ЖЭТФ/JETP, 2027, том 171, вып. 1, стр. 70–85 © 2027

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В НАНОЧАСТИЦАХ ε-Fe_2O_3. ПРОЯВЛЕНИЕ СУПЕРПАРАМАГНИТНОЙ БЛОКИРОВКИ МАЛЫХ (ДО 7 нм) ЧАСТИЦ

Д. А. Балаев [a*], ***А. И. Панкрац*** [a], ***А. А. Дубровский*** [a], ***С. В. Семенов*** [a], ***Ю. В. Князев*** [a], ***В. Л. Кириллов*** [b], ***О. Н. Мартьянов*** [b]

[a] *Институт физики им. Л. В. Киренского Красноярского научного центра 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 30 июля 2026 г.,
после переработки 26 октября 2026 г.
Принята к публикации 26 октября 2026 г.

Методом электронного магнитного резонанса в частотном интервале 26–55 ГГц исследованы системы наночастиц полиморфной модификации оксида железа ε-Fe_2O_3. Установлено, что частотно-полевая зависимость $\nu(H_r)$ в области температур $T \gtrsim 100$ K имеет бесщелевой характер: $\nu = \gamma H_{r0}$, где $\gamma = 2.8$ ГГц/кЭ — гиромагнитное отношение, H_{r0} — резонансное поле. При $T \lesssim 100$ K обнаружена щель в спектре ферромагнитного резонанса и зависимость $\nu(H_r)$ имеет следующий вид: $\nu(H_r) = \gamma(\langle H_A \rangle + H_r)$, где $\langle H_A \rangle$ — усредненное поле анизотропии. Температурная зависимость $\langle H_A \rangle$ приближенно описывается выражением $\langle H_A(T) \rangle = \langle H_A(T=0) \rangle (1 - T/T^*)$, где $\langle H_A(T=0) \rangle$ варьируется примерно от 2.2 до 4 кЭ, а значение T^* зависит от частоты сверхвысокочастотного излучения. Анализ полученных данных совместно с привлечением результатов измерений статической намагниченности и ac-восприимчивости показал, что наблюдаемое исчезновение щели при температуре $T = T^*$ связано с процессами перехода в суперпарамагнитное состояние (при повышении температуры) магнитных моментов частиц малых (до 7 нм) размеров. Частицы большего размера в условиях магнитного резонанса не испытывают перехода в суперпарамагнитное состояние вплоть до комнатной температуры из-за того, что в температурном интервале магнитного перехода (80–150 K) происходит значительное увеличение константы магнитной анизотропии. Сильная магнитная анизотропия крупных (более 7 нм) наночастиц, по-видимому, приводит также к сильному уширению резонансного спектра в заблокированном состоянии и смещению его в область высоких частот, из-за чего резонансное поглощение в таких частицах не наблюдается вплоть до комнатной температуры.

Ключевые слова: наночастицы ε-Fe_2O_3, магнитный резонанс, суперпарамагнитная блокировка

DOI: 10.31857/S0044451027010066

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид железа полиморфной модификации ε-Fe_2O_3, впервые охарактеризованной в 1998 г. [1], существует только в наноразмерном виде. Интерес к этому материалу, проявляемый последнюю четверть века [2–30], вызван как фундаментальными вопросами, так и возможностью практических применений. К настоящему времени установлено, что в температурном диапазоне 150–500 K в ε-Fe_2O_3 реализуется коллинеарная ферримагнитная структура [3, 4, 6]. При комнатной температуре наночастицы ε-Fe_2O_3 размером около 20 нм демонстрируют рекордное для оксидных частиц значение коэрцитивной силы H_C, достигающее 20 кЭ [2, 3, 8, 22]. Большая величина H_C обуславливает высокую частоту естественного ферримагнитного резонанса (ФМР) и возможность поглощения СВЧ-излучения

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

в миллиметровом диапазоне волн [8–12, 25]. Кроме того, ε-Fe_2O_3 имеет орторомбическую нецентросимметричную структуру с пространственной группой $Pna2_1$ [6], которая предполагает сегнетоэлектрические свойства; наличие спонтанной поляризации (петли сегнетоэлектрического гистерезиса) наблюдалось в ε-Fe_2O_3 в виде тонких пленок [26].

Перечисленные выше характеристики оксида ε-Fe_2O_3 определяют его перспективность для практических приложений. Также к настоящему времени остается нерешенным ряд фундаментальных вопросов. К ним можно отнести причины магнитного перехода в ε-Fe_2O_3, происходящего в достаточно обширном интервале 80–150 K, после которого (при понижении температуры до $\simeq 80$–100 K) магнитная структура в ε-Fe_2O_3 изменяется [3, 4, 6, 19], а величина коэрцитивной силы уменьшается практически на порядок (по сравнению с H_C при 200 K) [2, 3]. Также интересным является магнитное состояние частиц малых размеров — до 6–7 нм. Исследования статической намагниченности и магнитной *ac*-восприимчивости показывают, что магнитные моменты частиц таких размеров испытывают суперпарамагнитную (СПМ) блокировку в области низких температур. Из анализа поведения намагниченности, магнитной восприимчивости и ядерного рассеяния вперед следует, что магнитный переход в интервале 80–150 K в таких частицах не происходит [20, 28, 30].

Электронный спиновый магнитный резонанс является одним из важных экспериментальных методов исследования магнитного состояния, позволяющий получать дополнительную информацию о параметрах состояния. Применительно к магнитным наночастицам преимущество этого метода заключается в достаточно малом характерном времени экспериментального наблюдения, которое обратно пропорционально частоте СВЧ-излучения ν. Это в совокупности с другими методиками с бóльшим характерным временем измерения (магнитная *ac*-восприимчивость, статическая намагниченность, эффект Мессбауэра) может дать более полную картину СПМ-блокировки магнитных моментов частиц.

Исследование частотно-полевых зависимостей $\nu(H)$ резонанса (при постоянной температуре) позволяет определить наличие щели в спектре ФМР, пропорциональной величине магнитной анизотропии [31]. Для ε-Fe_2O_3 к настоящему времени в литературе есть только одно сообщение [32], в котором говорится, что при температурах выше 100 K зависимость $\nu(H)$ для ε-Fe_2O_3 является линейной и при $H \to 0$ резонансная частота ν экстраполируется к нулю. Целью данной работы является установление механизма, отвечающего за поведение спектров ферромагнитного резонанса и вид частотно-полевых зависимостей ФМР систем на основе наночастиц оксида железа ε-Fe_2O_3 различного размера в широком температурном интервале, включающем заблокированные и суперпарамагнитные состояния магнитных моментов частиц.

2. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1. Образцы и их характеризация

Исследования магнитного резонанса проведены на образцах двух систем, содержащих наночастицы ε-Fe_2O_3, обозначенных далее как ε-FR и 20FX. Система 20FX представляет собой композитный материал, в котором наночастицы ε-Fe_2O_3 внедрены в ксерогель SiO_2 [28], а концентрация ε-Fe_2O_3 составляет 20 вес. %. Система ε-FR представляет собой порошок наночастиц ε-Fe_2O_3, извлеченный из исходного материала 20FX путем растворения матрицы SiO_2 и последующей магнитной декантации [33, 34]. Для анализа магниторезонансных данных привлечены результаты измерений динамических (*ac*-восприимчивость) и статических магнитных свойств образцов другой системы, обозначенной как 5FX. Система 5FX аналогична 20FX, но содержание ε-Fe_2O_3 в ксерогеле SiO_2 составляет 5 вес. %.

Дифрактограммы для всех систем содержат только пики, относящиеся к структуре ε-Fe_2O_3 [28, 32, 34]. Результаты обработки ^{57}Fe мессбауэровских спектров показывают, что сверхтонкие параметры спектров для всех трех систем полностью соответствуют таковым для ε-Fe_2O_3 [28, 32, 34]. Таким образом, системы ε-FR, 20FX и 5FX не содержат других полиморфных модификаций оксида железа, кроме ε-Fe_2O_3.

