

Магнитные межчастичные взаимодействия и полевая зависимость температуры суперпарамагнитной блокировки в порошковой системе ультрамалых частиц феррита никеля

Д. А. Балаев⁺, А. А. Красигов⁺, Ю. В. Князев⁺, С. В. Столяр^{+,*}, А. О. Шохрина^{*}, А. Д. Балаев^{+,1)},
Р. С. Исхаков⁺

⁺Институт физики им. Л. В. Киренского Федерального исследовательского центра
“Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, 660036 Красноярск, Россия

^{*}Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”,
660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 2 сентября 2024 г.

После переработки 1 октября 2024 г.

Принята к публикации 8 октября 2024 г.

С целью установления влияния магнитных межчастичных взаимодействий на процессы суперпарамагнитной блокировки, исследована и проанализирована зависимость температуры суперпарамагнитной блокировки от внешнего магнитного поля $T_B(H)$ для порошковой системы наночастиц феррита никеля. Особенности данной системы являются: (1) малый размер частиц (средний размер $\sim 4\text{--}5$ нм); (2) выраженная структура “ядро/оболочка” частиц, в которой магнитный момент частицы сформирован ферромагнитно упорядоченным “ядром”, а спины поверхностного слоя, толщиной около 1 нм, не участвуют в формировании этого магнитного момента. Для описания экспериментальной зависимости $T_B(H)$, полученной методом статической магнитометрии, привлечена модель случайной анизотропии, рассматривающая влияние магнитных межчастичных взаимодействий на величину T_B во внешнем поле. Проведенный анализ показал наличие сильных магнитных взаимодействий в исследованной системе, которые проявляются в резком уменьшении T_B в области слабых полей, и позволил получить количественные оценки интенсивности и энергии магнитных межчастичных взаимодействий, а также определить константу магнитной анизотропии индивидуальных частиц (без влияния магнитных межчастичных взаимодействий). В качестве возможного источника магнитных межчастичных взаимодействий обсуждается роль подсистемы поверхностных спинов, которые, по данным мнимой части магнитной восприимчивости, проявляют признаки коллективного поведения.

DOI: 10.31857/S0370274X24110193, EDN: LHBWPW

1. Введение. Магнитные наночастицы уже находят применение во многих областях, к которым относятся микроэлектроника, биомедицина, химическая промышленность [1–3], и т.д. Расширяется и спектр возможных способов применения магнитных наночастиц. В качестве примера можно привести проиллюстрированную в работах [4–8] возможность реализации гипертермии при резонансном поглощении магнитными наночастицами СВЧ излучения, что является альтернативой широко известному способу гипертермии посредством переменного магнитного поля, основанной на петле гистерезиса. Однако, несмотря на существенный прогресс, как в получении наноматериалов с заданными морфологией и свойствами наночастиц, так и в понимании причин появления “новых свойств” у наноразмерных

частиц благодаря их развитой поверхности и конечному размеру, ряд вопросов фундаментального характера остается нерешенным. Одним из этих вопросов является анализ влияния магнитных межчастичных взаимодействий (ММВ) на магнитное поведение ансамбля магнитных наночастиц, чему и посвящена данная работа.

Самой простой иллюстрацией “вредного” влияния ММВ является неизбежное слипание магнитных наночастиц в агломераты. Естественно, что разрабатываются пути преодоления этого влияния, заключающиеся в создании дополнительного покрытия поверхности наночастиц [9–11]. Для понимания физических механизмов воздействия на систему наночастиц, например, переменного магнитного поля, либо СВЧ излучения, необходимо знать такие параметры, как магнитный момент частицы μ_P (или ее намагниченность насыщения M_S) и эффективную констан-

¹⁾e-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

ту магнитной анизотропии K_{eff} , которая зависит от размера частиц из-за вклада поверхностной магнитной анизотропии [12–16]. Эти параметры определяют из квазистатических либо динамических магнитных измерений. Распространенным методом получения информации о величине K_{eff} является определение температуры суперпарамагнитной (СПМ) блокировки T_B , которая разграничивает на шкале температур области заблокированного ($T < T_B$) состояния и разблокированного ($T > T_B$), т.е. СПМ состояния магнитного момента частицы. Переход в СПМ состояние проявляется как максимум температурной зависимости намагниченности $M(T)$ при некоторой температуре T_B , при условиях предварительного охлаждения образца в нулевом внешнем поле. Выражение для T_B записывается как

$$T_B = K_{\text{eff}} \cdot V / \ln(\tau_m / \tau_0) \cdot k \quad (1)$$

где τ_m – характеристическое время экспериментальной методики (для статических магнитных измерений $\tau_m \sim 10\text{--}100$ с, для динамической магнитной восприимчивости τ_m обратно пропорционально частоте переменного поля), τ_0 – характерное время релаксации частицы, V – объем частицы.

