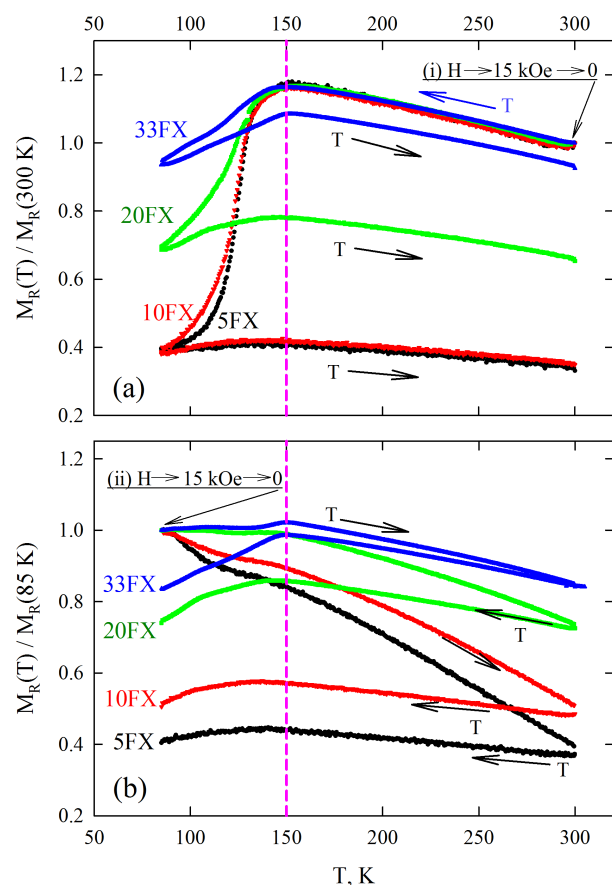


Рис. 5. Нормированные температурные зависимости остаточной намагниченности $M_R(T)$ для режимов (i) — а и (ii) — б, см. разд. 2.2. Стрелками показано направление изменения температуры

тем его снять, то остаточная намагниченность M_R будет определяться только заблокированными частицами. Для того чтобы выявить магнитный отклик от крупных частиц в температурной области магнитного перехода 80–150 К, были проведены измерения температурных зависимостей $M_R(T)$ в диапазоне температур 85–300 К после приложения/снятия поля 15 кЭ. Использовались два режима, обозначенные в разд. 2.2 как (i) и (ii). Зависимости $M_R(T)$ для режимов (i) и (ii) приведены на рис. 5 а и 5 б соответственно. Данные нормированы на значения $M_R(T = 300\text{ K})$ для режима (i) и $M_R(T = 85\text{ K})$ для режима (ii).

На рис. 5 видно, что характерная температура 150 К, при которой заканчивается магнитный переход (при повышении температуры), проявляется практически на всех зависимостях $M_R(T)$, т. е. для всех образцов в обоих режимах (i) и (ii) как при отогревании, так и при охлаждении образца.