Характеризация наночастиц ε-Fe_2O_3 в образцах ε-FR, 20FX и 5FX методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) была проведена в работах [28, 32, 34]. Рисунок 1 иллюстрирует гистограммы вероятности распределения частиц ε-Fe_2O_3 по размерам для этих образцов. Значения среднего размера $\langle d \rangle$ частиц указаны на рисунке. При получении образцов наночастиц ε-Fe_2O_3 в матрице ксерогеля SiO_2 [28] средний размер частиц возрастает при увеличении концентрации оксида железа, что видно из сравнения ги-

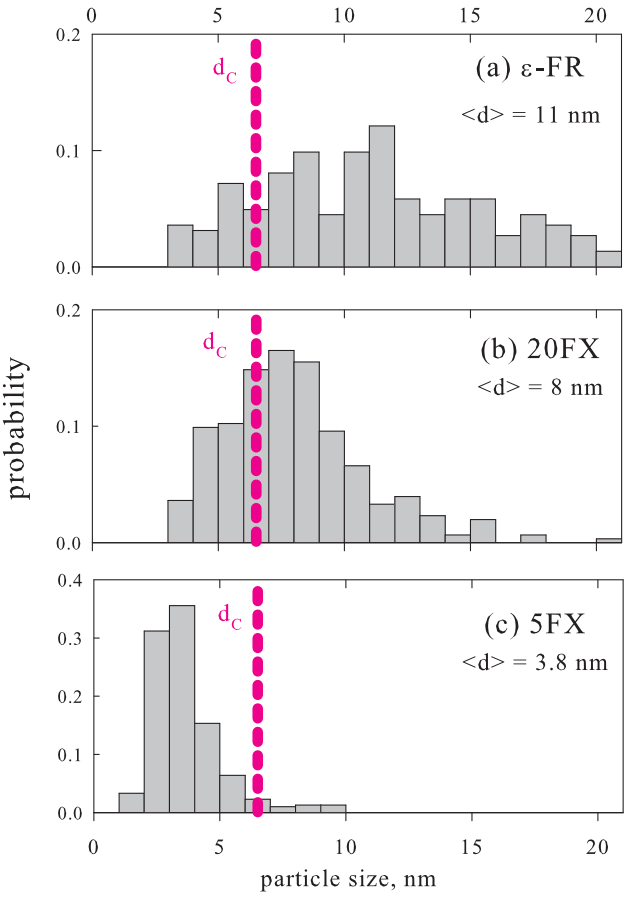

Рис. 1. Гистограммы распределения наночастиц ε-Fe_2O_3 по размерам по данным ПЭМ ВР для образцов ε-FR (a), 20FX (b) и 5FX (c) с указанными значениями средних размеров $\langle d \rangle$ частиц

стограмм на рис. 1 *b*, *c*. После процедуры отмывания частиц от матрицы-носителя SiO_2 доля частиц размерами менее 10 нм в образце ε-FR уменьшается по сравнению с исходным образцом 20FX [32, 34]. Поэтому для образца ε-FR средний размер несколько больше, чем для 20FX, и формы гистограмм для этих двух образцов близки друг другу для размеров более 10 нм, см. рис. 1 *a*, *b*.

2.2. Экспериментальные методики

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ измерены на магнитометре установки Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS-9). Использовались два стандартных режима термомагнитной предыстории: после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и после охлаждения в поле (FC).

Исследования спектров ФМР в частотном диапазоне 26–55 ГГц и температурном интервале от 4.2 K проведены на оригинальной установке [35], позволяющей получать спектры поглощения при развертке импульсного магнитного поля с длительностью импульса 12 мс. Для системы ε-FR резонансные измерения проводились как на механически фиксированном порошке, так и на образце, спрессованном в форме диска. Фрагмент диска размером примерно 3×5 мм^2 или порошок в капсуле из лавсановой пленки располагались на закорачивающем поршне волновода с поперечным сечением 7.2×3.4 мм^2 в пучности магнитного СВЧ-поля, при этом плоскость спрессованного образца и магнитное СВЧ-поле были перпендикулярны магнитному полю импульсного соленоида. Резонансные свойства образцов в виде механически фиксированного порошка в капсуле и в виде диска не имели принципиальных различий. Некоторое различие интенсивности сигнала поглощения было обусловлено различием масс образцов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Магнитный резонанс

На рис. 2 *a* приведены типичные спектры магнитного резонанса образца ε-FR, записанные на частоте 52.83 ГГц при различных температурах (для образца в виде фрагмента диска). Резонансное поле[1)] H_r имеет тенденцию уменьшаться с понижением температуры. На рис. 2 *b* приведены частотно-полевые зависимости ФМР для образцов в виде порошка и фрагмента диска при $T = 4.2$ K и 77 K. При всех исследованных температурах зависимости $\nu(H)$ являются линейными

$$\nu/\gamma = \langle H_A \rangle + H, \qquad (1)$$

где $\gamma = 2.8$ ГГц/кЭ — гиромагнитное отношение, $\langle H_A \rangle$ — усредненное поле анизотропии, зависящее от температуры, H — магнитное поле. Поле анизотропии определяет начальное расщепление спектра $\nu_c = \gamma\langle H_A \rangle$ при $H_r \to 0$.

Температурная зависимость резонансного поля H_r для частоты 52.83 ГГц образца ε-FR приведена на рис. 3 *a*. Видно, что в области температур ниже ≈ 100 K резонансное поле увеличивается с ростом

[1)] Под термином «резонансное поле» H_r мы будем иметь в виду поле максимума резонансного поглощения спектра, включающего поглощение от всего ансамбля наночастиц, в котором соотношение заблокированных и СПМ-частиц зависит от температуры и магнитного поля. Более подробные рассуждения на эту тему будут приведены в разд. 4.

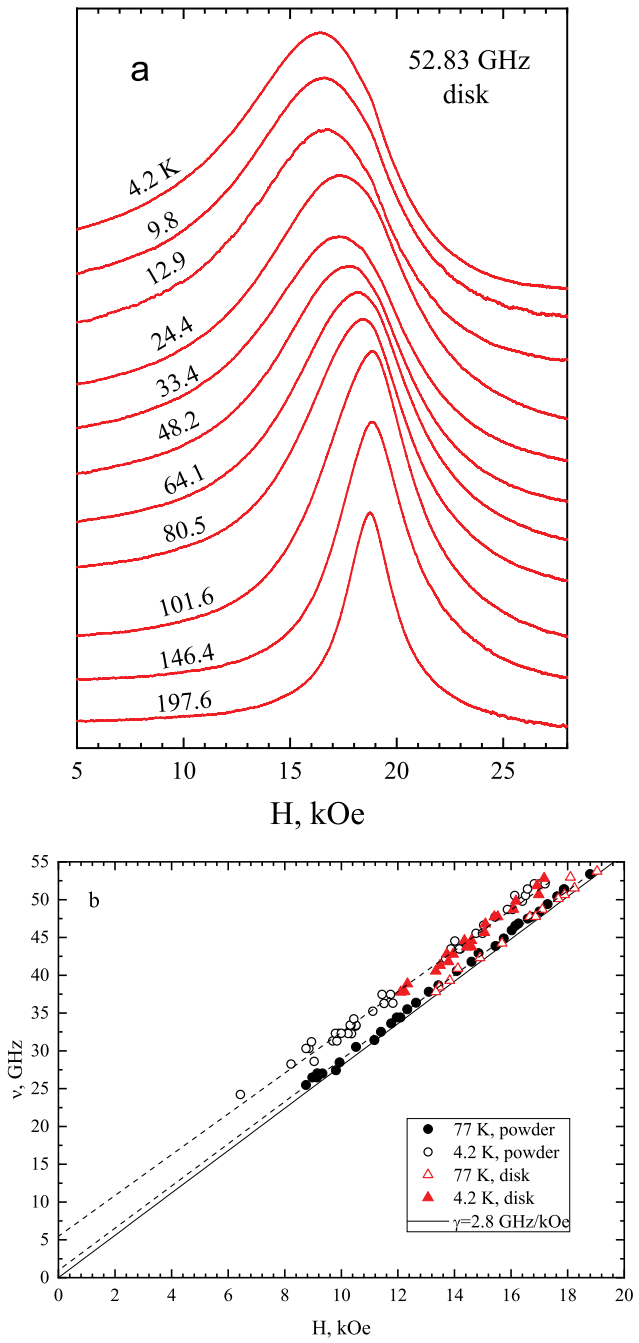

Рис. 2. *a* — Спектры магнитного резонанса (частота 52.83 ГГц) образца ε-FR при указанных температурах; *b* — частотно-полевые зависимости $\nu(H)$ резонанса (символы) при T =4.2 K и 77.4 K; линии построены по формуле (1)