Выполнение зависимости (1) для различных значений τ_m при разумных величинах τ_0 (находящихся в пределах $10^{-9}\text{--}10^{-13}$ с) является экспериментальным свидетельством отсутствия ММВ в системе магнитных наночастиц, и, напротив, чем больше численное значение τ_0 выходит за рамки указанного диапазона (как правило, становится малым), тем сильнее вклад влияния ММВ [17]. Кроме того, наличие ММВ в системе наночастиц частиц приводит к наблюдаемому росту температуры СПМ блокировки, по сравнению с величиной T_B для системы, в которой ММВ слабые, а частицы имеют близкие размеры [18–24]. Следовательно, “истинное” значение температуры СПМ блокировки для конкретной экспериментальной методики, зависящее только от параметров частиц, в рамках выражения (1) можно получить только на материале, в котором ММВ отсутствуют. С другой стороны, если предположить, что полная энергия магнитного момента частицы аддитивно содержит энергию ММВ – U_{IP1} , то выражение (1) можно переписать, как

$$T_B = (K_{\text{eff}} \cdot V + U_{\text{IP1}}) / \ln(\tau_m / \tau_0) \cdot k \quad (2)$$

Выражение (2) переходит в известный закон Вогеля–Фулчера

$$T_B - T_0 = K_{\text{eff}} \cdot V / \ln(\tau_m / \tau_0) \cdot k \quad (3)$$

при $T_0 = U_{\text{IP1}} / \ln(\tau_m / \tau_0) \cdot k$. В первом приближении, наблюдаемый рост температуры СПМ блокировки за счет ММВ может быть учтен в рамках выражения (3), если определена величина T_0 . Однако и такой подход позволяет только качественно описывать экспериментальные данные, поскольку количественная интерпретация получаемой величины T_0 неоднозначна.

Таким образом, для систем магнитных наночастиц с сильными ММВ, на основании измерения температур СПМ блокировки, достаточно не просто корректно определить такой параметр, как константа эффективной магнитной анизотропии K_{eff} , а также получить энергетическую оценку интенсивности ММВ. Наибольшие по интенсивности ММВ, логично, ожидаются в порошковых системах, в которых частицы находятся в непосредственном контакте, и здесь также необходимо понимать сам механизм ММВ, который может определяться как только диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов частиц [25, 26], так и обменными взаимодействиями между поверхностными атомами соседствующих частиц [26].

Есть и другой подход (альтернативный использованию выражений (1), (3)) к получению информации о величине K_{eff} и энергетической характеристике ММВ в ансамблях магнитных наночастиц [27, 28]. Он заключается в анализе зависимости температуры СПМ блокировки от внешнего поля H . Суть модели [27, 28] заключается в том, что из-за наличия ММВ магнитные моменты частиц в некотором объеме ведут себя скоррелировано. Тогда в выражении (1), вместо объема индивидуальной частицы, будет фигурировать некий “эффективный” объем кластера, содержащего некоторое количество частиц. С ростом внешнего поля зеемановская энергия $\mu_r \cdot H$ начинает преобладать над энергией ММВ, и “эффективный” размер кластера уменьшается, а в достаточно большом внешнем поле размер кластера приближается к размеру индивидуальной частицы. В результате анализа экспериментальной зависимости $T_B(H)$ в рамках описываемой модели, появляется возможность определить интенсивность ММВ в ансамбле наночастиц, а также оценить величину константы магнитной анизотропии, присущей индивидуальной частице. Модель [27, 28] применялась для анализа экспериментально наблюдаемых зависимостей $T_B(H)$ для пленочных систем наночастиц кобальта [27] и магнетита [28], систем наночастиц магнетита с различной степенью диспергирования в немагнитной среде [25] и порошковых систем наночастиц ферригидрита [9, 29]. В работе [30] эта модель была расширена

для описания температурных зависимостей коэрцитивной силы.

Объект исследования данной работы – порошковая система наночастиц феррита никеля ультрамалых размеров (~ 4 нм), в которой присутствуют ММВ. Такой выбор связан со следующим интригующим фактом: значение температуры СПМ блокировки частицы размера ~ 4 нм для статической магнитометрии, оцененное по выражению (1), составляет порядка 1 К^2 , в то время как для систем частиц NiFe_2O_4 подобных размеров экспериментально наблюдаемые значения T_B значительно (в десятки раз) больше [31–33]. И здесь важно выяснить, какой вклад в увеличение T_B дает рост константы $K_{\text{эф}}$, а какой вклад связан с влиянием ММВ. Для достижения этой цели получена зависимость T_B от величины внешнего поля H , которая анализируется в рамках модели [27, 28].

2. Эксперимент. Порошковая система наночастиц NiFe_2O_4 была получена методом химического осаждения, без дополнительной термообработки [4]. Наблюдаемые на рентгеновской дифрактограмме пики (вставка рис. 1а) соответствуют структуре NiFe_2O_4 . Размер области когерентного рассеяния, оцененный из данных рентгеновской дифракции с использованием формулы Дебая–Шеррера, составил ≈ 3.5 нм [34]. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рис. 1а, средний размер частиц $\langle d \rangle$ составляет ≈ 4 нм, а максимальный размер не превышает ≈ 6 нм [4], см. рис. 1б.

Температурные зависимости квазистатической намагниченности $M(T)$ в различных внешних полях (от 100 Э до 10 кЭ) измерены на вибрационном магнетометре [35]. Использовались режимы охлаждения в нулевом внешнем поле (*zero field cooling* – ZFC) и охлаждения во внешнем поле (FC). Приведенная в подразделе 3.1 температурная зависимость мнимой части ac -магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ измерена на установке PPMS-9 при частоте переменного поля 10000 Гц амплитудой 2 Э .

3. Результаты и обсуждение.

