

АНСАМБЛИ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИГИДРИТА С СИЛЬНЫМИ МАГНИТНЫМИ МЕЖЧАСТИЧНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ. ЗАБЛОКИРОВАННЫЕ И ЗАМОРОЖЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ, СХОДСТВА И РАЗЛИЧИЯ

Д. А. Балаев ^{a*}, А. А. Красилов ^a, Р. Н. Ярославцев ^{a,b}, С. А. Скоробогатов ^a,
Ю. В. Князев ^a, С. В. Столяр ^{a,b}, Р. С. Исаков ^{a,c}

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

^b Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^c Самаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова
140104, Самарканд, Узбекистан

Поступила в редакцию 7 мая 2026 г.,

после переработки 7 мая 2026 г.

Принята к публикации 2 июня 2026 г.

Изучены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ порошковой системы наночастиц ферригидрита со средним размером частиц 2.7 нм, характеризующиеся нестандартным ходом в области температур ниже температуры перехода в суперпарамагнитное состояние. Здесь температура начала необратимого поведения намагниченности T_{irr} (разделение кривых $M(T)$ для условий охлаждения во внешнем поле и в нулевом поле) оказывается меньшей, чем температура перехода в суперпарамагнитное состояние. Для образцов, демонстрирующих данный эффект, характерны сильные магнитные межчастичные взаимодействия, приводящие к дополнительно замороженному состоянию магнитных моментов частиц ниже стандартной температуры замораживания T_{SG} (при $T > T_{\text{SG}}$ устанавливается суперпарамагнитное состояние). Установлены диапазоны изменений внешнего магнитного поля и температуры (часть фазовой диаграммы), при которых $T_{\text{irr}} < T_{\text{SG}}$, и показано, что положение и ширина области на H – T -диаграмме, в которой наблюдается данный эффект, зависят от соотношения энергии магнитных межчастичных взаимодействий, зеемановской энергии магнитного момента частицы и тепловой энергии. В обсуждаемой области H – T -диаграммы реализуется такое состояние магнитных моментов частиц, в котором внешнее поле способно изменять направление магнитных моментов частиц без диссипации (без гистерезиса), но магнитные моменты остаются в частично замороженном состоянии. Такое состояние является атрибутом системы магнитных наночастиц с сильными магнитными межчастичными взаимодействиями. Действительно, для образца ферригидрита, в котором частицы с идентичными размерами пространственно разделены оболочками, указанный эффект не наблюдается, здесь температура T_{irr} всегда больше температуры перехода в суперпарамагнитное состояние.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, магнитные межчастичные взаимодействия, ферригидрит, суперспиновое стекло, суперпарамагнитная блокировка, замороженное состояние

DOI: 10.31857/S0044451026080033

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы уже используются в различных областях, таких как химическая промышленность, микроэлектроника, биомедицина,

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

экология [1–6] и т.п., и потенциал их приложений растет, что определяется рядом факторов, таких как малый размер индивидуальных частиц, их поведение как наномангнитов, а также присущие наноматериалам новые кооперативные свойства, т.е. свойства ансамблей наночастиц. Применение магнитных наночастиц с необходимостью требует понимания физических механизмов, определяющих набор их магнитных свойств. Последнее позволяет целенаправленно, а не на интуитивном уровне варьировать магнитные свойства наночастиц и наноматериалов, необходимые для конкретного применения. В связи с этим, несмотря на многочисленные исследования последних двух десятилетий и в настоящее время, выявление физических механизмов, обуславливающих поведение как индивидуальных магнитных наночастиц, так и наноматериалов, представляющих системы ансамблей магнитных наночастиц, продолжает оставаться актуальным.

Очевидно, что основные отличия свойств индивидуальных наночастиц от свойств их объемных аналогов — частиц субмикронных размеров — связаны с малым размером, большой долей поверхностных атомов и большим количеством ненасыщенных химических связей на поверхности частицы. Это так называемые размерные и поверхностные эффекты, которые становятся доминирующими при уменьшении размера частиц [7–16]. Однако важную роль в магнитных свойствах компактированных систем наночастиц играют и магнитные межчастичные взаимодействия (ММВ). Наличие ММВ влияет на результирующие магнитные свойства ансамбля магнитных наночастиц, которые могут, в том числе кардинально, отличаться от свойств индивидуальных частиц [17–39].

Проиллюстрируем сказанное выше примером. Магнитные моменты однодоменных частиц формируют два спиновых состояния, которые на шкале температур разделяются температурой T_B : суперпарамагнитное (СПМ) состояние при $T > T_B$ и заблокированное состояние при $T < T_B$. В СПМ-состоянии магнитный момент частицы μ_P произвольно изменяет свое направление за время τ благодаря тепловой энергии. Увеличение τ с понижением температуры определяется классическим выражением Нееля – Брауна:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\text{eff}} V}{kT}\right), \quad (1)$$

в котором τ_0 — время релаксации магнитного момента частицы (τ_0 обычно находится в пределах 10^{-9} – 10^{-13} с [40]), K_{eff} — эффективная констан-

та магнитной анизотропии, V — объем частицы, k — постоянная Больцмана. Вводя величину времени измерения экспериментальной методики τ_m , при $\tau = \tau_m$ из выражения (1) можно получить соотношение, определяющее температуру СПМ-блокировки:

$$T_B = \frac{K_{\text{eff}} V}{k \ln(\tau_m/\tau_0)}.$$

При $T = T_B$ магнитный момент μ_P блокируется в поле магнитной анизотропии частицы и пребывает преимущественно в одном пространственном направлении в течение характерного времени τ , которое превышает время используемой экспериментальной методики τ_m .