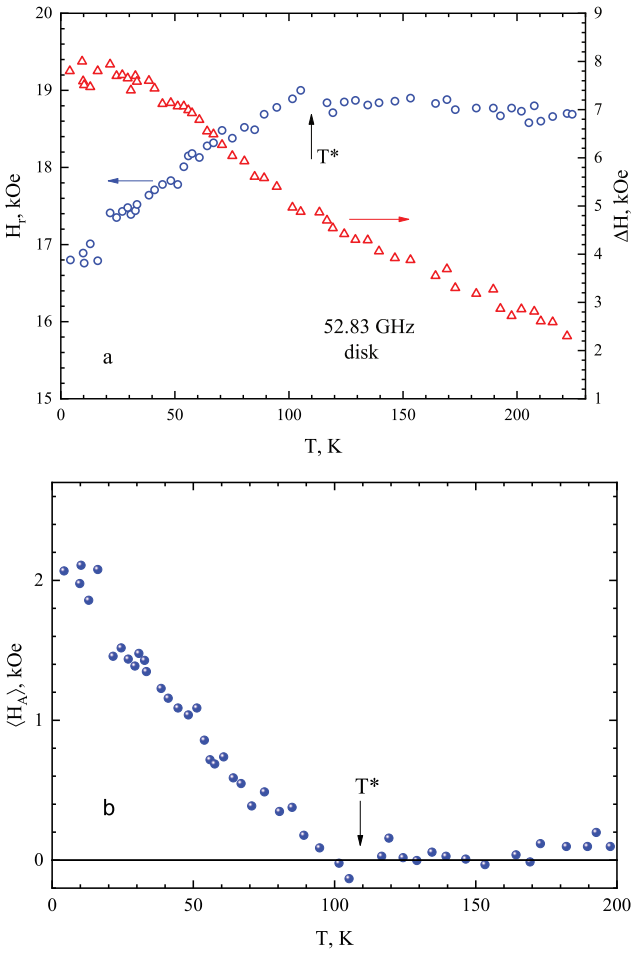

Рис. 3. *a* — Температурные зависимости резонансного поля $H_r(T)$ (ось ординат слева) и ширины линии $\Delta H(T)$ (ось ординат справа) образца ε-FR; *b* — температурные зависимости усредненного поля анизотропии $\langle H_A(T)\rangle$

температуры, а выше температуры ≈ 100 K температурная зависимость резонансного поля принимает постоянное значение H_{r0}, соответствующее бесщелевой частотно-полевой зависимости $\nu = \gamma H_{r0}$.

Температурная зависимость усредненного поля анизотропии $\langle H_A(T)\rangle$ может быть получена из следующего выражения: $\langle H_A(T)\rangle = H_{r0} - H_r(T)$. Зависимость $\langle H_A(T)\rangle$ приведена на рис. 3 *b*. В диапазоне $T < 100$ K эту зависимость приближенно можно аппроксимировать линейной функцией

$$\langle H_A(T)\rangle = \langle H_A(T=0)\rangle\,(1 - T/T^*) \qquad (2)$$

при $\langle H_A(T=0)\rangle \approx 2.2$ кЭ, $T^* \approx 100$ K.

Температура исчезновения щели $T^* \approx 100$ K близка к температуре начала магнитного перехода 80–150 K в ε-Fe_2O_3. Отмечалось [24, 30], что магнитный переход происходит в несколько этапов, и внутри диапазона 80–150 K наблюдаются аномалии температурных зависимостей намагниченности, соответствующие смене этих этапов. Еще одной особенностью перехода в ε-Fe_2O_3 в диапазоне 80–150 K является наличие максимума магнитной *ac*-восприимчивости в указанном интервале. При этом положение максимума сдвигается в область

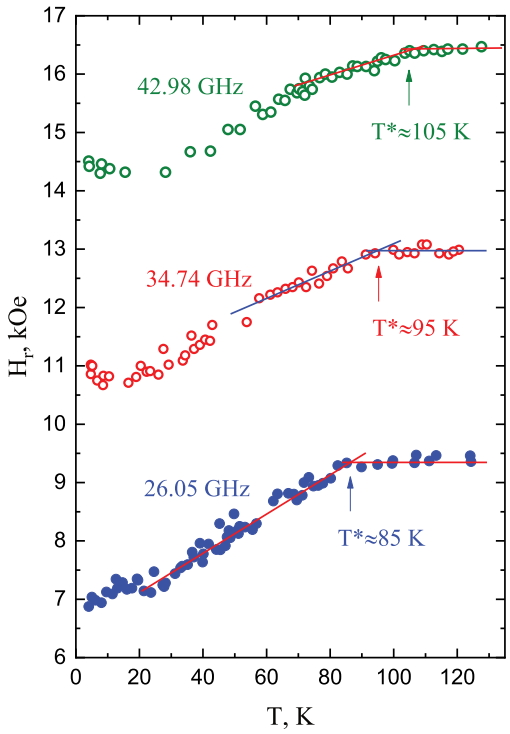

Рис. 4. Температурные зависимости резонансного поля $H_r(T)$ образца ε-FR (диск) при указанных на рисунке частотах. Прямые линии — приближенная аппроксимация зависимостей $H_r(T)$ линейной зависимостью (при $T < T^*$) либо плато (при $T > T^*$)

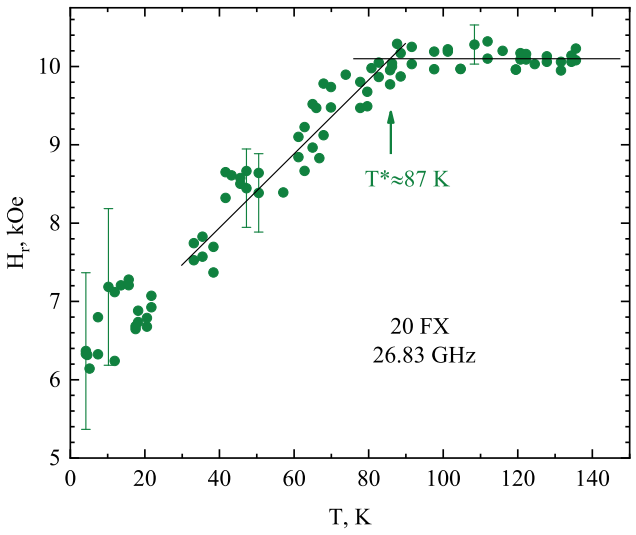

Рис. 5. Температурная зависимость резонансного поля $H_r(T)$ образца 20FX при частоте 26.83 ГГц. Прямые линии — приближенная аппроксимация зависимостей $H_r(T)$ линейной зависимостью (при $T < T^*$) либо плато (при $T > T^*$)

низких температур с увеличением частоты переменного поля [4,28], что противоречит стандартному аррениусовскому поведению.

Для того чтобы подтвердить либо опровергнуть взаимосвязь между началом или сменой этапов магнитного перехода и обращением усредненного поля анизотропии $\langle H_A(T)\rangle$ в нуль при T^*, были проведены измерения зависимостей $H_r(T)$ на различных частотах. Типичные результаты для образца ε-FR приведены на рис. 4. Видно, что с ростом частоты температура T^* увеличивается. Следовательно, исчезновение щели при температуре T^* не связано с магнитным переходом в ε-Fe_2O_3 и сменой его этапов. Об этом же свидетельствует поведение ширины линии ФМР, см. рис. 3 *a*. Зависимость $\Delta H(T)$ ведет себя монотонно и не претерпевает значимых аномалий во всем температурном диапазоне.

Для образца 20FX также наблюдается выход зависимости $\nu(H_r)$ на постоянное значение[2)] $H_{r0} = \nu/\gamma$, что видно на рис. 5. Отметим, что значения температуры T^* для образцов ε-FR и 20FX при близких значениях частоты СВЧ-излучения ($\nu = 26$–27 ГГц) близки.

3.2. СПМ-блокировка в методиках с различным характерным временем измерения

Рост температуры T^* при увеличении частоты СВЧ-излучения свидетельствует о том, что целесообразно рассмотреть процессы, описывающиеся аррениусовским законом, т. е. проанализировать возможность проявления процессов СПМ-блокировки магнитных моментов частиц в условиях магнитного резонанса. Выход зависимости $H_r(T)$ на постоянное значение H_{r0} (плато) при $T = T^*$ может интерпретироваться как завершение перехода из заблокированного состояния в СПМ-состояние для всего ансамбля частиц, т. е. температура T^* соответствует температуре СПМ-блокировки в условиях ФМР [36–41]. И здесь принципиально важным является вопрос о том, каких размеров частицы претерпевают СПМ-блокировку в условиях резонанса, поскольку ранее для методики магнитной *ac*-восприимчивости было показано, что в области низких температур блокируются только частицы размером до 7 нм [28].

Температура перехода T_B из заблокированного состояния магнитного момента частицы в СПМ-состояние зависит от эффективной константы маг-

[2)] Для этого образца концентрация частиц ε-Fe_2O_3 в несколько раз меньше, чем для образца ε-FR, что приводит к большей погрешности измерений.