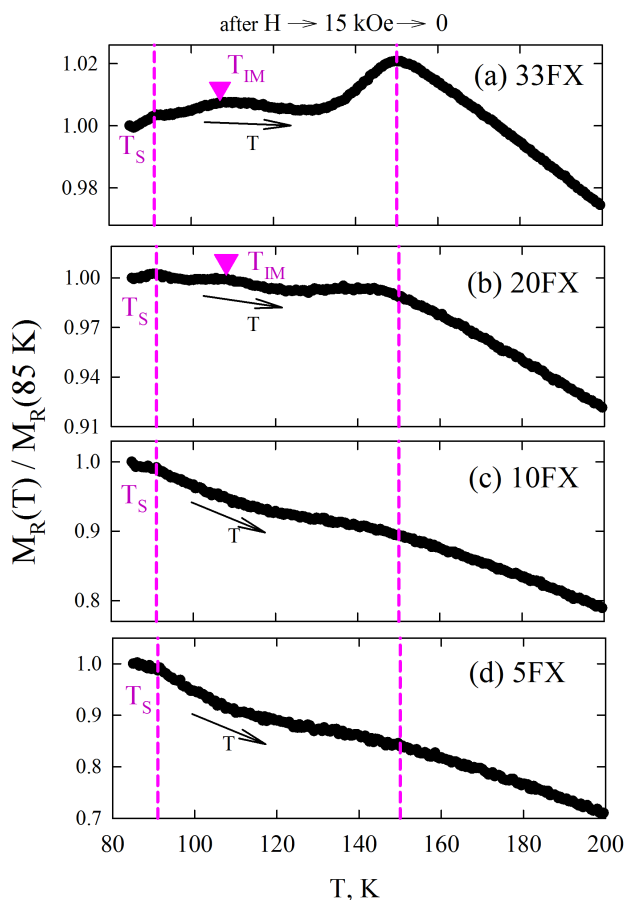


Рис. 6. Участки зависимостей $M_R(T)$ рис. 5 б при увеличении температуры в увеличенном масштабе. Значимые особенности зависимостей $M_R(T)$ отмечены вертикальными штриховыми линиями и треугольниками

Также можно заметить, что при изменении температуры от 150 до 85 К (либо от 85 до 150 К) нормированная остаточная намагниченность уменьшается сильнее для образцов с меньшими частицами, т. е. разница между $M_R(T = 150\text{ K})$ и $M_R(T = 85\text{ K})$ уменьшается в ряду 5FX, 10FX, 20FX, 33FX. Стоит подчеркнуть, что в образце 5FX магнитный переход в измерениях магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ проявляется очень слабо, см. рис. 2. В то же время для этого образца на основании приведенных в разд. 3.1 аргументов для частиц размерами 7–10 нм (см. рис. 1 а) магнитный переход ярко проявляется в сильном изменении остаточной намагниченности в диапазоне температур ~ 110 –150 К. Таким образом, измерения остаточной намагниченности (в нулевом внешнем поле) позволяют увидеть магнитный переход в частицах ϵ -Fe₂O₃ размером более 7 нм, который «шунтируется» СПМ-поведением малых частиц при измерении зависимостей $M(T)$.

На зависимостях $M_R(T)$ для режима (ii) образцов 20FX и 33FX при понижении температуры в окрестности $T \approx 105\text{--}110$ К видны особенности в виде изломов (рис. 5 б). Этот температурный интервал соответствует положению аналогичных изломов зависимостей $M(T)$ на рис. 3 б (при $T = T_{IM}$), хотя в случае измерений $M_R(T)$ изломы выражены слабее.

Однако характерные особенности зависимостей $M_R(T)$, соответствующие этапам магнитного перехода, более отчетливо проявляются при подробном рассмотрении поведения $M_R(T)$ после приложения/снятия поля при температуре 85 К с последующим нагреванием образца. Эти данные в увеличенном масштабе показаны на рис. 6. На этом рисунке видны изломы при температуре $T_S \approx 91$ К (отмечено вертикальной штриховой линией), одинаковой для всех образцов. Также для образцов 33FX и 20FX наблюдаются аркообразные особенности в окрестности температуры $\approx 108 \pm 1$ К, что совпадает со значениями температуры T_{IM} , при которых для этих образцов обнаруживаются характерные изломы на зависимостях $M(T)$, см. рис. 3 б.

Для образцов 5FX и 10FX зависимости $M_R(T)$ убывают с ростом температуры и можно говорить только о проявлении окончания перехода, т. е. об изменении характера $M_R(T)$ в окрестности температуры 150 К. Это, возможно, связано с тем, что некоторая часть частиц в этих образцах переходят в СПМ-состояние при температурах, превышающих 85 К. В свою очередь, уменьшение остаточной намагниченности при температурах выше 150 К характерно для всех образцов. При температуре 150 К устанавливается коллинеарная ферромагнитная структура и уменьшение M_R в этом случае связано с типичным для заблокированных частиц влиянием тепловых флуктуаций.