При наличии сильных ММВ в системе компактированных магнитных наночастиц зависимость $\tau(T)$, определяемая выражением (1), не выполняется (получаемые величины τ_0 оказываются меньше указанного нижнего предела 10^{-13} с). Увеличение τ с понижением температуры происходит быстрее, чем предсказывается выражением (1). Многочисленные исследования [22–34] систем магнитных наночастиц с сильными ММВ показали, что зависимость $\tau(T)$ может быть описана скейлинговым законом

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T}{T_{\text{SG}}} - 1 \right)^{-z\nu}. \quad (2)$$

Этот закон характерен для спин-стекольных материалов, в нем z , ν — критические индексы, T_{SG} — температура замораживания. Поэтому по аналогии со спиновыми стеклами состояние магнитных моментов частиц μ_P в системах с сильными ММВ часто называют состоянием суперспинового стекла (superspin glass, SSG) [22–34], здесь суперспин — это μ_P . Следовательно, при температуре T_{SG} происходит не СПМ-блокировка магнитных моментов частиц, а их замораживание.

СПМ-блокировка и замораживание — это принципиально различные физические механизмы. Интегральные магнитные свойства систем с заблокированными либо замороженными магнитными моментами на первый взгляд идентичны. При $T < T_{\text{SG}}$, как и при $T < T_B$, на температурных зависимостях намагниченности $M(T)$ проявляется влияние термомангнитной предыстории и присутствует магнитный гистерезис полевых зависимостей намагничивания. При $T > T_{\text{SG}}$ или при $T > T_B$, когда тепловая энергия превалирует над энергией ММВ или энергией магнитной анизотропии частицы, на кривых намагничивания магнитный гистерезис отсутствует и нет термомангнитной предыстории для зависимостей

$M(T)$, следовательно, можно говорить о реализации СПМ-состояния.

Однако есть и характерные различия в поведении интегральных магнитных свойств для заблокированного и замороженного состояний. Например, для замороженного состояния наблюдается так называемый «эффект памяти». В процессе охлаждения во внешнем поле образец выдерживается в течение определенного промежутка времени при некоторой температуре ($T < T_{SG}$), и этот «магнитный отжиг» проявляется при отогревании образца [29–32]. Также для замороженного состояния имеет место влияние скорости охлаждения во внешнем поле на величину намагниченности при $T < T_{SG}$ и на ход зависимости намагниченности от температуры при последующем нагревании образца [41].

В настоящей работе мы обращаем внимание на еще один эффект в терромагнитных свойствах суперспиновой системы, в которой происходит замораживание магнитных моментов μ_R . Как оказалось, в некоторой области температур ниже T_{SG} влияние магнитной предыстории на кривых $M(T)$ отсутствует, но магнитные моменты частиц еще не находятся в СПМ-состоянии. Ранее на такое нетипичное поведение намагниченности было указано в работах [42–44], однако должного объяснения к настоящему времени дано не было.

Объектом исследования настоящей работы является наноферригидрит. Этот гидроксид с номинальной химической формулой $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ существует только в наноразмерном виде. Магнитные моменты атомов железа в ферригидрите проявляют антиферромагнитное упорядочение, а температура Нееля составляет около 350 К [42]. Благодаря дефектам структуры, в результате которых наступает декомпенсация магнитных подрешеток, наночастицы ферригидрита обладают нескомпенсированным магнитным моментом, достигающим величины в несколько сотен магнетонов Бора [45–47].

С целью выяснения механизма, приводящего к обсуждаемому нетипичному влиянию терромагнитной предыстории, мы исследуем два репрезентативных образца наноферригидрита с одинаковыми размерами индивидуальных частиц. При этом в одном образце наночастицы находятся в непосредственном контакте и для него характерны сильные ММВ, а в другом образце ММВ значительно ослаблены благодаря пространственному разделению наночастиц оболочками.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Образцы, их характеристика

Методика получения образцов синтетического ферригидрита со средним размером частиц 2.7 нм и различной степенью покрытия частиц арабиногалактаном (АГ) была описана в работах [44, 48]. Результаты подробной характеристики различными методами приведены в работах [44, 47–49].

Приведенные ниже данные получены на тех же двух образцах, что и в работах [41, 50]: исходный ферригидрит, обозначенный FH-uncoated, и ферригидрит с массовой концентрацией АГ около 50 %, обозначенный FH-coated. Отметим, что распределения по размерам и величинам μ_R для этих образцов идентичны [47].

2.2. Измерения магнитных свойств

Измерения магнитных свойств проводились на оригинальном вибрационном магнитометре [51] и вибрационном магнитометре установки PPMS-9 (Quantum Design). Для получения температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ использовались режимы охлаждения в нулевом поле — ZFC-режим (zero field cooling) и во внешнем поле — FC-режим (field cooling) (от температуры, заведомо превышающей температуру T_B либо T_{SG}); соответствующие зависимости $M(T)$ обозначаются как $M(T)_{ZFC}$ и $M(T)_{FC}$. Для измерений в FC-режиме зависимость $M(T)_{FC}$ измерялась при нагревании образца. Температура необратимого поведения намагниченности T_{irr} определялась как температура, при которой зависимости $M(T)_{ZFC}$ и $M(T)_{FC}$ совпадают в пределах инструментальной погрешности измерения. Данные по намагниченности приведены в электромагнитных единицах (emu), приведенных к массе образца (без учета АГ).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 *a–d* приведены репрезентативные кривые $M(T)$ образца FH-coated, измеренные в режимах ZFC и FC в различных внешних полях (*a* — 150 Э, *b* — 500 Э, *c* — 2 кЭ, *d* — 5 кЭ). В условиях ZFC с ростом температуры наблюдается монотонное увеличение намагниченности до температуры T_{max} , при которой кривая $M(T)_{ZFC}$ демонстрирует четкий максимум. Зависимости $M(T)_{ZFC}$ и $M(T)_{FC}$ совпадают при температуре T_{irr} , которая несколько превышает T_{max} . С дальнейшим ростом темпе-