3.1. Краткое описание модели магнитного состояния частиц разных размеров. Приведем и проиллюстрируем (рис. 1) вкратце основные результаты и выводы, полученные при изучении магнитных свойств исследуемой системы наночастиц [34]. В низких температурах наблюдается гистерезис кривой намагничивания (рис. 1с). Кривые намагничивания

$M(H)$ в СПМ области температур были описаны как суперпозиция функции Ланжевена с учетом распределения по магнитным моментам частиц μ_P и линейным по полю вкладом. Пример зависимости $M(H)$ при $T = 100\text{ К}$ и вышеуказанных парциальных составляющих подгонки показан на рис. 1с. Из анализа зависимостей $M(H)$ в диапазоне $100\text{--}300\text{ К}$ получено, что величина $\langle \mu_P \rangle$ составляет $\approx 300\mu_B$ (μ_B – магнетон Бора), а линейный по полю вклад соответствует парамагнитному состоянию (наклон пропорционален $1/T$) части атомных магнитных моментов. При этом величина намагниченности насыщения M_S (полученная из значения нормировки функции Ланжевена после подгонки зависимостей $M(H)$) составляет всего 6.8 эме/г , что значительно меньше значения M_S объемного NiFe_2O_4 ($M_{S\text{bulk}} \approx 50\text{ эме/г}$ [31]). Такое сильное уменьшение M_S относительно объемных аналогов присуще всем магнитным оксидным частицам ультрамалых размеров [31–33, 36–40], что логично связывается с наличием структурно разупорядоченного внешнего слоя частицы, в котором отсутствует и магнитное упорядочение.

Наличие в частицах исследованного образца областей со структурным беспорядком было идентифицировано и из анализа мессбауэровских спектров, параметры которых отражают локальное окружение атомов железа [34]; при этом часть областей характеризуется параметрами, характерными для структуры шпинели. Для определения толщины d_{md} магнитно-разупорядоченного (часто используется термин “магнитомертвый”) внешнего слоя частиц можно использовать следующее выражение $M_S = M_{S\text{bulk}} \cdot (1 - 2 \cdot d_{md}/d)^3$, из которого толщина такого слоя составляет $d_{md} \approx 1.0$ нм. При таком значении d_{md} частицы размером 2 нм и менее будут полностью структурно разупорядоченными, и магнитный порядок в них будет отсутствовать. А для частиц несколько больших размеров имеет смысл говорить о структурно и магнитно упорядоченном “ядре” частиц, только если это “ядро” будет иметь объем нескольких элементарных ячеек NiFe_2O_4 , т.е. для частиц размером $d \geq 4$ нм. Такая модель магнитного состояния частиц различных размеров проиллюстрирована в поле рис. 1d.

На рисунке 1d приведена температурная зависимость мнимой части ac магнитной восприимчивости $\chi''(T)$. Эта зависимость содержит несколько особенностей, очевидно, связанных с наличием по крайней мере трех магнитных подсистем. Отчетливый пик в окрестности температуры около 40 К соответствует процессам СПМ блокировки магнитных моментов частиц (сформированных “ядрами” частиц). Низко-

²⁾эта оценка получена при значении константы магнитной анизотропии для объемного NiFe_2O_4 , т. е. частиц субмикронных размеров ($\approx 1.1 \cdot 10^5\text{ эрг/см}^3$).