3.4. Этапы магнитного перехода на диаграмме «размер частиц–температура»

На основании полученных выше данных по характерным температурам, при которых наблюдаются отчетливые особенности зависимостей $M(T)$ и $M_R(T)$, можно построить диаграмму этапов магнитного перехода в координатах «размер частиц (ось абсцисс)–температура (ось ординат)», представленную на рис. 7. Как говорилось в разд. 3.1 (см. также [28]), размер частиц d_C , равный 6.5 ± 1 нм, можно считать критическим для существования магнитного перехода, происходящего в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в диапазоне 80–150 К. Этот критический размер d_C представлен на рис. 7 как заштрихованный столбец.

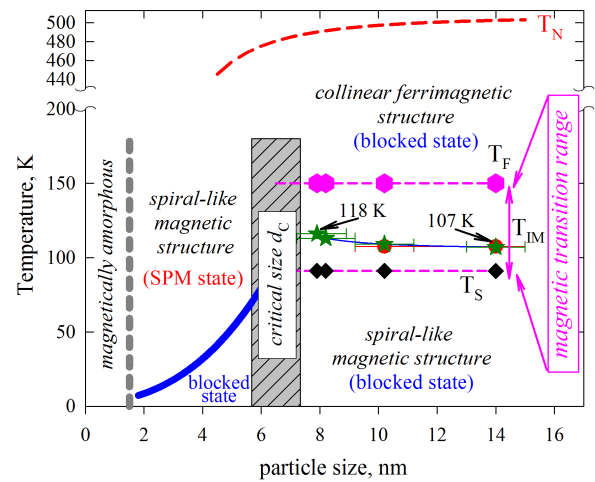


Рис. 7. Диаграмма этапов магнитного перехода и типа магнитной структуры в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По оси абсцисс отложен размер частиц, по оси ординат — температура. d_C — критический размер частиц, проявляющих магнитный переход (заштрихованный столбец). Горизонтальные штриховые линии — начало ($T_S \approx 91$ К) и окончание перехода ($T_F \approx 150$ К). Значения температур T_S получены из данных рис. 6, температура T_F проявляется в данных рис. 3 б, рис. 5 и рис. 6. Значения температур T_{IM} соответствуют характерным особенностям (изломам) зависимостей $M(T)$ на рис. 3 б (звезды) и аркообразным особенностям зависимостей $M_R(T)$ на рис. 6 (кружки). Зависимость температуры Нееля от размера частиц $T_N(d)$ взята из результатов работы [37]

Сплошная линия, приведенная в области размеров частиц $d < d_C$ рис. 7, разграничивает области заблокированного состояния и СПМ-состояния магнитных моментов этих малых частиц. Она построена по формуле Нееля–Брауна $T_B = K_{eff}V/[k_B \ln(\tau_m/\tau_0)]$, где T_B — температура СПМ-блокировки, K_{eff} — эффективная константа магнитной анизотропии, V — объем частицы, τ_m и τ_0 — характерные времена измерения и релаксации магнитного момента частицы соответственно. Расчет проведен при $K_{eff} \approx 5.5 \cdot 10^5$ эрг/см³ [28], $\tau_m = 1/f$ для частоты переменного поля $f = 100$ Гц (рис. 1) и $\tau_0 = 0.4 \cdot 10^{-12}$ с.

Отсутствие магнитного перехода в частицах малых размеров естественно связать с дефектностью структуры таких частиц и большой долей поверхностных атомов [24, 28]. Это подтверждается результатами анализа спектров ядерного рассеяния вперед образца 5FX [36]. В частицах малых размеров ($d < d_C$) при комнатной температуре ферромагнитная коллинеарная магнитная структура не реализуется, и при низких температурах все

изменения спектров определяются только процессами СПМ-блокировки [23, 36]. В то же время для образца 20FX, в котором возросла доля крупных частиц, анализ спектров ядерного рассеяния вперед выявил ферримагнитную структуру в области температур 150–300 К и магнитную структуру типа спирали при температурах 80 К и 4 К [21]. Тип магнитной структуры для различных интервалов размеров частиц указан на диаграмме рис. 7.