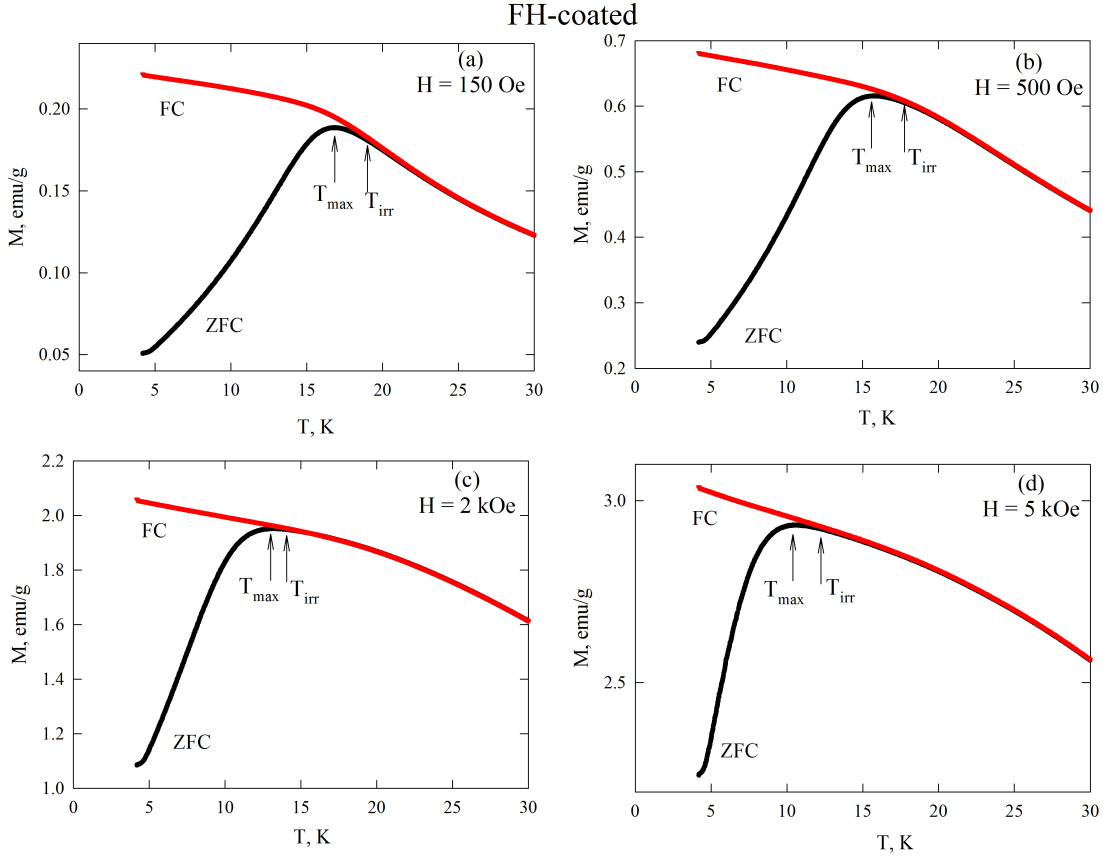


Рис. 1. Зависимости $M(T)$ образца FH-coated в условиях ZFC и FC в различных внешних полях. Указаны температура $T_{\max}$ максимума зависимостей $M(T)_{\text{ZFC}}$ и температура T_{irr} , при которой зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ и $M(T)_{\text{FC}}$ совпадают

ратуры намагниченность уменьшается, т. е. наблюдается СПМ-поведение. В поле $H = 150$ Э значение температуры $T_{\max}$ составляет ≈ 16.5 К (при $H = 50$ Э $T_{\max} \approx 18.3$ К). При увеличении внешнего поля значение $T_{\max}$ монотонно уменьшается. Возрастающий ход кривых $M(T)_{\text{FC}}$ с понижением температуры наблюдается для всех значений внешнего поля, и последнее характерно для систем магнитных частиц со слабыми ММВ. На основании сказанного выше и с учетом того, что в образце FH-coated ММВ ослаблены из-за покрытия частиц АГ [44, 48], температуру $T_{\max}$ можно считать температурой СПМ-блокировки T_B . Данные рис. 1 для образца FH-coated, в котором наночастицы ферригидрита пространственно разделены, будем считать реперными для последующего сравнения с зависимостями $M(T)$ для образца FH-uncoated.

На рис. 2 (см. также вставки на нем) приведены выборочные и репрезентативные для различных диапазонов магнитного поля зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ и $M(T)_{\text{FC}}$ для образца FH-uncoated. Визуально, из сравнения данных рис. 1 и рис. 2, можно выделить

несколько различий. Температура перехода в СПМ-состояние для образца FH-uncoated значительно возросла, значение $T_{\max}$ в малом поле ($H = 100$ Э) составляет ≈ 50 К (рис. 2 а). Во внешних полях до ~ 2 кЭ зависимости $M(T)_{\text{FC}}$ образца FH-uncoated в области температур ниже температуры $T_{\max}$ немонотонны, и только в поле ~ 3.5 кЭ и больших полях при уменьшении температуры имеет место рост зависимостей $M(T)_{\text{FC}}$. Указанные две особенности в поведении кривых $M(T)$ являются атрибутами влияния ММВ для систем магнитных наночастиц [25–35].