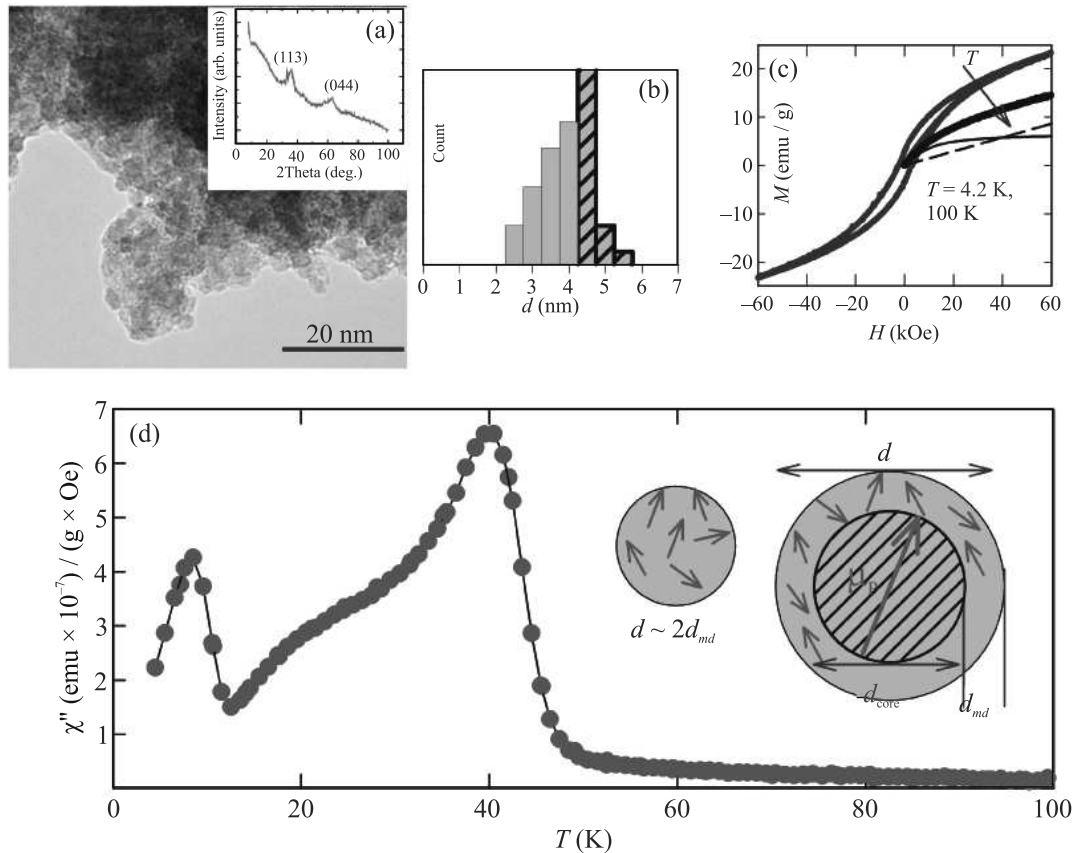


Рис. 1. (Цветной онлайн) Типичная микрофотография ПЭМ (а), гистограмма распределения по размерам (б), кривые намагничивания $M(H)$ для температур $T = 4.2$ и 100 К (с), мнимой части $\chi''(T)$ – (д) исследованной системы наночастиц NiFe_2O_4 . На (с) также приведены парциальные составляющие подгонки СПМ составляющей (сплошная линия) и линейного по полю вклада (штриховая линия). В поле рисунка (д) схематично показана модель магнитной структуры частиц размером порядка $\sim 2d_{md}$ ($d_{md} \approx 1.0$ нм) и частиц размером $d \approx 4$ нм (маленькие стрелки – спины, большая стрелка – магнитный момент частицы μ_P)

температурный пик зависимости $\chi''(T)$ интерпретируется как переход в состояние типа спинового стекла атомных магнитных моментов малых ($d \sim 2d_{md}$, $d \leq 4$ нм) частиц. Такая интерпретация пиков зависимости $\chi''(T)$ (так же как и зависимостей $\chi'(T)$) подтверждается сдвигом положений ее максимумов в область высоких температур с ростом частоты переменного поля [34]. И, наконец, достаточно важной, при дальнейшем анализе механизма ММВ в исследованной системе наночастиц, чертой зависимости $\chi''(T)$ является характерное “плечо” в области температур ~ 10 – 40 К, см. рис. 1д. Теоретическое описание подобной особенности формы зависимости $\chi''(T)$ для других систем наночастиц [24, 41] позволило интерпретировать ее как переход подсистемы поверхностных спинов частиц в коллективное состояние типа спинового стекла. Было показано, что именно подсистема поверхностных спинов является источником ММВ в исследованных системах [24, 41]. Для наше-

го случая достаточно очевидно, что здесь речь идет о поверхностных спинах частиц размером $d \geq 4$ нм (рис. 1д) [34].

Таким образом, несмотря на наличие большой доли структурного и магнитного беспорядка, исследованный образец проявляет выраженный переход из СПМ состояния в заблокированное состояние магнитных моментов частиц при температуре около 40 К; также в исследованной системе присутствуют ММВ, и анализ влияния внешнего поля на температуру СПМ блокировки, уже в случае квазистатических магнитных измерений, проведенный ниже, будет уместен.

3.2. Анализ зависимости температуры СПМ блокировки от внешнего поля. На рисунке 2 приведены зависимости $M(T)$ исследованного образца в различных внешних полях и различной терромагнитной предыстории (условия ZFC и FC). Наличие двух максимумов зависимостей $M(T)$ в условиях

ZFC во внешних полях до ~ 1 кЭ согласуется с данными рис. 1d. “Исчезновение” низкотемпературного максимума в больших полях связано с преобладанием вклада, соответствующего СПМ блокировке магнитных моментов частиц, в общую намагниченность образца.

Обращает на себя внимание эволюция формы высокотемпературной кривой в области максимума зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$. В малом внешнем поле (100 Э) область максимума достаточно узка (рис. 2b). Затем, в полях 500–2000 Э в области окрестности максимума имеет место платообразный вид зависимости $M(T)$, а в больших внешних полях можно наблюдать сужение области этого максимума, который опять становится ярко выраженным. Следует отметить, что платообразный вид зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ в окрестности ее максимума в промежуточных полях (порядка 1 кЭ) наблюдался для системы наночастиц ферригидрита, в которой есть сильные взаимодействия между магнитными моментами частиц [9]. Температуру, соответствующую максимуму зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$, будем далее отождествлять с температурой СПМ блокировки T_B . Величина T_B монотонно понижается с ростом внешнего поля (координата T_B указана на рис. 2).

Зависимости T_B от H приведена на рис. 3а. Сначала проанализируем зависимости $T_B(H)$ в рамках классического рассмотрения процессов СПМ блокировки, без учета влияния ММВ. Из выражения (1), взяв $\tau_m = 10^2$ с и $\tau = 10^{-11}$ с, можно получить, что для частицы сферической формы диаметром 4.5 нм³) значение $T_B \approx 40$ К в малом внешнем поле соответствует значению $K_{\text{eff}} \approx 3.5 \cdot 10^6$ эрг/см³. Такая величина константы магнитной анизотропии нетипично велика для никелевого феррита, даже с учетом вклада поверхностной магнитной анизотропии.

Зависимость T_B от внешнего поля, в случае не взаимодействующих частиц, определяется следующим выражением [27, 28]:

$$T_B(H) = \frac{K_{\text{eff}} V}{k_B \ln(\tau/\tau_0)} \left[1 - \frac{M_S H}{2K_{\text{eff}}} \right]^{3/2}. \quad (4)$$

Для построения этой зависимости используем полученное значение $M_S \approx 6.8$ эме/г L_H , а также физическую плотность NiFe_2O_4 , равную 5.3 г/см³. Зависимость $T_B(H)$, рассчитанная по выражению (4) при $\tau_m = 100$ с, $\tau = 10^{-11}$ с, $d = 4.5$ нм, $V = (\pi/6) \cdot d^3$, $K_{\text{eff}} \approx 3.5 \cdot 10^6$ эрг/см³ показана на рис. 3а (штри-

³)Здесь и далее в качестве среднего размера частиц логично взять величину 4.5 нм, которая получается, если не учитывать частицы размером менее ~ 4 -х нм, см. раздел 3.1.