нитной анизотропии K_{eff}, объема частицы V и определяется следующим выражением:

$$T_B = \frac{K_{\text{eff}} V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)}, \tag{3}$$

где k_B — постоянная Больцмана, τ_0 — время релаксации магнитного момента частицы (обычно находится в пределах 10^{-9}–10^{-13} с), τ_m является характерным временем экспериментальной методики. Для магнитной *ac*-восприимчивости τ_m обратно пропорционально частоте переменного магнитного поля f:

$$\tau_m = (2\pi f)^{-1}. \tag{4}$$

Для статической намагниченности величина τ_m может находиться в диапазоне 0.1–10 с, для мессбауэровской спектроскопии $\tau_m \sim 10^{-8}$ с [42]. Для методики ФМР характерное время измерения τ_m также можно определить по выражению (4), но с заменой f на частоту СВЧ-излучения ν [38]. Для систем слабовзаимодействующих магнитных частиц данные (τ_m, T_B) для методик с различными временами τ_m должны следовать зависимости (3). Следовательно, если температура выхода зависимости $\nu(T)$ на постоянное значение при $T = T^*$ (см. рис. 3 *a*, 4, 5) является температурой СПМ-блокировки в условиях ФМР, то положение температур T^* должно согласовываться с положениями температур T_B для других методик. Отметим, что в системах магнитных наночастиц всегда есть распределение по размерам частиц, и следует говорить о некой средней температуре блокировки либо о температуре блокировки магнитных моментов частиц некоторого среднего или эффективного размера. Для методик статической намагниченности и магнитной восприимчивости температура блокировки T_B эффективного среднего размера частиц проявляется в виде выраженного максимума температурной зависимости намагниченности (магнитной восприимчивости) в условиях ZFC.

В работе [28] приведены результаты измерений и проведен анализ зависимостей действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ серии образцов, включающей образцы 20FX и 5FX. Зависимости $\chi'(T)$ демонстрируют два максимума: один — в области магнитного перехода (80–150 K), другой — в области низких температур. Как было показано [28], именно низкотемпературный максимум соответствует СПМ-блокировке магнитных моментов малых частиц размером менее 6–7 нм. Этот максимум наиболее выражен для образца 5FX, в котором доля таких частиц в образце наибольшая (см. рис. 1). На рис. 6 *a* в аррениусовских координатах $1/T$, τ_m (логарифмическая шкала) показаны положения температур максимума $T_{\max}$ зависимостей $\chi'(T)$ образцов 5FX и 20FX (здесь и далее считаем, что $T_{\max} \approx T_B$). Данные T_B, τ_m на рис. 6 *a* хорошо укладываются на прямые линии, подтверждая выполнение зависимости (3). Наклон прямых линий примерно одинаков, т. е. средняя величина энергии магнитной анизотропии $E_A = K_{\text{eff}} V$ идентична для образцов 20FX и 5FX (см. рис. 6 *a*). Это указывает на то, что в образцах 20FX и 5FX блокируются частицы примерно одинаковых эффективных размеров (до 7 нм) и значений константы K_{eff}. Кроме того, ранее из анализа мессбауэровских спектров образца 5FX была определена средняя температура СПМ-блокировки ($T_B \simeq 90$ K) [17]. Положение этой температуры хорошо согласуется с данными, полученными из магнитной восприимчивости, см. рис. 6 *a*.

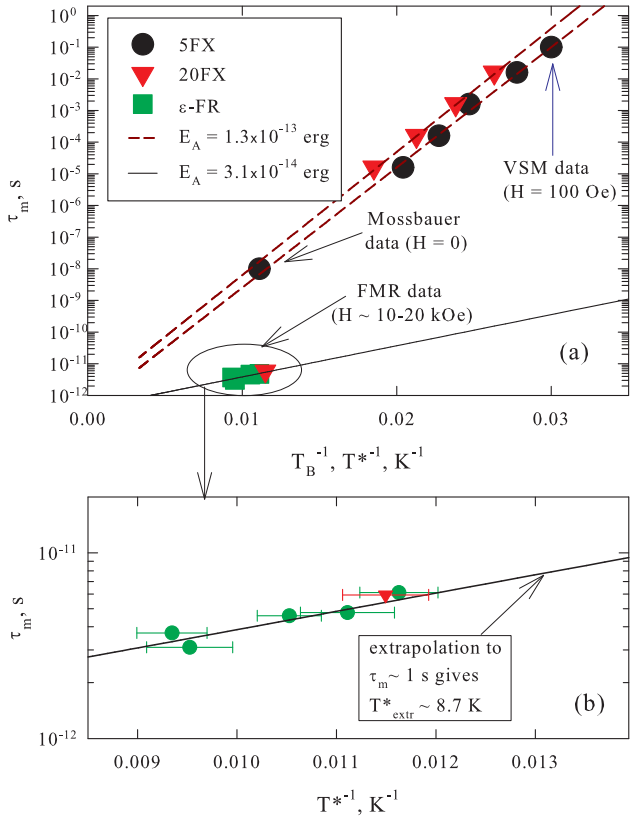

Рис. 6. *a* — Температурные зависимости характерного времени измерения τ_m исследованных образцов для различных экспериментальных методов в аррениусовских координатах; *b* — данные ФМР в увеличенном масштабе. Линии — результаты наилучшей подгонки по выражению (3) с указанными в легенде на (*a*) значениями энергии магнитной анизотропии $E_A = K_{\text{eff}} V$

Для образца ε-FR (из выборки образцов 5FX, 20FX, ε-FR) доля малых частиц наименьшая и вместо максимума на зависимости $\chi'(T)$ в области низких температур наблюдается только особенность в виде изгиба, т. е. четко указать значение T_B невозможно [33, 34]. Вместе с тем анализ зависимостей $\chi'(T)$ в области низких температур в рамках классического подхода [43, 44] показал, что форма зависимостей $\chi'(T)$ образцов 20FX и 5FX, а также образца ε-FR, адекватно воспроизводится при примерно одинаковой функции распределения $f(d)$ и максимальном значении размера около 7 нм [28, 34]. Таким образом, во всех исследуемых образцах 20FX, 5FX и ε-FR при низких температурах блокируются частицы примерно одинакового диапазона размеров: от минимального размера до $d_C \approx 7$ нм (положение d_C указано на гистограммах на рис. 1) с идентичной величиной константы магнитной анизотропии K_{eff}. Полученные результаты, а также близость положения данных $(1/T_B,\ \tau_m)$ для образцов 5FX, 20FX (см. рис. 6 *a*) дают основания сопоставлять данные по температуре СПМ-блокировки этих образцов с данными $(T^*,\ \tau_m)$ для методики ФМР образца ε-FR.

На рис. 6 *a* также показаны точки, соответствующие температуре T^* и времени $\tau_m = (2\pi\nu)^{-1}$ для образцов ε-FR и 20FX в методике магнитного резонанса. Видно, что эти данные не согласуются с другими методиками, хотя при этом данные по магнитному резонансу для образцов ε-FR и 20FX согласуются между собой. Вместе с тем для данных ФМР образца ε-FR можно говорить о выполнении зависимости (3), что проиллюстрировано на рис. 6 *b*. Если для прямых линий, описывающих данные магнитной восприимчивости (рис. 6 *a*), энергия магнитной анизотропии $E_A = K_{\text{eff}}V \approx 1.3 \cdot 10^{-13}$ эрг, то резонансные данные для образца ε-FR на рис. 6 *b* формально можно описать зависимостью (3) с уменьшенной в четыре раза величиной энергии анизотропии $K_{\text{eff}}V \approx 3.1 \cdot 10^{-14}$ эрг.

Указанное различие логично связать с уменьшением температуры СПМ-блокировки, обусловленным влиянием внешнего магнитного поля [45]. Данные по магнитной восприимчивости и мессбауэровские спектры (рис. 6 *a*) получены в нулевом внешнем поле, а магнитный резонанс наблюдается в диапазоне полей 10–20 кЭ, см. рис. 2–5. Следовательно, данные ФМР необходимо сопоставлять с данными других методик во внешних полях 10–20 кЭ. Поэтому ниже рассмотрим влияние внешнего поля на уменьшение температуры СПМ-блокировки для методики статической намагниченности[3)]. Экстраполяция данных ФМР $(T^*,\ \tau_m)$ зависимостью (3), см. рис. 6 *b*, к значению $\tau_m \sim 1$ с (время измерения для методики статической намагниченности) дает значение температуры $T^*_{\text{extr}} \approx 8.7$ K. И если наблюдаемая температура СПМ-блокировки T_B температурной зависимости статической намагниченности в условиях ZFC $(M(T)_{\text{ZFC}})$ в поле $H \sim 10$ кЭ будет близка значению экстраполированной температуры T^*_{extr}, то это будет доказательством того, что данные методики ФМР действительно соответствуют блокировке частиц диапазона до 7 нм.