Но самой интригующей особенностью поведения кривых $M(T)$ для образца FH-uncoated можно считать то, что для кривых $M(T)$ в полях 1 и 2 кЭ температура T_{irr} меньше температуры $T_{\max}$ (рис. 2 с, d). Для этих зависимостей обращает на себя внимание и слабый ход кривых намагниченности $M(T)$ в температурной области ниже температуры $T_{\max}$. В поле $H = 400$ Э (рис. 2 b) хорошо видно изменение скорости возрастания зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ в окрестности 40 К, а также наличие участка с небольшим

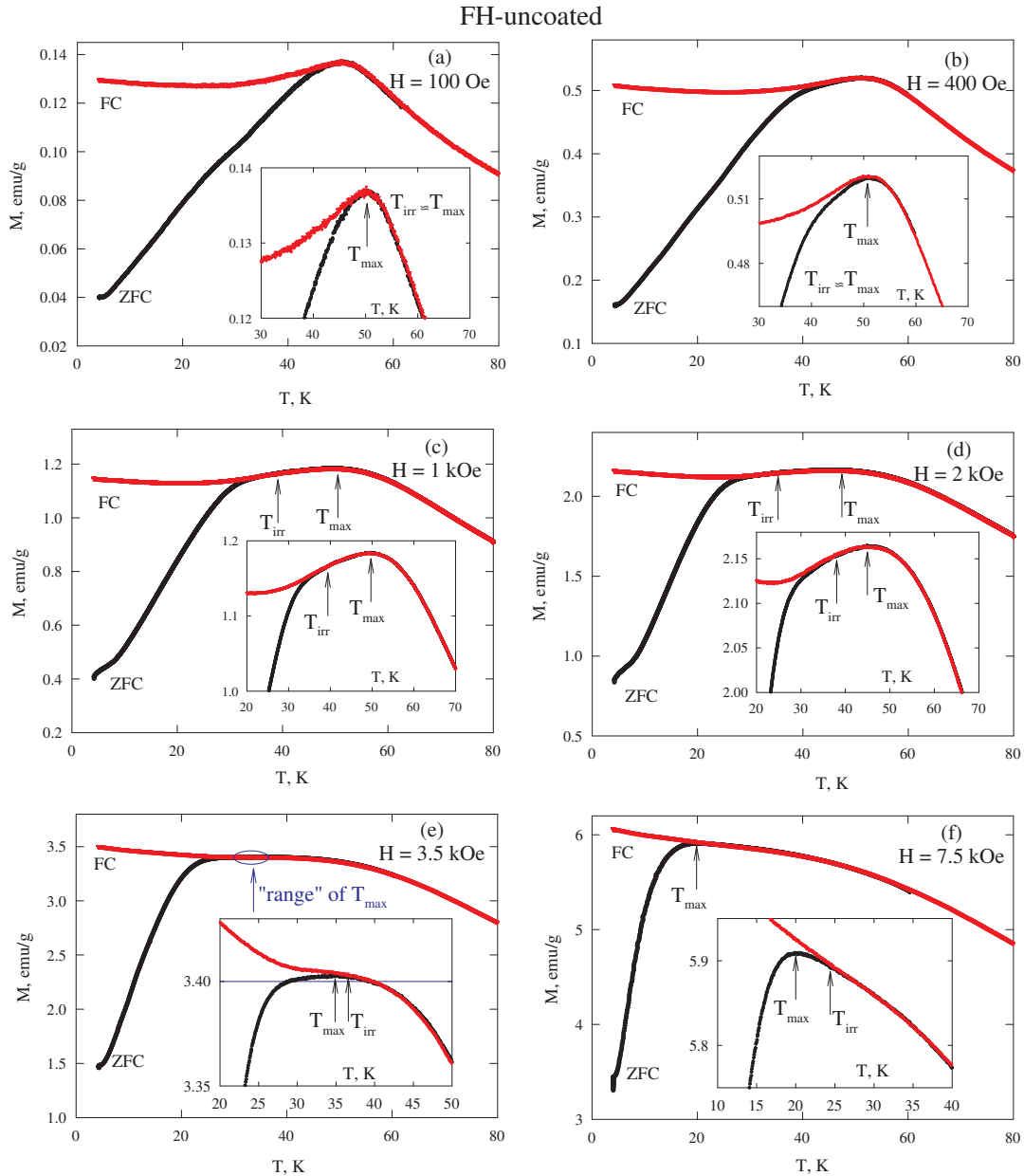


Рис. 2. Зависимости $M(T)$ образца FH-uncoated в условиях ZFC и FC в различных внешних полях. На вставках в увеличенном масштабе — поведение зависимостей $M(T)_{\text{ZFC}}$ и $M(T)_{\text{FC}}$ в окрестности температур T_{max} и T_{irr}

изменением намагниченности вблизи T_{max} . В поле $H = 3.5$ кЭ (рис. 2 e) значение T_{irr} уже превышает температуру T_{max} , но здесь уместно говорить о широком максимуме и некотором диапазоне температур, соответствующем максимуму зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$. В поле $H = 5$ кЭ (не показано) и больших полях ($H = 7$ кЭ, рис. 2 f) уже имеет место типичное поведение зависимостей $M(T)_{\text{ZFC}}$ и $M(T)_{\text{FC}}$: выраженный максимум зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ и выполнение неравенства $T_{\text{irr}} > T_{\text{max}}$. В небольших полях $T_{\text{irr}} \approx T_{\text{max}}$ (рис. 2 a, b).