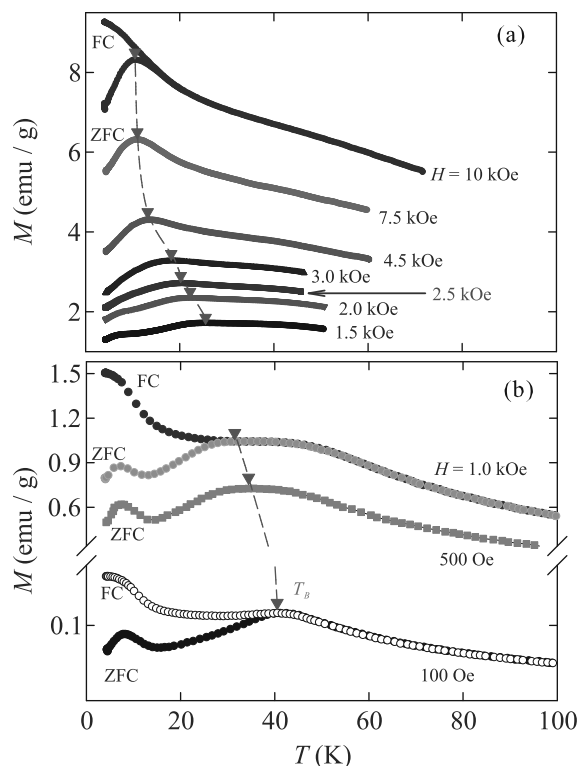


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в различных внешних магнитных полях и различной термомагнитной предыстории (ZFC, FC режимы отмечены на рисунке). Указаны температуры T_B , соответствующие СПМ блокировке магнитных моментов частиц

ховая линия). Видно, что эта зависимость не может описать наблюдаемое в эксперименте сильное уменьшение температуры СПМ блокировки с ростом поля.

Модель [27, 28], названная авторами моделью случайной анизотропии (далее – СА), рассматривает кластер частиц, в котором магнитные моменты частиц ведут себя скоррелировано из-за влияния ММВ. Тогда в выражении (4), вместо объема одной частицы, будет фигурировать “эффективный” объем кластера, содержащий некоторое количество частиц. С увеличением внешнего поля размер L_H этого кластера должен уменьшаться, см. Введение, и в достаточно большом внешнем поле размер кластера L_H станет близким к среднему размеру частиц, а температура СПМ блокировки станет близкой к таковой для системы не взаимодействующих частиц. Авторы [27, 28] предложили следующую функциональную зависимость $L_H(H)$:

$$L_H(H) = d + \sqrt{\frac{2A_{\text{eff}}}{M_S H + C}} \quad (5)$$

В этом выражении A_{eff} имеет тот же смысл, что обменная константа для нанокристаллических спла-

вов, и эта величина пропорциональна интенсивности ММВ. Параметр C также характеризует межчастичные взаимодействия, и он обратно пропорционален их силе [27, 28]. Для рассматриваемого кластера частиц константа магнитной анизотропии зависит от количества частиц в кластере N_C : $K_H = K_{\text{eff}}/N_C^{1/2}$; здесь K_{eff} является характеристикой отдельной частицы (без влияния ММВ). После подстановки L_H и K_H в выражение (4), можно прийти к следующему выражению для температуры СПМ блокировки:

$$T_B(H) = \frac{\pi K_{\text{eff}} [d^3 + x(L_H^3 - d^3)]}{6k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \sqrt{1 + \frac{x(L_H^3 - d^3)}{d^3}}} \times \left[1 - \frac{M_S H \sqrt{1 + \frac{x(L_H^3 - d^3)}{d^3}}}{2K_{\text{eff}}} \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (6)$$

В этом выражении x – объемная концентрация магнитных частиц, которая для нашего случая бралась равной единице ($x = 1$).

В выражении (6) значение K_{eff} влияет в основном на величину температуры СПМ блокировки в достаточно больших полях. Параметры A_{eff} и C определяют размер кластера $L_H(H)$, выражение (5), и процедура подгонки сводится к нахождению функциональной зависимости $L_H(H)$, при которой адекватно описываются экспериментальные данные $T_B(H)$. Большое значение A_{eff} соответствует росту размера кластера L_H , а меньшее значение C приводит к увеличению L_H в области низких полей.

Мы получили хорошее согласие экспериментальной зависимости $T_B(H)$ и расчетной зависимости по выражению (6) при следующих параметрах: $A_{\text{eff}} \approx (140 \pm 20) \cdot 10^{-10}$ эрг/см, $C \approx (4.4 \pm 0.4) \cdot 10^4$ эрг/см³ (в указанных областях значений большее значение A_{eff} соответствует меньшей величине C), $K_{\text{eff}} \approx (7.9 \pm 0.1) \cdot 10^5$ эрг/см³ и “не варьируемых” значениях $M_S \approx 6.8$ эме/г, $\tau_m = 100$ с, $\tau = 10^{-11}$ с и $d = 4.5$ нм. Расчетная зависимость $T_B(H)$ приведена на рис. 3а (сплошная кривая). Значения A_{eff} и C имеют тот же порядок величин, какие были получены при анализе других систем в рамках модели СА [9, 25, 27–29].