Из серии образцов 5FX, 20FX, ε-FR только для образца 5FX в полях 100 Э, 1 кЭ и 10 кЭ на температурных зависимостях статической намагниченности $M(T)_{\text{ZFC}}$ проявляются максимумы в области низких температур. Например, для образца ε-FR в поле 100 Э на зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ вместо низкотемпературного максимума наблюдается только особенность в виде изгиба [34], и, по нашим данным, в поле 1 кЭ вид зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ аналогичен. (Причиной этого, скорее всего, является доминирование магнитного вклада от частиц размерами более 7 нм.) Для образца 20FX низкотемпературный максимум статической намагниченности проявляется в поле 1 кЭ [28], однако в поле 5 кЭ вместо максимума наблюдается только слабовыраженная особенность. Таким образом, несмотря на то, что для образцов ε-FR и 20FX зависимости $M(T)$ во внешних полях 1–5 кЭ имеют характерные особенности, связанные с СПМ-блокировкой, надежно определить положение максимума зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ невозможно, хотя качественно тенденция его смещения с магнитным полем в сторону низких температур действительно имеет место.

Температурные зависимости $M(T)$ в полях 100 Э, 1 кЭ и 10 кЭ образца 5FX приведены на рис. 7 *a*–*c* соответственно. На рис. 7 видно, что положение максимума сдвигается в область низких температур с ростом поля, что типично для процессов влияния внешнего поля на температуру СПМ-блокировки. Если для полей 100 Э и 1 кЭ максимум выражен достаточно четко, то в поле 10 кЭ в области 10–25 K наблюдается участок зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ в виде широкого максимума

[3)] Что касается метода *ac*-восприимчивости, который по параметру характерного времени измерения τ_m близок к статическим методам, наши эксперименты показали, что для исследованных образцов в поле 1 кЭ и бóльших полях максимум магнитной восприимчивости, соответствующий СПМ-блокировке в области низких температур, выявить не представляется возможным.

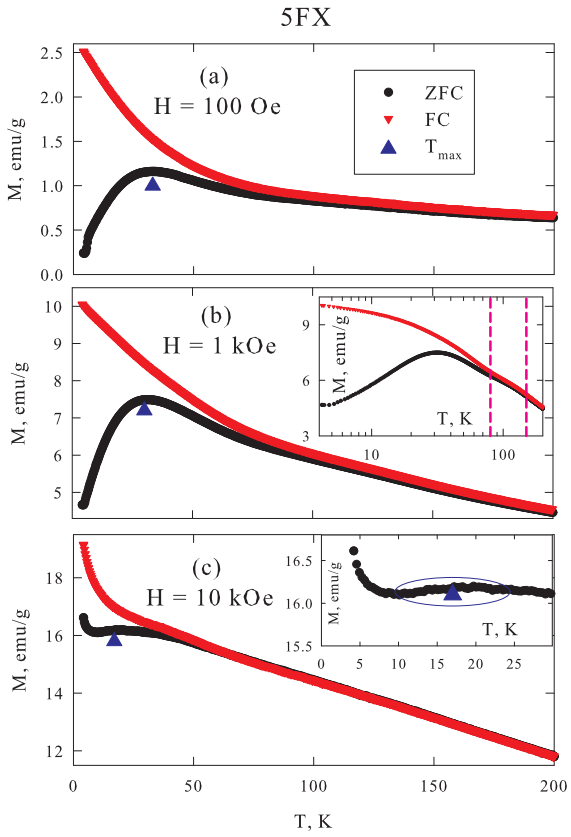

Рис. 7. Температурные зависимости статической намагниченности $M(T)$ образца 5FX при указанных значениях внешнего поля. Магнитная предыстория для (a), (b), (c) соответствует легенде на (a). Вставка на (b) — то же, что на (a), с логарифмической шкалой по температуре. Вставка на (c) иллюстрирует в увеличенном масштабе широкий максимум зависимости $M(T)_{\mathrm{ZFC}}$

в окрестности $\approx$ 17 K (см. вставку на рис. 7 c). В полях 20–30 кЭ максимум в области низких температур уже не выражен. Значение температуры $T_B \approx 17$ K зависимости $M(T)_{\mathrm{ZFC}}$ образца 5FX в поле 10 кЭ достаточно близко к значению температуры T^*_{extr}, определенной «экстраполяцией» данных рис. 6 b по зависимости (3) к значению $\tau_m \sim 1$ с ($T^*_{\mathrm{extr}} \approx 8.7$ K). С учетом того, что максимум зависимости $M(T)_{\mathrm{ZFC}}$ достаточно широкий (см. рис. 7 c), можно говорить о том, что данные методики ФМР вполне согласуются с данными статической магнитометрии.

Есть и другие подтверждения справедливости проведенного сопоставления данных ФМР и статической магнитометрии. Положение температуры T_B для образца 5FX в небольшом поле (100 Э) согласуется с данными ac-восприимчивости, если в качестве времени τ_m взять значение 0.1 с (см. рис. 6 a — точка с обозначением «VSM data»). Также уменьшение температуры T_B с ростом поля образца 5FX неплохо согласуется с теоретической зависимостью $T_B(H)$, если для ее построения использовать то же значение энергии магнитной анизотропии ($K_{\mathrm{eff}}V \approx 1.3 \cdot 10^{-13}$ эрг), при котором по выражению (3) описывается зависимость $\tau_m(T)$ (штриховые линии на рис. 6 a). Зависимость температуры СПМ-блокировки от внешнего поля $T_B(H)$ для (магнитно) невзаимодействующих частиц определяется следующим выражением [45]:

$$T_B(H) = \frac{K_{\mathrm{eff}}V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \left[1 - \frac{M_S H}{2K_{\mathrm{eff}}}\right]^{3/2}, \qquad (5)$$

где M_S — намагниченность насыщения. На рис. 8 показаны точки (H, T_B) для образца 5FX по данным рис. 7 и точка ($H = 1$ кЭ, $T_B = 35$ K) образца 20FX [28] (ось абсцисс — логарифмическая шкала). Сплошные кривые на рис. 8 построены по выражению (5) для двух значений времени измерения τ_m (0.1 и 1 с). Остальные параметры в выражении (5) взяты теми же, что и ранее при описании зависимостей $\chi'(T)$ образцов 5FX, 20FX, ε-FR в области низких температур [28, 34]: $K_{\mathrm{eff}}V = 1.3 \cdot 10^{-13}$ эрг, $K_{\mathrm{eff}} = 5.7{\cdot}10^5$ эрг/см^3, $\tau_0 = 4{\cdot}10^{-13}$ с, $M_S = 15$ эме/г [2,4]. Видно, что положения температур максимумов зависимостей $M(T)_{\mathrm{ZFC}}$ адекватно описываются выражением (5) с параметрами, использованными для нулевого внешнего поля.

На рис. 8 также проиллюстрировано, что значение экстраполированной из данных ФМР (к значению $\tau_m \sim 1$ с, см. рис. 6 b) температуры T^*_{extr} неплохо соответствует расчетным зависимостям $T_B(H)$ и значению T_B образца 5FX в поле 10 кЭ (диапазон температуры T^*_{extr} на рис. 8 соответствует интервалу полей ФМР 10–20 кЭ). Таким образом, экстраполированная температура T^*_{extr} данных ФМР согласуется с зависимостью $T_B(H)$ при том же значении величины $K_{\mathrm{eff}}V$ ($1.3 \cdot 10^{-13}$ эрг), что и для данных ac-восприимчивости и статической намагниченности.

Указанные выше факты свидетельствуют о том, что наблюдаемое в методике ФМР уменьшение резонансного поля H_r от постоянного значения $H_{r0} = \nu/\gamma$ при температурах $T \le T^*$ (рис. 2–5) является проявлением СПМ-блокировки магнитных моментов частиц ε-Fe_2O_3 размером до 7 нм, так же как наблюдалось и для других методик. Меньший наклон зависимости $\tau_m(T^*)$ для методики ФМР (рис. 6 b) определяется тем, что внешнее поле, в котором происходит резонанс, эффективно уменьшает температуру СПМ-блокировки.