Полученные значения температур T_{max} и T_{irr} для различных величин внешнего поля построены на H - T -диаграммах, представленных на рис. 3 a, b (для образца FH-coated и образца FH-uncoated соответственно). По оси ординат (внешнее поле H) на этом рисунке использована логарифмическая шкала. Для образца FH-coated (рис. 3 a), в котором ММВ ослаблены, можно говорить о реализации перехода из СПМ-состояния в заблокированное состояние, и, следовательно, температура T_{max} соответствует температуре СПМ-блокировки T_{B} . Величи-

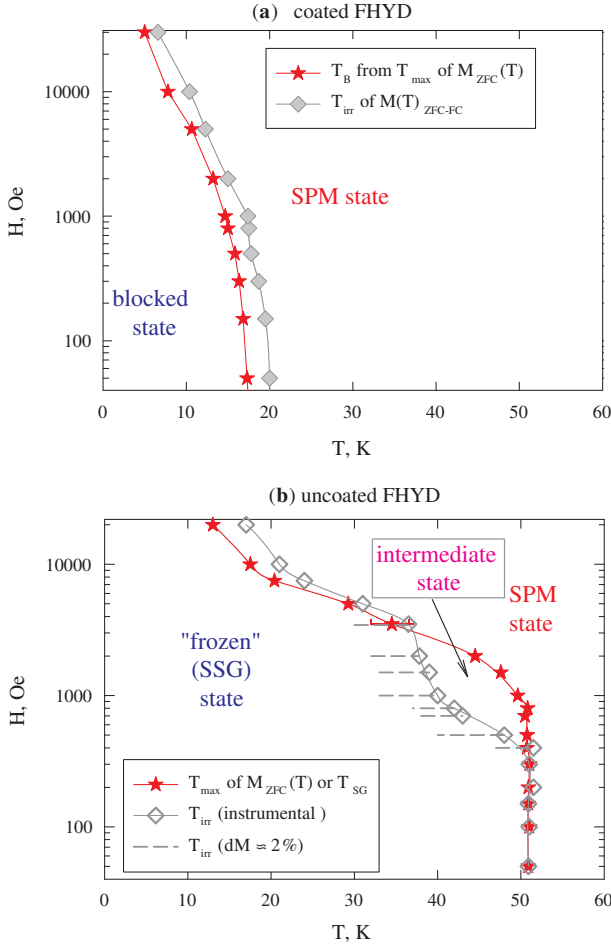


Рис. 3. Расположение температур $T_{\max}$ и T_{irr} на H - T -диаграмме для образцов FH-coated (a) и FH-uncoated (b).

Оси ординат — логарифмическая шкала

ны температуры СПМ-блокировки, как и величины температуры необратимого поведения намагниченности T_{irr} , монотонно уменьшаются при увеличении внешнего поля. При температуре T_{irr} происходит блокирование (разблокирование) магнитных моментов μ_R частиц наибольших размеров, что приводит к неравенству $T_{\text{irr}} > T_B$, которое для образца FH-coated выполняется для всего использованного диапазона внешнего поля.

Иная картина наблюдается для образца FH-uncoated (рис. 3 b). Указанная выше и видимая на рис. 2 особенность — неравенство температур, $T_{\text{irr}} < T_{\max}$, — наблюдается в диапазоне полей ~ 500 – 2000 Э. Кроме того, обращает на себя внимание независимость значений $T_{\max}$ от внешнего поля примерно до 800 Э.

Ясно, что различия в относительном расположении линий $T_{\max}$ и T_{irr} на H - T -диаграмме и в поведении $T_{\max}$ и T_{irr} от величины внешнего поля

для образцов FH-coated и FH-uncoated (как и возрастание температуры $T_{\max}$ образца FH-uncoated) обусловлено влиянием ММВ. Для выявления состояния системы магнитных моментов μ_R на H - T -диаграмме обратимся к ранее полученным результатам для образца FH-uncoated. Согласно результатам работы [49], зависимость (1) не выполняется для временного интервала $\tau \sim 10^{-10}$ – 10^1 с. Зависимость $\tau(T)$ хорошо описывается скейлинговым законом¹⁾ (2) при значениях критических индексов, характерных для спиновых стекол [49]. Следовательно, при $T < T_{\text{SG}}$ из-за сильных ММВ в системе магнитные моменты μ_R частиц в условиях методики статической намагниченности ($\tau_m \sim 1$ – 10 с) находятся в замороженном состоянии, и температура максимума зависимостей $M(T)_{\text{ZFC}}$ является температурой замораживания T_{SG} .

Для спиновых стекол оперируют понятием корреляционной длины. Ранее были дебаты о величине корреляционной длины при температуре T_{SG} : либо эта величина показывает расхождение [52, 53], либо этот параметр имеет определенную величину, значительно меньшую геометрических параметров образца [54]. К настоящему времени получены экспериментальные доказательства конечности корреляционной длины при $T < T_{\text{SG}}$ [55–57]. Тогда для системы наночастиц можно ожидать скоррелированное поведение магнитных моментов частиц, образующих некоторый кластер конечного размера. Последнее согласуется с моделью случайной анизотропии, предложенной в работах [38, 39] для систем взаимодействующих частиц, в которой выделяется обменно-коррелированная область. На основании анализа зависимостей $T_B(H)$ и $T_{\text{irr}}(H)$ в рамках модели [38, 39] были получены оценки размеров таких скоррелированных кластеров для различных систем наночастиц [35, 38, 39, 44, 58–60]. Для образца FH-uncoated размер этого кластера оказался близким к 10 нм (что эквивалентно примерно 60 частицам среднего размера) [44]. Замороженное состояние магнитных моментов в интервале температур ниже T_{SG} [49, 61] либо рассмотрение корреляционного кластера частиц в рамках модели случайной анизотропии [38, 39] как отдельные сценарии не противоречат друг другу, поскольку концепция обменного кластера частиц согласуется с капельной моделью, а развал такого кластера также происходит при температуре T_{SG} .