Также можно рассмотреть соотношение между размером кластера L_H с ростом поля и средним размером частиц. На рисунке 3б приведена зависимость $T_B(H)$ (сплошная кривая) и показаны горизонтальные прямые, соответствующие среднему $\langle d \rangle$ и максимальному d_{max} размерам частиц. Если в нулевом внешнем поле кластер содержит $N_C \approx (L_H/\langle d \rangle)^3$ около 20 частиц среднего размера, то в полях 8–10 кЭ

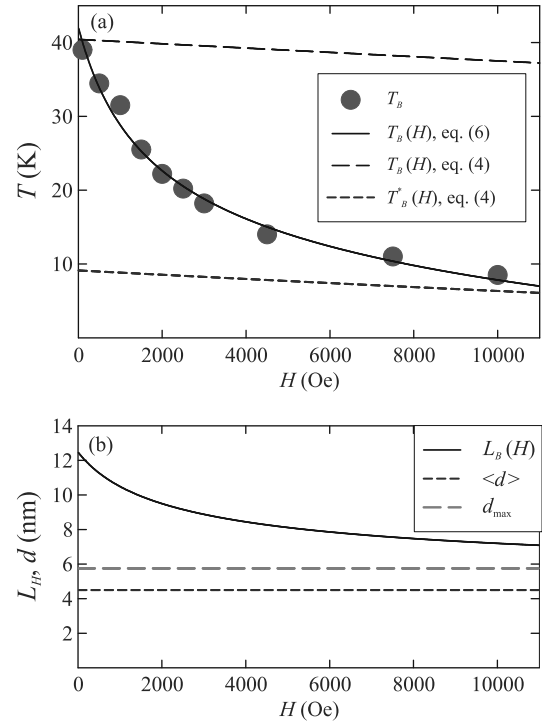


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Экспериментальная (по данным рис. 2) зависимость $T_B(H)$ (символы) и расчетные зависимости (линии) по указанным в легенде выражениям (4) (без учета ММВ) и (6) (с учетом ММВ), см. п.3.2. (б) – Зависимость размера кластера L_H от внешнего поля (выражение (5)), полученная в результате подгонки зависимостей $T_B(H)$ (а) в сравнении со средним $\langle d \rangle$ и максимальным d_{max} размерами частиц

размер этого кластера включает всего 3–4 частицы, либо близок к частице максимального размера.

Полученное значение константы магнитной анизотропии $K_{\text{eff}} \approx 7.9 \cdot 10^5$ эрг/см³ (для $d \approx 4.5$ нм) находится в хорошем согласии с данными работы [32], в которой исследовались наночастицы NiFe_2O_4 , внедренные в матрицу SiO_2 (что обеспечивало малое влияние ММВ). Для объемного NiFe_2O_4 константа магнитной анизотропии K_V составляет $\approx 1.1 \cdot 10^5$ эрг/см³ [32]. Используя известное выражение, позволяющее разделить объемную и поверхностную K_S константы магнитной анизотропии [12, 13]

$$K_{\text{eff}} = K_V + 6K_S/d, \quad (7)$$

получаем $K_S \approx 5.1 \cdot 10^{-2}$ эрг/см². Эта величина типична для наночастиц оксидных материалов [14, 16, 29, 32, 42].

Можно рассчитать по выражению (4) зависимость температуры СПМ блокировки от внешнего поля, которая может наблюдаться для невзаимодействующих частиц феррита никеля размером

$d = 4.5$ нм. Эта зависимость приведена на рис. 3а и обозначена как $T_B^*(H)$; она построена при полученном выше значении $K_{\text{eff}} \approx 7.9 \cdot 10^5$ эрг/см³. Видно, что в поле около 10 кЭ зависимости $T_B^*(H)$ и $T_B(H)$, полученные по выражениям (4) и (6) соответственно, становятся близкими, в соответствии с концепцией модели СА [27, 28].

В малом внешнем поле разница между значениями T_B и T_B^* составляет около 30 К, и, фактически, это – характеристика энергии ММВ для ансамбля наночастиц, т.е. значение T_0 в законе Вогеля–Фулчера (3). Оценим энергию магнитных диполь-дипольных взаимодействий E_{dip} для двух частиц NiFe_2O_4 со средним магнитным моментом $\mu_P \approx 300 \mu_B$ и расстоянием между центрами частиц d_{P-P} . При $d_{P-P} \approx \approx \langle d \rangle \approx 4.5$ нм стандартное выражение

$$E_{\text{dip}} = kT_{\text{dip}} \approx \mu_{P1} \cdot \mu_{P2} / d_{P-P}^3 \quad (8)$$

дает E_{dip} всего ≈ 0.6 К. При учете N ближайших соседей ($N = 12$) получим $E_{\text{dip}} \approx 7$ К. Это значение в четыре раза меньше полученной выше величины T_0 . Следовательно, не только магнитные диполь-дипольные взаимодействия являются причиной сильного влияния ММВ в исследованной порошковой системе наночастиц NiFe_2O_4 .