Поскольку в частицах размером менее d_C магнитного перехода нет, то для построения диаграммы этапов магнитного перехода при $d > d_C$ разумно использовать средний размер частиц $\langle d^* \rangle$, полученный без учета частиц, меньших d_C . Для исследованных образцов 5FX, 10FX, 20FX, 33FX такой расчет (по данным ПЭМ ВР) дает значения $\langle d^* \rangle$, равные 7.9, 8.2, 10.2, 14 нм соответственно (см. также рис. 1).

Температура окончания (при возрастании температуры) магнитного перехода $T_F \approx 150 \pm 3$ К проявляется в данных рис. 3 б, 5, 6, и она не изменяется от образца к образцу. Температура $T_S \approx 91 \pm 1$ К, видимая из данных рис. 6, также одинакова для всех образцов, и ее можно считать началом, по крайней мере, одного из этапов магнитного перехода. После прохождения магнитного перехода, т. е. начиная от температуры ~ 150 К, ϵ -Fe₂O₃ характеризуется большим значением константы магнитной анизотропии, достигающей $(3\text{--}5) \cdot 10^6$ эрг/см³ [5, 22, 28]. В результате магнитные моменты частиц размерами от d_C до ~ 9 нм переходят в СПМ-состояние в диапазоне температур $\sim 150\text{--}500$ К.

Характерные изломы зависимостей $M(T)$ (рис. 3 б) и аркообразные особенности зависимостей $M_R(T)$ (рис. 6) при $T = T_{IM}$, по всей видимости, соответствуют смене этапов магнитного перехода. Аналогичные особенности (изломы) на зависимостях $M(T)$ в окрестности температуры 110 ± 3 К наблюдались в работах [8, 10–15]. В цитированных работах исследовались системы наночастиц ϵ -Fe₂O₃ достаточно крупных размеров (10–20 нм). Можно констатировать близость указанной температуры и значений T_{IM} для образцов 33FX ($T_{IM} \approx 107 \pm 1$ К, $\langle d^* \rangle \approx 14$ нм) и 20FX ($T_{IM} \approx 109 \pm 1$ К, $\langle d^* \rangle \approx 10.2$ нм). Из данных, полученных в настоящей работе, следует, что при уменьшении размера частиц ϵ -Fe₂O₃ температура T_{IM} несколько возрастает: $T_{IM} \approx 113 \pm 1$ К и 118 ± 1 К для образцов 10FX ($\langle d^* \rangle \approx 8.2$ нм) и 5FX ($\langle d^* \rangle \approx 7.9$ нм) соответственно. Указанная тенденция видна на рис. 7. Аналогичная тенденция увеличения температуры положения высокотемпературного максимума зависимости $\chi'(T)$ при

уменьшении размера частиц ϵ -Fe₂O₃ прослеживается в данных рис. 2. Анализ температурных и частотных зависимостей магнитной восприимчивости (действительной и мнимой ее частей) будет проведен в отдельной работе.

Также на рис. 7 на основании данных работы [37] проиллюстрировано уменьшение температуры Нееля T_N при уменьшении размера частиц ϵ -Fe₂O₃. Это связано с влиянием размерного эффекта на температуру магнитного упорядочения [38–42]. Проведенный в работе [37] анализ зависимости $T_N(d)$ в рамках скейлингового закона для критических явлений в системах конечного размера позволил получить величину размера магнитных корреляций $\xi \approx 1.8$ нм. Величину $\xi \approx 1.8$ нм можно считать минимальным размером частицы, при котором при низких температурах еще может реализоваться магнитное упорядочение³⁾. Указанный размер 1.8 нм учтен на диаграмме рис. 7 как «магнитно-аморфная» область. Сказанное выше позволяет считать, что и наблюдаемое изменение температуры T_{IM} при уменьшении размера частиц также является проявлением размерного эффекта в ϵ -Fe₂O₃.

4. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В настоящей работе проведены исследования статических магнитных свойств серии из четырех репрезентативных образцов наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в матрице ксерогеля SiO₂ с различными распределениями по размерам и средними размерами. Продемонстрированы два способа разделения магнитного отклика от крупных (более 7 нм) и мелких (менее 7 нм) частиц, магнитные моменты которых находятся, соответственно, в заблокированном и разблокированном состояниях. Первый способ основан на вычете суперпарамагнитного вклада в намагниченность от мелких частиц. Во втором способе суперпарамагнитный вклад отсутствует, поскольку измеряется остаточная намагниченность M_R после приложения/снятия внешнего поля, и весь магнитный отклик определяется крупными заблокированными частицами.