¹⁾ Выводы работы [49] сделаны для нулевого или малого, $H = 2$ Э, внешнего поля.

Развал обменного кластера определяется величиной внешнего поля [38, 39], а точнее, соотношением зеемановской энергии $\mu_R H$, энергии ММВ $E_{\text{ГР}}$ и тепловой энергии kT . В свою очередь, магнитные моменты μ_R внутри кластера стремятся принять антиколлинеарные направления, чтобы в максимальной степени замкнуть магнитный поток [41]. Видимый на рис. 3 *b* экспериментальный факт — постоянство температуры T_{SG} в диапазоне поля от нуля до ~ 1 кЭ — свидетельствует о том, что это поле (1 кЭ) при достаточно высокой температуре (45–50 К) является некоторым пороговым полем для развала самых сильных по энергии кластеров с такой антиферромагнитно-подобной структурой [41]. Ранее, из анализа кривых намагничивания образца FH-uncoated в полях до 250 кЭ было рассчитано среднее значение магнитного момента частицы $\langle \mu_R \rangle \approx 150 \mu_B$ [47]. При таком значении μ_R в поле $H = 1$ кЭ величина $\mu_R H$ составляет около 15 К. И, как оказывается, этой энергии достаточно для развала кластера при высоких температурах. С дальнейшим увеличением внешнего поля и, соответственно, зеемановской энергии температура T_{SG} уменьшается монотонно.

Как следует из эксперимента, начиная с величины внешнего поля 500 Э, обратимое поведение намагниченности начинается раньше по температуре, чем переход в СПМ-состояние. В диапазоне полей 800–2000 Э, когда величина $\mu_R H$ составляет ~ 10 –30 К, разница в температурах T_{SG} и $T_{\text{ГР}}$ достигает 7–9 К (рис. 3 *b*). И одновременно с отсутствием влияния термомагнитной предыстории (и отсутствием магнитного гистерезиса) имеет место слабая зависимость намагниченности от температуры на участке широкого максимума зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ (рис. 2 *c, d*).

Сказанное выше позволяет предложить следующее качественное объяснение названной выше интригующей особенности поведения зависимостей $M(T)$ для образца FH-uncoated. Для внешних полей 0.5–3 кЭ в диапазоне температур $T_{\text{ГР}} - T_{\text{SG}}$ зеемановской энергии ($\mu_R H \sim 8$ –45 К соответственно) становится достаточно, чтобы подворачивать магнитные моменты частиц преимущественно вдоль направления внешнего поля и частично разваливать кластеры, тогда как магнитные взаимодействия еще преобладают над тепловой энергией. Последнее мешает магнитным моментам переворачиваться под действием тепловых флуктуаций. Таким образом, в области на H – T -диаграмме, в которой $T_{\text{ГР}} < T_{\text{SG}}$, имеет место состояние суперспинов μ_R ,

промежуточное между замороженным состоянием и СПМ-состоянием.

Значения $T_{\text{ГР}}$ были определены исходя из экспериментальной погрешности намагниченности. Если, например, использовать критерий для температуры $T_{\text{ГР}}$ $\delta M \approx 2\%$ (где $\delta M = (M(T)_{\text{FC}} - M(T)_{\text{ZFC}})/M(T)_{\text{ZFC}}$), то указанная температурная область будет шире, поскольку в окрестности $T_{\text{ГР}}$ (при $T_{\text{ГР}} < T_{\text{SG}}$) намагниченность слабо зависит от температуры. Это проиллюстрировано на рис. 3 *b* с целью демонстрации того, что граница этого промежуточного состояния определена нестрого из-за влияния распределения по размерам кластеров, частиц, их магнитных моментов и т.п. С другой стороны, распределение частиц по размерам для образца FH-uncoated достаточно узкое, наибольший размер не превышает 3.3 нм [44, 48, 49], и, возможно, это является еще одним фактором, определяющим существование обсуждаемой области на H – T -диаграмме. Однако для образца FH-coated распределение по размерам такое же, что свидетельствует о том, что основной причиной появления области на H – T -диаграмме, в которой диссипация отсутствует, являются сильные ММВ, приводящие к замороженному состоянию магнитных моментов частиц.

Широкий (платообразный) максимум зависимостей $M(T)_{\text{ZFC}}$, близкие значения $T_{\text{ГР}}$ и $T_{\text{В}}$ ($T_{\text{ГР}} \lesssim T_{\text{В}}$), наблюдались для порошковых систем феррита никеля (средний размер ~ 4.5 нм) [58, 62] и акаганеита (β -FeOОН) (средний размер ~ 3.3 нм) [63]. Для обеих систем характерны сильные ММВ и замороженное состояние магнитных моментов частиц. Это указывает на общность данного поведения для различных систем наночастиц. Для систем наноферригидрита было установлено, что ММВ осуществляются за счет прямых или косвенных обменных взаимодействий поверхностных магнитоактивных атомов соседствующих частиц [44, 47, 58], поэтому имеет смысл говорить об общей поверхности для кластера, содержащего некоторое количество частиц [50]. Вопрос о том, может ли наблюдаться промежуточное (между состояниями SSG и СПМ) состояние для систем, в которых ММВ определяются только диполь-дипольными взаимодействиями, требует отдельных исследований.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе подробно исследованы температурные зависимости намагниченности в различных внеш-