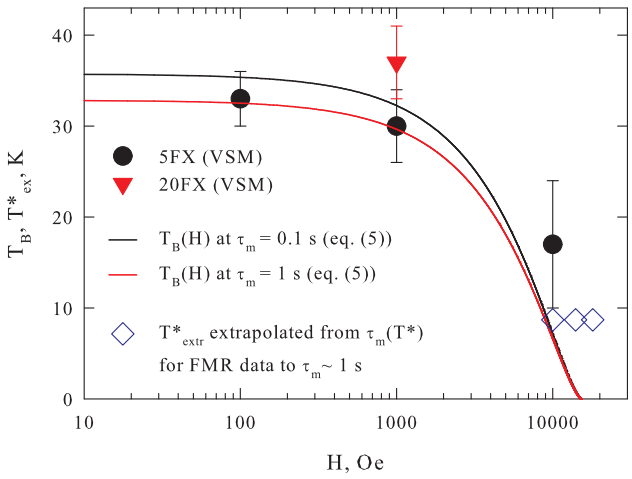

Рис. 8. Температуры максимума (символы) зависимостей $M(T)_{\mathrm{ZFC}}$ из данных рис. 7 (образец 5FX) и работы [28] (образец 20FX) от внешнего поля (логарифмическая шкала). Сплошные линии рассчитаны по выражению (5) при $K_{\mathrm{eff}}V = 1.3 \cdot 10^{-13}$ эрг и указанных в легенде значениях τ_m. Значение температуры T^*_{extr} получено экстраполяцией данных рис. 6 *b* по выражению (3) к $\tau_m \sim 1$ с; область по оси абсцисс для T^*_{extr} соответствует области резонансных полей 10–20 кЭ

4. ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущем разделе показано, что в методике ФМР (рис. 2–5) проявляется СПМ-блокировка магнитных наночастиц размерами до 7 нм. В то же время в образцах 20FX и ε-FR присутствуют также частицы бóльших размеров. Данный раздел посвящен сравнению магнитоанизотропных свойств мелких и крупных наночастиц и вопросу о влиянии экспериментальных особенностей различных методик на температуры СПМ-блокировки. Также будет рассмотрен вопрос о возможном вкладе крупных наночастиц в резонансное поглощение.

Упоминаемый выше магнитный переход в ε-Fe_2O_3, происходящий в интервале 80–150 K, является своеобразной визитной карточкой этого оксида. Если в диапазоне 150–500 K в достаточно крупных наночастицах ε-Fe_2O_3 реализуется коллинеарная ферримагнитная структура, характеризующаяся большим значением константы магнитной анизотропии (и, как следствие, большой коэрцитивной силой H_C), то в температурной области ниже $\simeq 80$ K формируется неколлинеарная магнитная структура, и ее особенностью является малое значение константы магнитной анизотропии (и малое значение H_C) [4, 19]. (В статических магнитных свойствах этот переход проявляется в виде изломов зависимости $M(T)$ [3, 15, 21, 27, 28, 30], см. также вставку на рис. 7 *b*.)

Однако для частиц ε-Fe_2O_3 размером менее 7 нм магнитный переход в области 80–150 K подавлен из-за влияния размерного эффекта[4)]. Этот вывод был сделан на основании анализа данных магнитной восприимчивости (зависимостей $\chi'(T)$) [28, 47] и данных эффекта Мессбауэра в методике ядерного рассеяния вперед [19, 20]. Таким образом, из-за размерного эффекта частицы ε-Fe_2O_3 можно разделить на два сорта: малые ($d < 7$ нм), в которых нет магнитного перехода, и крупные ($d > 7$ нм), в которых переход в диапазоне 80–150 K происходит.

Для указанных двух сортов частиц константа магнитной анизотропии ведет себя при изменении температуры различным образом. Для малых частиц в результате анализа зависимостей $\chi'(T)$ было получено значение $K_{\mathrm{eff}} \approx 5.7 \cdot 10^5$ эрг/см^3 [28, 47], и есть основания считать, что K_{eff} слабо зависит от температуры [28, 47]. Для крупных частиц оценки константы магнитной анизотропии K (далее это обозначение будем использовать для крупных частиц) при комнатной температуре дают значение $4.5–5 \cdot 10^6$ эрг/см^3 [2, 48, 49], а для температуры 80–85 K (после завершения магнитного перехода) можно говорить о том, что величина константы магнитной анизотропии уменьшается более чем на порядок [2, 48]. С дальнейшим понижением температуры константа магнитной анизотропии K вновь возрастает, и при $T = 4$ K, согласно оценке, проведенной в работе [2], верхний предел величины K составляет $\simeq 1 \cdot 10^6$ эрг/см^3.

Используя указанные значения $K(T = 300\ \mathrm{K})$ и $K(T = 4\ \mathrm{K})$, а также температурную зависимость $H_C(T)$ из работы [2] и известную прямую пропорциональность $K \sim H_C$, можно получить оценочную температурную зависимость константы магнитной анизотропии $K(T)$ крупных частиц ε-Fe_2O_3. Эта зависимость показана на рис. 9. На этом же рисунке представлено независимое от температуры поведение константы K_{eff} малых (до 7 нм) частиц ε-Fe_2O_3.

На основании температурного поведения константы магнитной анизотропии для малых ($d < 7$ нм) и крупных ($d > 7$ нм) частиц (см. рис. 9) можно объяснить особенности проявления перехода в СПМ-состояние частиц ε-Fe_2O_3 в различных методиках, включая магнитный резонанс. На рис. 10 представлена диаграмма перехода из

[4)] Аналогично, благодаря размерному эффекту, в частицах гематита размером менее 20–30 нм отсутствует переход Морина [46].

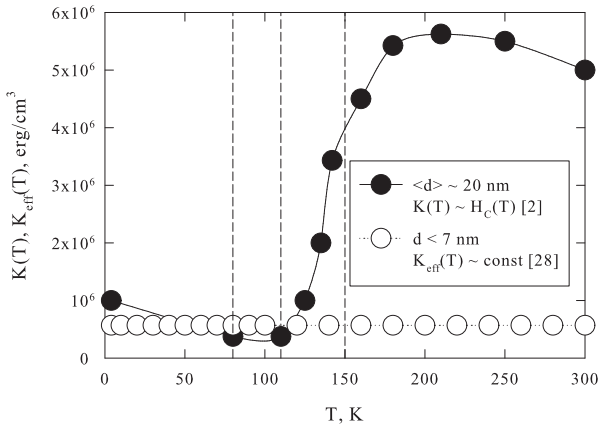

Рис. 9. Температурное поведение констант магнитной анизотропии для относительно крупных ($\simeq$ 20 нм) и малых ($d < 7$ нм) частиц ε-Fe_2O_3 по данным работ [2, 28, 47–49]. Вертикальные штриховые линии соответствуют общепринятым этапам температурного интервала магнитного перехода [27, 30]

СПМ-состояния в заблокированное состояние в координатах «размер частиц–температура». Линии (зависимости $T_B(d)$) построены по выражению (3) либо по выражению (5) (для случая внешнего поля 10 кЭ); слева от линии (для соответствующего времени измерения τ_m) реализуется СПМ-состояние, справа — заблокированное состояние. Для упрощения считаем, что если частица имеет размер d менее 7 нм, то $K_{\text{eff}} = 5.7 \cdot 10^5$ эрг/см^3 во всем температурном диапазоне. А если $d > 7$ нм, то $K \approx 5.7 \cdot 10^5$ эрг/см^3 в диапазоне температур до ≈ 110 K, однако при $T > 110$ K константа анизотропии начинает резко увеличиваться, см. рис. 9. Увеличение K приводит к дополнительному росту температуры СПМ-блокировки (тенденция дополнительного роста температуры T_B при $T > 110$ K проиллюстрирована стрелками на рис. 10).

Для статической намагниченности ($\tau_m \sim 1$ с) в нулевом или слабом (100 Э) поле СПМ-блокировка частиц размером до 7 нм происходит в интервале до температуры 50 K, и внешнее поле 10 кЭ существенно уменьшает температуру СПМ-блокировки, см. рис. 10. Для «гипотетической» методики с временем $\tau_m \sim 6 \cdot 10^{-12}$ с (частота $\nu = 26$ ГГц) в отсутствие внешнего поля до температуры 200 K могут быть разблокированы только частицы размером до 5 нм. Однако во внешнем поле 10 кЭ зависимость $T_B(d)$ методики ФМР располагается так, что частицы размерами до 7 нм переходят в СПМ-состояние до температуры ≈ 110 K. Это и наблюдается в эксперименте (разд. 3.2). При повышении температуры выше ≈ 110 K частицы размером $d > 7$ нм не переходят в СПМ-состояние из-за увеличения константы магнитной анизотропии, и температура СПМ-блокировки частиц таких размеров становится высокой. Примечательно, что зависимость $T_B(d)$ для методики ФМР (с учетом внешнего поля) находится ниже соответствующей зависимости $T_B(d)$ для мессбауэровской спектроскопии, характеризующейся существенно бóльшим временем τ_m.