На температурных зависимостях $M(T)$ и $M_R(T)$ внутри диапазона 80–150 К обнаруживаются характерные особенности (в виде изломов, максимумов и т. п.), которые соответствуют смене этапов магнитного перехода.

³⁾ В объеме 1.83^3 нм³ может содержаться 12 элементарных ячеек ϵ -Fe₂O₃, т. е. частица такого размера еще может быть структурно упорядочена.

В предыдущих исследованиях было аргументированно показано, что для наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существует критический размер d_C в промежутке 6–7 нм, и для частиц с размером меньше d_C магнитный переход в диапазоне 80–150 К не происходит. Результатом данной работы является установление влияния размера частиц из интервала 7–10 нм на температуру смены этапов магнитного перехода уже внутри диапазона 80–150 К. Сказанное выше можно считать проявлением размерного эффекта в системах наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Благодарности. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-12-20011, <https://rscf.ru/project/24-12-20011/>) Красноярского краевого фонда науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Machala, J. Tuček, and R. Zboril, *Chem. Mater.* **23**, 3255 (2011).
2. T. Danno, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, Y. Kusano, and J. Takada, *J. Phys. Conf. Ser.* **200**, 082003 (2010).
3. J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and R. Zbořil, *Sci. Rep.* **5**, 15091 (2015).
4. J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, and S. Ohkoshi, *Chem. Mater.* **22**, 6483 (2010).
5. M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. M. y Marero, and J. Nogués, *J. Appl. Phys.* **98**, 44307 (2005).
6. M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orlans, S. Vilminot, C. Estournes, and D. Niznansky, *Chem. Mater.* **17**, 1106 (2005).
7. S. Ohkoshi, S. Sakurai, J. Jin, and K. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* **97**, 10K312 (2005).
8. M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H. R. Rechenberg, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, and J. Nogués, *Chem. Mater.* **18**, 3889 (2006).
9. J. Jin, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, *J. Mater. Chem.* **15**, 1067 (2005).
10. S. Sakurai, S. Kuroki, H. Tokoro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2278 (2007).
11. V. N. Nikolić, V. Spasojević, M. Panjan, L. Kopanja, A. Mraković, and M. Tadić, *Ceram. Int.* **43**, 7497 (2017).
12. V. N. Nikolić, M. Tadić, M. Panjan, L. Kopanja, N. Cvjetičanin, and V. Spasojević, *Ceram. Int.* **43**, 3147 (2017).
13. M. Tadić, V. Spasojević, V. Kusigerski, D. Marković, and M. Remškar, *Scr. Mater.* **58**, 703 (2008).
14. M. Tadić, I. Milosević, S. Kralj, M. Mitrić, D. Makovec, M.-L. Saboungid, and L. Motte, *Nanoscale* **9**, 10579 (2017).
15. M. Polášková, O. Malina, J. Tuček, and P. Jakubec, *Nanoscale* **14**, 5501 (2022).
16. В. А. Горбачёв, Е. С. Козлякова, Л. А. Трусова, А. Е. Слепцова, М. А. Зыкина, П. Е. Казин, *Успехи химии*, **90** (10), 1287 (2021) [E. A. Gorbachev, E. S. Kozlyakova, L. A. Trusov, A. E. Sleptsova, M. A. Zysin, and P. E. Kazin, *Russ. Chem. Rev.* **90** (10), 1287 (2021)].
17. E. Gorbachev, M. Soshnikov, M. Wu, L. Alyabyeva, D. Myakishev, E. Kozlyakova, V. Lebedev, E. Anokhin, B. Gorshunov, O. Brylev, P. Kazin, and L. Trusov, *J. Mater. Chem. C* **9**, 6173 (2021).
18. A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, *Nat. Commun.* **3**, 1035 (2012).
19. M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, *J. Appl. Phys.* **115**, 172613 (2014).
20. S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, and S. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8392 (2007).
21. Yu. V. Knyazev, A. I. Chumakov, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, I. Sergueev, S. S. Yakushkin, V. L. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, *Phys. Rev. B* **101**, 094408 (2020).
22. 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, and Yu. L. Raikher, *J. Appl. Phys.* **117**, 063908 (2015).
23. Ю. В. Князев, Д. А. Балаев, В. Л. Кириллов, О. А. Баюков, О. Н. Мартыанов, *Письма в ЖЭТФ* **108**, 558 (2018) [Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, V. L. Kirillov, O. A. Bayukov, and O. N. Mart'yanov, *JETP Lett.* **108**, 527 (2018)].