них полях в режимах ZFC и FC для двух репрезентативных образцов наночастиц ферригидрита со слабыми и сильными ММВ. В области высоких температур магнитные моменты частиц находятся в СПМ-состоянии. Для образца со слабыми ММВ при температуре $T_B \approx 18$ К (в малом поле) происходит СПМ-блокировка магнитных моментов частиц и температура необратимого поведения намагниченности всегда несколько превышает T_B . Для образца с сильными ММВ при характерной температуре $T_{SG} \approx 50$ К (в малом поле) происходит замораживание магнитных моментов частиц. Однако для определенного диапазона внешних полей температура необратимого поведения намагниченности оказывается меньше температуры T_{SG} . Следовательно, замороженное состояние системы магнитных моментов частиц характеризуется наличием области на H - T -диаграмме, в которой внешнее поле может изменять направление магнитных моментов частиц без диссипации, но переход в СПМ-состояние (свободное изменение направления магнитных моментов) еще не происходит. Расположение на H - T -диаграмме указанной области зависит от соотношения энергии ММВ, зеемановской энергии и тепловой энергии. Подобное поведение может проявляться и на других системах наночастиц с сильными ММВ.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках госзадания Института физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук. Образцы приготовлены в рамках госзадания Красноярского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Вклад авторов равноценен.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Khan, M. K. Sakharkar, A. Nayak et al., *Nanobiomaterials*, 357 (2018).
2. M. Amiri, M. Salavati-Niasari, and A. Akbari, *Adv. Colloid Interface Sci.* **265**, 29 (2019).
3. X. Batlle, C. Moya, M. Escoda-Torroella et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **543**, 168594 (2022).
4. A. Ali, T. Shah, R. Ullah et al., *Front. Chem.* **9**, 629054 (2021).
5. S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto et al., *Sci. Rep.* **5**, 14414 (2015).
6. A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada et al., *Nat. Commun.* **3**, 1035 (2012).
7. M. Tadic, D. Nikolić, M. Panjan et al., *J. Alloys Compd.* **647**, 1061 (2015).
8. H. M. Lu and X. K. Meng, *J. Phys. Chem. C* **114**, 21291 (2010).
9. J. Mohapatra, M. Xing, J. Elkins et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 504004 (2020).
10. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy et al., *JETP Lett.* **121**, 800 (2025) [Ю. В. Князев, Д. А. Балаев, А. А. Дубровский и др., *Письма в ЖЭТФ* **121**, 839 (2025)].
11. D. A. Balaev, S. V. Semenov, A. A. Dubrovskiy et al., *J. Supercond. Nov. Magn.* **38**, 184 (2025).
12. R. H. Kodama and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999).
13. A. Aharoni, *J. Appl. Phys.* **61**, 3302 (1987).
14. F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderorth, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).
15. A. Omelyanchik, M. Salvador, F. D'Orazio et al., *Nanomaterials* **10**, 1288 (2020).
16. A. Omelyanchik, M. Salvador, F. D'Orazio et al., *Nanomaterials* **10**, 1288 (2020).
17. J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari et al., *Phys. Rev. B* **53**, 14291 (1996).
18. F. Bødker, M. F. Hansen, C. Bender Koch et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 32 (2000).
19. V. Russier, *J. Magn. Magn. Mater.* **409**, 50 (2016).
20. S. V. Komogortsev, R. S. Iskhakov, and V. A. Fel'k, *J. Exp. Theor. Phys.* **128**, 754 (2019) [С. В. Комогорцев, Р. С. Исхаков, В. А. Фельк, *ЖЭТФ* **155**, 886 (2019)].
21. S. V. Komogortsev, V. A. Fel'k, and O. A. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **473**, 410 (2019).
22. M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2836 (2008).
23. S. Mørup, M. F. Hansen, and C. Frandsen, *Beilstein J. Nanotechnol.* **1**, 182 (2010).
24. J. L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 23 (1999).
25. K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussnig et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1998 (2011).
26. C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154 (1997).