Таким образом, в результате СПМ-блокировки частиц размерами менее 7 нм в области температур ниже T^* ($T < 85$–110 K в зависимости от частоты ν) появляется наблюдаемая в частотно-полевых зависимостях $\nu(H)$ ФМР щель (рис. 2 *b*), и зависимости $\nu(H)$ описываются выражением (1). Аналогичное поведение резонансных спектров наблюдалось в наночастицах S- и Se-халькошпинелей [39, 40], а также в спиновых стеклах [50–54]. Очевидно, что щель связана с усредненной по ансамблю наночастиц магнитной анизотропией $\langle H_A \rangle$. Величина $\langle H_A \rangle$, получаемая линейной экстраполяцией зависимостей $H_r(T)$ к нулю, составляет $\approx$ 2.2 кЭ для образца ε-FR, см. рис. 3 *b*. Для образца 20FX $\langle H_A \rangle$ несколько больше и достигает величины ≈ 4 кЭ, см. рис. 5. Скорее всего, такое различие связано с изменением свойств поверхности частиц после их отделения от матрицы SiO_2. Оценка константы магнитной анизотропии K_{eff} при $T = 4.2$ K из выражения $K_{\text{eff}} = \langle H_A \rangle M_S$ дает при $\langle H_A \rangle \approx 2.2$ кЭ значение $K_{\text{eff}} \approx 2 \cdot 10^5$ эрг/см^3 (образец ε-FR) и при $\langle H_A \rangle \approx 4$ кЭ значение $K_{\text{eff}} \approx 3.6 \cdot 10^5$ эрг/см^3 (образец 20FX). Эти оценки (по порядку величины) приближаются к значению $5.7 \cdot 10^5$ эрг/см^3, получаемому из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости [28, 47], а также использованному в расчетах $T_B(H)$ на рис. 10.

Рост зависимости $\langle H_A(T) \rangle$ с уменьшением температуры (рис. 3 *b*), по-видимому, отражает распределение малых частиц по размеру. Из всего ансамбля малых частиц при понижении температуры сначала блокируются наиболее крупные ($\simeq 7$ нм), а остальные частицы меньшего размера остаются в СПМ-состоянии с резонансным полем, соответствующим значению $H_{r0} = \nu/\gamma$. При дальнейшем понижении температуры постепенно включаются более мелкие частицы, и спектр резонансного поглощения постепенно смещается в сторону низких значений резонансных полей и уширяется. В конечном итоге ширина спектра коррелирует с усредненным значением поля анизотропии, так как в этом спектре представлены поглощения от частиц, ориентированных в различных кристаллографических направлениях — от легкого до самого трудного.

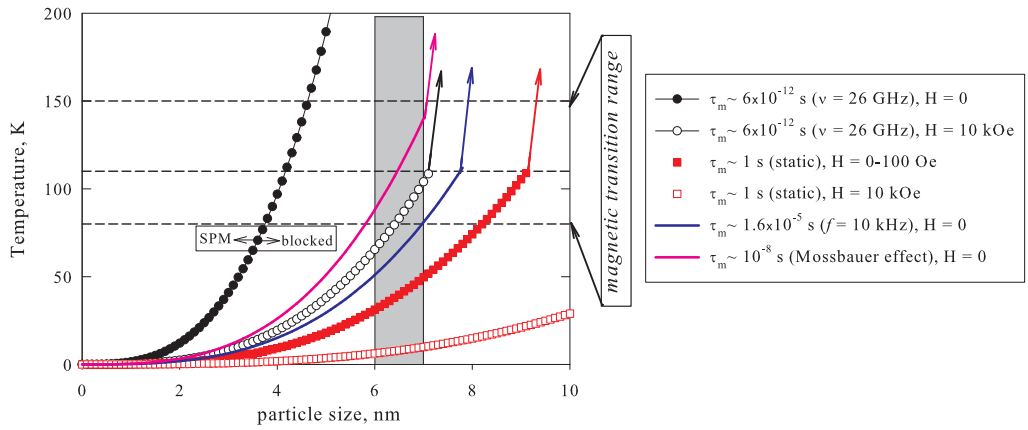

Рис. 10. Диаграмма состояний «СПМ–заблокированное» магнитных моментов частиц ε-Fe_2O_3 в координатах «размер частиц d»–«температура T» для методик с различными характерными временами измерения τ_m. Зависимости $T_B(d)$ построены по формулам (3), (5). Стрелками проиллюстрирована тенденция более сильного возрастания температуры блокировки из-за роста константы магнитной анизотропии (рис. 9)

Что касается резонансного поглощения в частицах большего (> 7 нм) размера, то его изучение осложняется тем, что, как отмечалось выше (см. рис. 9), эти частицы характеризуются более высоким значением константы магнитной анизотропии, чем мелкие частицы. Это обстоятельство приводит к сильному уширению резонансного спектра и смещению его в область более высоких частот. Известно, что для поликристаллических ферромагнетиков ширина резонансного спектра коррелирует с величиной константы анизотропии. В рамках модели независимых зерен для нетекстурированных поликристаллических ферромагнетиков с равномерным распределением частиц по углам анизотропный вклад в ширину спектра $\Delta H_A \sim H_A$ [31].

В соответствии с температурной зависимостью константы анизотропии K для крупных (> 7 нм) частиц (см. рис. 9) их вклад в поглощение различается для случаев высоких и низких температур. При температурах выше 150 K, когда поле анизотропии (считая, что $H_A \approx H_C$) в частицах размером больше 7 нм по данным [2, 3] и рис. 9 составляет $\simeq 20$ кЭ, ширина спектра поглощения в крупных частицах может превышать величину $\Delta H \simeq 25$ кЭ, что исключает возможность наблюдения спектра. Кроме того, начальное расщепление резонансного спектра для таких частиц превышает $\simeq 70{-}80$ ГГц, что также препятствует проявлению резонансного поглощения в крупных частицах в исследуемом диапазоне частот.

При низких температурах константа анизотропии крупных частиц уменьшается в несколько раз по сравнению с высокотемпературной областью (см. рис. 9), оценки показывают, что это приводит к уменьшению начального расщепления спектра до 20–30 ГГц. Однако при этом спектр поглощения остается достаточно широким ($\Delta H > 10$ кЭ), что также создает большие сложности для его наблюдения. Тем не менее следует обратить внимание на форму спектров поглощения на рис. 2 *a*: в отличие от симметричного спектра при $T = 197.6$ K и близких температурах, несимметричный характер низкотемпературных спектров при $T < 50$ K обусловлен заметным поглощением в области небольших магнитных полей. Возможно, что в этой области полей дополнительное резонансное поглощение обусловлено наложением вклада уширенного резонансного спектра (или его части) от заблокированных частиц с размером более 7 нм.

Таким образом, если при высоких (более 150 K) температурах резонансное поглощение от заблокированных крупных частиц не проявляется в наблюдаемом диапазоне частот, то в области низких температур это поглощение, возможно, дает небольшой вклад в области малых магнитных полей, приводя к несимметричному виду наблюдаемого спектра поглощения.

В работах [6, 9, 11, 32] также сообщается об исследовании другого типа магнитного резонанса, частота которого при комнатной температуре $\nu \approx 180$ ГГц и уменьшается при понижении температуры. Этот резонанс является естественным, т. е. наблюдается в отсутствие внешнего магнитного поля. В более ранних работах [6, 9, 11] авторы интерпретируют этот спектр как естественный ферромагнитный резонанс, частота которого $\nu_c = \gamma H_A$ пропорциональна магнитной анизотропии частиц ε-Fe_2O_3. Однако такое объяснение требует неправдоподобно боль-