24. Д. А. Балаев, А. А. Дубровский, Ю. В. Князев, С. В. Семенов, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартянов, ФТТ **65**, 979 (2023) [D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, Yu. V. Knyazev, S. V. Semenov, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, Phys. Solid State, **65**, 938 (2023)].
25. Y. Ch. Tseng, N. M. Souza-Neto, D. Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. van Veenendaal, and J. Nogués, Phys. Rev. B **79**, 094404 (2009).
26. J. Kohout, P. Brázda, K. Závěta, D. Kubániová, T. Kmječ, L. Kubíčková, M. Klementová, E. Šantavá, and A. Lancok, J. Appl. Phys. **117**, 17D505 (2015).
27. 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 в ЖЭТФ **110**, 614 (2019) [Y. V. Knyazev, A. I. Chumakov, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, S. S. Yakushkin, V. L. Kirillov, O. N. Martyanov, and D. A. Balaev, JETP Lett. **110**, 613 (2019)].
28. D. A. Balaev, Yu. V. Knyazev, S. V. Semenov, A. A. Dubrovskiy, A. I. Lasukov, S. A. Skorobogatov, E. D. Smorodina, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, Ceram. Int. **51**, 650 (2025).
29. R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, L. Suber, E. Agostinelli, and M. Godinho, Phys. Rev. B **68**, 212408 (2003).
30. R. N. Bhowmik and A. Saravanan, J. Appl. Phys. **107**, 053916 (2010).
31. D. Sarkar, M. Mandal, and K. Mandal, J. Appl. Phys. **112**, 064318 (2012).
32. H. M. Lu and X. K. Meng, J. Phys. Chem. C **114**, 21291 (2010).
33. X. B. Jiang, B. B. Xiao, H. Yu. Yang, X. Y. Gu, H. Ch. Sheng, and X. H. Zhang, Appl. Phys. Lett. **109**, 203110 (2016).
34. G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, J. Appl. Phys. **94**, 3520 (2003).
35. V. L. Kirillov, S. S. Yakushkin, D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, Yu. V. Knyazev, O. A. Bayukov, D. A. Velikanov, D. A. Yatsenko, and O. N. Martyanov, Mater. Chem. Phys. **225**, 292 (2019).
36. Ю. В. Князев, Д. А. Балаев, А. А. Дубровский, С. В. Семёнов, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартянов, Письма в ЖЭТФ **121**, 839 (2025) [Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, JETP Letters **121**, 800 (2025)].
37. D. A. Balaev, S. V. Semenov, A. A. Dubrovskiy, Yu. V. Knyazev, V. L. Kirillov, K. A. Shaykhutdinov, and O. N. Martyanov, J. Supercond. Nov. Magn. **38**, 184 (2025).
38. J. Wang, W. Wu, F. Zhao, and G. Zhao, J. Appl. Phys. **109**, 056101 (2011).
39. 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).
40. M. Tadić, D. Nikolić, M. Panjan, and G. R. Blake, J. Alloys Compd. **647**, 1061 (2015).
41. X. G. Zheng, C. N. Xu, K. Nishikubo, K. Nishiyama, W. Higemoto, W. J. Moon, E. Tanaka, and E. S. Otabe, Phys. Rev. B **72**, 014464 (2005).
42. L. He, C. Chen, N. Wang, W. Zhou, and L. Guo, J. Appl. Phys. **102**, 103911 (2007).