Можно предположить следующий сценарий происхождения достаточно сильных магнитных взаимодействий. Магнитный момент частицы влияет (“подмагничивает”) как на свои поверхностные спины, так и поверхностные спины соседней частицы. При этом не исключены также и частичные обменные (или суперобменные), либо косвенные взаимодействия между поверхностными атомами соседних частиц. В этом случае можно говорить о подсистеме поверхностных спинов (эти спины не дают вклад в магнитный момент частицы, см. подраздел 3.1), как “мостике”, обеспечивающем магнитные взаимодействия магнитных моментов μ_P частиц, сформированных ферри-магнитным ядром. Схожий вывод сделан в недавних работах по исследованию ММВ в порошковых системах ферригидрита [9, 23, 29, 41, 43], кроме того, такой сценарий обсуждался в обзоре [17]. Обнаруженная особенность на температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости (“плечо” в области температур 10–40 К, см. рис. 1d), интерпретированная как переход подсистемы поверхностных спинов в коллективное состояние типа спинового стекла, также косвенно свидетельствует о реализации ММВ через “поверхностные спины частиц”.

4. Выводы. Проведенный анализ магнитополовой зависимости температуры СПМ блокировки $T_B(H)$ порошковой системы наночастиц NiFe_2O_4 с

выраженной структурой “ядро/оболочка” в рамках модели СА [27, 28] подтвердил сильное влияние ММВ на процессы СПМ блокировки магнитных моментов частиц. Параметры, характеризующие интенсивность ММВ и определяющие размер кластера частиц, в котором магнитные моменты частиц ведут себя коррелировано, имеют разумные значения. Дополнительным подтверждением адекватности проведенного анализа является то, что в достаточно большом внешнем поле (~ 10 кЭ) размер кластера становится близким размеру частиц. Также в рамках используемого подхода получено непротиворечивое значение константы магнитной анизотропии индивидуальной частицы размером $d \approx 4.5$ нм ($K_{\text{eff}} \approx (7.9 \pm 0.1) \cdot 10^5$ эрг/см³), что позволило определить вклад поверхностной магнитной анизотропии в энергию магнитной анизотропии частиц таких малых размеров и оценить значение константы поверхностной магнитной анизотропии ($K_S \approx 5.1 \cdot 10^{-2}$ эрг/см²). Наблюдаемое увеличение температуры СПМ блокировки в исследуемой системе, относительно значения температуры блокировки T_B^* для частиц без влияния ММВ, составило около 30 градусов (при значении $T_B \approx 40$ К). Эта величина, характеризующая влияние ММВ, значительно превышает величину оценки энергии магнитных диполь-дипольных взаимодействий в исследуемой системе. Возможным источником сильных магнитных взаимодействий могут быть слабые, но значимые обменные (или сверхобменные), либо косвенные взаимодействия между поверхностными спинами соседних частиц. Это согласуется с поведением температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости исследованного образца, которая демонстрирует особенность, свидетельствующую о проявлении коллективного поведения подсистемы поверхностных спинов.

Авторы благодарят С. В. Комогорцева за плодотворные дискуссии.

Финансирование работы. Исследование выполнено в рамках госзадания института физики им. Л. В. Киренского Федерального исследовательского центра Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, образец приготовлен в рамках госзадания Федерального исследовательского центра Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. H. A. Khan, M. K. Sakharkar, A. Nayak, U. Kishore, and A. Khan, *Nanobiomaterials* **2018**, 357 (2018).