27. C. A. M. Vieira, R. Cabreira Gomes, F. G. Silva et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 175802 (2019).
28. M. Suzuki, S. I. Fullem, I. S. Suzuki et al., *Phys. Rev. B* **79**, 024418 (2009).
29. S. Chandra, H. Khurshid, W. Li et al., *Phys. Rev. B* **86**, 014426 (2012).
30. D. Fiorani and D. Peddis, *J. Phys.: Conf. Ser.* **521**, 012006 (2014).
31. M. Perovic, M. Boskovic, V. Kusigerski et al., *J. Alloys Compd.* **855**, 157523 (2021).
32. M. Orendáč, S. Lupínková, A. Doroshenko et al., *Phys. Rev. B* **108**, 104423 (2023).
33. S. H. Masunaga, R. F. Jardim, P. F. P. Fichtner et al., *Phys. Rev. B* **80**, 184428 (2009).
34. J. A. Ramos-Guivar, A. C. Krohling, E. O. Lopez et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **485**, 142 (2019).
35. F. Fabris, Kun-Hua Tu, C. A. Ross et al., *J. Appl. Phys.* **126**, 173905 (2019).
36. J. M. Vargas, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky et al., *Phys. Rev. B* **72**, 184428 (2005).
37. E. L. Duarte, R. Itri, E. Lima Jr. et al., *Nanotechnology* **17**, 5549 (2006).
38. W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, J. C. Denardin et al., *Phys. Rev. B* **72**, 212413 (2005).
39. M. Knobel, W. C. Nunes, H. Winnischofer et al., *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 743 (2007).
40. S. Mørup, D. E. Madsen, C. Fradsen et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
41. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, S. V. Stolyar et al., *Phys. Solid State* **66**, 1829 (2024) [Д. А. Балаев, А. А. Красиков, С. В. Столяр и др., *ФТТ* **66**, 1912 (2024)].
42. M. Seehra, V. S. Babu, A. Manivannan et al., *Phys. Rev. B* **61**, 3513 (2000).
43. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, S. V. Stolyar et al., *Phys. Solid State* **58**, 1782 (2016) [Д. А. Балаев, А. А. Красиков, С. В. Столяр и др., *ФТТ* **58**, 1724 (2016)].
44. A. A. Krasikov, Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev et al., *Physica B* **660**, 414301 (2023).
45. N. J. O. Silva, V. S. Amaral, and L. D. Carlos, *Phys. Rev. B* **71**, 184408 (2005).
46. A. A. Krasikov and D. A. Balaev, *J. Exp. Theor. Phys.* **136**, 97 (2023) [А. А. Красиков, Д. А. Балаев, *ЖЭТФ* **163**, 115 (2023)].
47. A. A. Krasikov, D. A. Balaev, A. D. Balaev et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **592**, 171781 (2024).
48. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, R. N. Yaroslavtsev et al., *Adv. Nano Res.* **12**, 605 (2022).
49. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, S. A. Skorobogatov et al., *Phys. Rev. B* **107**, 115413 (2023).
50. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, S. A. Skorobogatov et al., *JETP Lett.* **122**, 48 (2025) [Д. А. Балаев, А. А. Красиков, С. А. Скоробогатов и др., *Письма в ЖЭТФ* **122**, 53 (2025)].
51. A. D. Balaev, Yu. V. Boyarshinov, M. M. Karpenko et al., *Instrum. Exp. Tech.* **26** (1985) [А. Д. Балаев, Ю. В. Бояршинов, М. М. Карпенко и др., *ПТЭ* №3, 167 (1985)].
52. L. P. Lévy, *Phys. Rev. B* **38**, 4963 (1988).
53. D. S. Fisher and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **38**, 386 (1988).
54. K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
55. Q. Zhai, V. Martin-Mayor, D. L. Schlágel et al., *Phys. Rev. B* **100**, 094202 (2019).
56. J. A. Mydosh, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 052501 (2015).
57. E. D. Dahlberg, I. González-Adalid Pemartín, E. Marinari et al., *Rev. Mod. Phys.* **97**, 045005 (2025).
58. A. A. Krasikov, Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev et al., *J. Exp. Theor. Phys.* **137**, 903 (2023) [А. А. Красиков, Ю. В. Князев, Д. А. Балаев и др., *ЖЭТФ* **164**, 1026 (2023)].
59. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, Yu. V. Knyazev et al., *JETP Lett.* **120**, 785 (2024) [Д. А. Балаев, А. А. Красиков, Ю. В. Князев и др., *Письма в ЖЭТФ* **120**, 785 (2024)].
60. G. Muscas, G. Concas, S. Laureti et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 28634 (2018).
61. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, S. V. Stolyar et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **651**, 174149 (2026).
62. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, S. V. Stolyar et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **613**, 172675 (2025).
63. C. Luna, M. Ilyn, V. Vega et al., *J. Phys. Chem. C* **118**, 21128 (2014).

Ensembles of Ferrihydrite Nanoparticles with Strong Magnetic Interparticle Interactions. Blocked and Frozen States, Similarities and Differences

D. A. Balaev^{a,}, A. A. Krasikov^a, R. N. Yaroslavtsev^{a,b}, S. A. Skorobogatov^a, Yu. V. Knyazev^a, S. V. Stolyar^{a,b}, R. S. Iskhakov^{a,c}*

^a Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
660036, Krasnoyarsk, Russia

^b Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
660036, Krasnoyarsk, Russia

^c Samarkand State University named after Sh. Rashidov
140104, Samarkand, Uzbekistan

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

Received May 07, 2026

Revised May 07, 2026

Accepted June 02, 2026

Abstract

The temperature dependences of the magnetization $M(T)$ of a powder system of ferrihydrite nanoparticles with mean particle size 2.7 nm are studied; these dependences exhibit a non-standard behavior in the temperature range below the transition temperature to the superparamagnetic state. Here the onset temperature of the irreversible magnetization behavior T_{irr} (the splitting of the $M(T)$ curves for field-cooled and zero-field-cooled conditions) turns out to be lower than the transition temperature to the superparamagnetic state. The samples that exhibit this effect are characterized by strong magnetic interparticle interactions, which lead to an additionally frozen state of the particle magnetic moments below the standard freezing temperature T_{SG} (at $T > T_{\text{SG}}$ the superparamagnetic state sets in). The ranges of the external magnetic field and temperature (a part of the phase diagram) in which $T_{\text{irr}} < T_{\text{SG}}$ are established, and it is shown that the position and width of the region on the H - T diagram where this effect is observed depend on the ratio of the energy of the magnetic interparticle interactions, the Zeeman energy of the particle magnetic moment, and the thermal energy. In the discussed region of the H - T diagram, a state of the particle magnetic moments is realized in which the external field is able to change the direction of the particle magnetic moments without dissipation (without hysteresis), but the magnetic moments remain in a partially frozen state. Such a state is an attribute of a system of magnetic nanoparticles with strong magnetic interparticle interactions. Indeed, for the ferrihydrite sample in which particles of identical sizes are spatially separated by shells, this effect is not observed; here the temperature T_{irr} is always higher than the transition temperature to the superparamagnetic state.

Keywords: magnetic nanoparticles, magnetic interparticle interactions, ferrihydrite, superspin glass, superparamagnetic blocking, frozen state

Funding. The study was carried out within the framework of the state assignment of the Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The samples were prepared within the framework of the state assignment of the Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. The contributions of the authors are equal.