2. L. M. Martínez-Prieto, J. Marbaix, J. M. Asensio, C. Cerezo-Navarrete, P.-F. Fazzini, K. Soulantica, B. Chaudret, and A. Corma, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 7076 (2020).
3. A. Ali, T. Shah, R. Ullah, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, Z. Tan, and Y. Rui, *Front. Chem.* **9**, 629054 (2021).
4. С. В. Столяр, О. А. Ли, Е. Д. Николаева, Н. М. Боев, А. М. Воротынов, Д. А. Великанов, Р. С. Исхаков, В. Ф. Пьянков, Ю. В. Князев, О. А. Баюков, А. О. Шохрина, М. С. Молокеев, А. Д. Васильев, *ФТТ* **65**, 1006 (2023).
5. С. В. Столяр, О. А. Ли, Е. Д. Николаева, А. М. Воротынов, Д. А. Великанов, Ю. В. Князев, О. А. Баюков, Р. С. Исхаков, В. Ф. Пьянков, М. Н. Волочаев, *ФММ* **124**, 182 (2023).
6. S. V. Stolyar, O. A. Li, A. M. Vorotynov, D. A. Velikanov, N. G. Maksimov, R. S. Iskhakov, V. P. Ladygina, and A. O. Shokhrina, *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **88**, 536 (2024).
7. S. V. Stolyar, E. D. Nikolaeva, O. A. Li, D. A. Velikanov, A. M. Vorotynov, V. F. Pyankov, V. P. Ladygina, A. L. Sukhachev, D. A. Balaev, and R. S. Iskhakov, *Inorganic Materials: Applied Research* **15**, 927 (2024).
8. J.-H. Lee, Y. Kim, and S.-K. Kim, *Sci. Rep.* **12**, 5232 (2022).
9. A. A. Krasikov, Y. V. Knyazev, D. A. Balaev, D. A. Velikanov, S. V. Stolyar, Y. L. Mikhlin, R. N. Yaroslavl'tsev, and R. S. Iskhakov, *Physica B: Condensed Matter* **660**, 414901 (2023).
10. K. Nadeem, M. Kamran, A. Javed, F. Zeb, S. S. Hussain, M. Mumtaz, H. Krenn, D. V. Szabo, U. Brossmann, and X. Mu, *Solid State Sciences* **83**, 43 (2018).
11. A. M. Pereira, C. Pereira, A. S. Silva, D. S. Schmool, C. Freire, J.-M. Grenèche, J. P. Araújo, *J. Appl. Phys.* **109**, 114319 (2011).
12. A. Aharoni, *J. Appl. Phys.* **61**, 3302 (1987).
13. F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderorth, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).
14. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, V. L. Kirillov, O. A. Bayukov, and O. N. Mart'yanov, *JETP Lett.* **108**, 527 (2018).
15. F. G. Silva, J. Depeyrot, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, I. S. Poperechny, R. Aquino, G. Ballon, J. Geshev, E. Dubois, and R. Perzynski, *Sci. Rep.* **11**, 5474 (2021).
16. D. A. Balaev, I. S. Poperechny, A. A. Krasikov, S. V. Semenov, S. I. Popkov, Y. V. Knyazev, V. L. Kirillov, S. S. Yakushkin, O. N. Martyanov, and Yu. L. Raikher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54**, 275003 (2021).
17. S. Mørup, D. E. Madsen, C. Fradsen, C. R. H. Bahl, and M. F. Hansen, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
18. K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussnig, R. Würschum, D. V. Szabó, and I. Letofsky-Papst, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1998 (2011).
19. A. M. Pereira, C. Pereira, A. S. Silva, D. S. Schmool, C. Freire, J.-M. Grenèche, J. P. Araújo, *J. Appl. Phys.* **109**, 114319 (2011).
20. M. Tadic, D. Nikolic, M. Panjan, and G. R. Blake, *J. Alloys Compd.* **647**, 1061 (2015).
21. V. Russier, *J. Magn. Magn. Mater.* **409**, 50 (2016).
22. L. L. Afremov, S. V. Anisimov, and I. G. Iliushin, *Chin. J. Phys.* **70**, 324 (2021).
23. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, Y. V. Knyazev, R. N. Yaroslavl'tsev, D. A. Velikanov, Y. L. Mikhlin, M. N. Volochaev, O. A. Bayukov, V. P. Ladygina, S. V. Stolyar, and R. S. Iskhakov, *Nano-Struct. Nano-Objects* **37**, 101089 (2024).
24. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, S. A. Skorobogatov, D. A. Velikanov, O. A. Bayukov, S. V. Stolyar, R. N. Yaroslavl'tsev, and R. S. Iskhakov, *Phys. Rev. B* **107**, 115413 (2023).
25. 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).
26. O. Petravic, *Superlattices and Microstructures* **47**, 569 (2010).
27. J. M. Vargas, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, M. Knobel, and D. Zanchet, *Phys. Rev. B* **72**, 184428 (2005).
28. M. Knobel, W. C. Nunes, H. Winnischofer, T. C. R. Rocha, L. M. Socolovsky, C. L. Mayorga, and D. Zanchet, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 743 (2007).
29. А. А. Красиков, Ю. В. Князев, Д. А. Балаев, С. В. Столяр, В. П. Ладыгина, А. Д. Балаев, Р. С. Исхаков, *ЖЭТФ* **164**, 1026 (2023).
30. F. Fabris, K.-H. Tu, C. A. Ross, and W. C. Nunes, *J. Appl. Phys.* **126**, 173905 (2019).
31. R. J. Tackett, A. W. Bhuiya, and C. E. Botez, *Nanotechnology* **20**, 445705 (2009).
32. S. Mitra, K. Mandal, and P. Anil Kumar, *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 254 (2006).
33. K. Lee, J. Jang, H. Nakano, S. Nakagawa, S. H. Paek, S. Bae, *Nanotechnology* **28**, 075710 (2017).
34. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, S. V. Stolyar, A. O. Shokhrina, D. A. Velikanov, A. I. Pankrats, A. M. Vorotynov, A. A. Krasikov, S. A. Skorobogatov, M. N. Volochaev, O. A. Bayukov, and R. S. Iskhakov, *arXiv:2408.16203*.
35. А. Д. Балаев, Ю. В. Бояршинов, М. М. Карпенко, Б. П. Хрусталеv, *ПТЭ* **3**, 167 (1985).
36. A. Millan, A. Urtizberea, N. J. O. Silva, F. Palacio, V. S. Amaral, E. Snoeck, and V. Serin, *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, L5 (2007).

37. A. A. Краси́ков, Д. А. Балаев, ЖЭТФ **163**, 115 (2023).
38. A. P. Safronov, I. V. Beketov, S. V. Komogortsev, G. V. Kurlyandskaya, A. I. Medvedev, D. V. Leiman, A. Larrañaga, S. M. Bhagat, AIP Adv. **3**, 052135 (2013).
39. D. Zákutná, D. Nižňanský, L. C. Barnsley, E. Babcock, Z. Salhi, A. Feoktystov, D. Honecker, and S. Disch, Phys. Rev. X **10**, 031019 (2020).
40. L. Wang, J. Li, M. Lu, H. Dong, J. Hua, S. Xu, and H. Li, J. Supercond. Nov. Magn. **28**, 191 (2015).
41. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, S. A. Skorobogatov, D. A. Velikanov, O. A. Bayukov, S. V. Stolyar, V. P. Ladygina, A. A. Krasikov, and R. S. Iskhakov, Phys. Met. Metallogr. **125**(4), 377 (2024).
42. M. P. Proenca, C. T. Sousa, A. M. Pereira, P. B. Tavares, J. Ventura, M. Vazquez, and J. P. Araujo, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 9561 (2011).
43. A. A. Krasikov, D. A. Balaev, A. D. Balaev, S. V. Stolyar, R. N. Yaroslavtsev, and R. S. Iskhakov, J. Magn. Magn. Mater. **592**, 171781 (2024).