шую величину $\gamma \approx 9.6$ ГГц/кЭ. В последующей работе [32] другие авторы называют этот резонанс антиферромагнитным, связывая его с антиферромагнитным упорядочением подрешеток ε-Fe_2O_3. Такая интерпретация с точки зрения физики выглядит более естественной, однако требует уточнения. Действительно, среди четырех неэквивалентных кристаллографических позиций ионов железа можно выделить две (Fe_A и Fe_B по классификации [9]), для которых одинаковые по величине магнитные моменты образуют антиферромагнитно упорядоченную систему. Тем не менее ионы железа всех четырех позиций связаны сильным обменным взаимодействием [6, 19, 55] и формируют общую ферримагнитную структуру. С другой стороны, резонансный спектр ферримагнитной структуры из четырех связанных подрешеток в общем случае содержит четыре ветви колебаний, из которых низкочастотная ветвь относится к ФМР, описанному в нашей работе, а также в работе [32] для температур $T > 100$ K. Остальные[5)] три ветви являются высокочастотными и по устоявшейся терминологии называются обменными [31]. Таким образом, наблюдаемый высокочастотный резонанс, очевидно, принадлежит нижней из обменных ветвей ферримагнитного резонанса. Вполне разумно, что начальное расщепление этой ветви колебаний действительно можно описать как $\nu_c = \gamma\sqrt{2H_E H_A}$, где H_E — некоторое усредненное по четырем подрешеткам обменное поле, а гиромагнитное отношение имеет разумное значение $\gamma = 2.8$ ГГц/кЭ. Частотой этого резонанса можно управлять с помощью диамагнитного разбавления, при таком разбавлении уменьшаются оба эффективных поля H_E и H_A. В работах [6, 9] наблюдалось значительное уменьшение частоты естественного резонанса при диамагнитном разбавлении ионами Ga^{3+} или Al^{3+}.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магниторезонансные исследования систем наночастиц ε-Fe_2O_3 в частотном диапазоне 26–55 ГГц и температурном интервале от 4.2 K до комнатной температуры показали, что частотно-полевые зависимости ФМР при температурах $T \gtrsim 100$ K являются бесщелевыми и описываются как $\nu = \gamma H_{r0}$. При температурах ниже 100 K частотно-полевые зависимости остаются линейными, но в спектре ФМР появляется щель, обусловленная усредненной магнитной анизотропией. С понижением температуры поле анизотропии увеличивается практически линейно, достигая значений около 2.2–4.0 кЭ при $T = 4.2$ K. Наличие щели определяется процессами СПМ-блокировки магнитных моментов частиц. Важной особенностью методики ФМР является то, что температура исчезновения щели T^* определяется не только характерным временем измерения $\tau_m = (2\pi\nu)^{-1}$, но и величиной резонансного поля H_r ($H_r \sim 10{-}20$ кЭ), которое приводит к уменьшению температуры СПМ-блокировки. При $T < 110$ K начинается СПМ-блокировка частиц размера около 7 нм, и с дальнейшим понижением температуры блокируются магнитные моменты частиц меньших размеров. Такой вывод следует из сопоставления данных ФМР с температурами СПМ-блокировки других методик — магнитной восприимчивости (в отсутствие внешнего поля H), мессбауэровской спектроскопии (при $H = 0$), статической намагниченности (в полях 0.1–10 кЭ). Частицы размером более 7 нм не проявляют переход в СПМ-состояние, и это связано с тем, что в окрестности температуры около 110 K (с ростом температуры) начинается значительное возрастание константы магнитной анизотропии ε-Fe_2O_3, связанное с известным магнитным переходом в интервале $80{-}150$ K. При высоких температурах резонансное поглощение в частицах большего (> 7 нм) размера не наблюдается из-за сильной магнитной анизотропии, которая смещает спектр поглощения в сторону высоких частот и приводит к сильному его уширению. При низких температурах магнитная анизотропия для крупных частиц меньше в несколько раз, что приводит к уменьшению начального расщепления спектра, при этом спектр также остается значительно уширенным. Возможно, что дополнительное резонансное поглощение, наблюдаемое в резонансном спектре от малых частиц в области небольших полей, обусловлено наложением вклада уширенного резонансного спектра (или его части) от заблокированных частиц с размером более 7 нм. Также сделано предположение, что наблюдаемый другими авторами высокочастотный естественный резонанс в системах наночастиц ε-Fe_2O_3 принадлежит нижней ветви обменного ферримагнитного резонанса.

Благодарности. Измерения магнитных свойств проведены на оборудовании Красноярского центра коллективного пользования КНЦ СО РАН.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-12-20011), https://rscf.ru/project/24-12-20011/, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.

[5)] Часть из них могут быть вырожденными.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Вклад авторов равноценен.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Tronc, N. Chaneac, and J. P. Jolivet, *Structural and Magnetic Characterization of* ε-Fe_2O_3, J. Solid State Chem. **139**, 93 (1998), DOI:10.1006/jssc.1998.7817.

2. M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. Martín y Marero, and J. Nogués, *Large Coercivity and Low-Temperature Magnetic Reorientation in* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles*, J. Appl. Phys. **98**, 044307 (2005), DOI:10.1063/1.1997297.

3. M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orléans, S. Vilminot, C. Estournès, and D. Nižňanský, *Formation of Nanoparticles of* ε-Fe_2O_3 *from Yttrium Iron Garnet in a Silica Matrix: An Unusually Hard Magnet with a Morin-Like Transition below 150 K*, Chem. Mater. **17**, 1106 (2005), DOI:10.1021/cm0482838.

4. 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, *High- and Low-Temperature Crystal and Magnetic Structures of* ε-Fe_2O_3 *and Their Correlation to Its Magnetic Properties*, Chem. Mater. **18**, 3889 (2006), DOI:10.1021/cm060993l.

5. Y. Ch. Tseng, N. M. Souza-Neto, D. Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. van Veenendaal, and J. Nogués, *Nonzero Orbital Moment in High Coercivity* ε-Fe_2O_3 *and Low-Temperature Collapse of the Magnetocrystalline Anisotropy*, Phys. Rev. B **79**, 094404 (2009), DOI:10.1103/PhysRevB.79.094404.

6. J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, and S. Ohkoshi, ε-Fe_2O_3*: An Advanced Nanomaterial Exhibiting Giant Coercive Field, Millimeter-Wave Ferromagnetic Resonance, and Magnetoelectric Coupling*, Chem. Mater. **22**, 6483 (2010), DOI:10.1021/cm101967h.

7. V. N. Nikolić, M. Tadić, M. Panjan, L. Kopanja, N. Cvjetićanin, and V. Spasojević, *Influence of Annealing Treatment on Magnetic Properties of* Fe_2O_3/SiO_2 *and Formation of* ε-Fe_2O_3 *Phase*, Ceram. Int. **43**, 3147 (2017), DOI:10.1016/j.ceramint.2016.11.132.

8. A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, *Hard Magnetic Ferrite with a Gigantic Coercivity and High Frequency Millimetre Wave Rotation*, Nat. Commun. **3**, 1035 (2012), DOI:10.1038/ncomms2038.

9. S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, and S. Sasaki, *A Millimeter-Wave Absorber Based on Gallium-Substituted* ε*-Iron Oxide Nanomagnets*, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 8392 (2007), DOI:10.1002/anie.200703010.

10. M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, *High-Frequency Millimeter Wave Absorption of Indium-Substituted* ε-Fe_2O_3 *Spherical Nanoparticles*, J. Appl. Phys. **115**, 172613 (2014), DOI:10.1063/1.4870168.

11. A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, and S. Ohkoshi, *Synthesis of an Electromagnetic Wave Absorber for High-Speed Wireless Communication*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 1170 (2008).

12. J. MacDougall, A. Namai, O. Strolka, and S. Ohkoshi, *Mn-Substitution Effects on the Magnetic and Zero-Field Ferromagnetic Resonance Properties of* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles*, Mater. Adv. **6**, 969 (2025), DOI:10.1039/d4ma00927d.

13. J. Kohout, P. Brázda, K. Závěta, D. Kubániová, T. Kmječ, L. Kubíčková, M. Klementová, E. Šantavá, and A. Lancok, *The Magnetic Transition in* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles: Magnetic Properties and Hyperfine Interactions from Mössbauer Spectroscopy*, J. Appl. Phys. **117**, 17D505 (2015), DOI:10.1063/1.4907610.

14. S. S. Yakushkin, A. A. Dubrovskiy, D. A. Balaev, K. A. Shaykhutdinov, G. A. Bukhtiyarova, and O. N. Martyanov, *Magnetic Properties of Few Nanometers* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles Supported on the Silica*, J. Appl. Phys. **111**, 044312 (2012), DOI:10.1063/1.3686647.

15. A. A. Dubrovskiy, D. A. Balaev, K. A. Shaykhutdinov, O. A. Bayukov, O. N. Pletnev, S. S. Yakushkin, G. A. Bukhtiyarova, and O. N. Martyanov, *Size Effects in the Magnetic Properties of* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles*, J. Appl. Phys. **118**, 213901 (2015), DOI:10.1063/1.4936838.

16. J. L. García-Munoz, A. Romaguera, F. Fauth, J. Nogués, and M. Gich, *Unveiling a New High-Temperature Ordered Magnetic Phase in* ε-Fe_2O_3, Chem. Mater. **29**, 9705 (2017), DOI:10.1021/acs.chemmater.7b03417.

17. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, V. L. Kirillov, O. A. Bayukov, and O. N. Mart'yanov, *Mössbauer Spectroscopy Study of the Superparamagnetism of Ultrasmall* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles*, JETP Lett. **108**, 527 (2018) [Ю. В. Князев, Д. А. Балаев, В. Л. Кириллов, О. А. Баюков, О. Н. Мартьянов, Письма в ЖЭТФ **108**, 558 (2018), DOI:10.1134/S0021364018200092].

18. 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) [Ю. В. Князев, А. И. Чумаков, А. А. Дубровский, С. В. Семенов, С. С. Якушкин, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартьянов, Д. А. Балаев, Письма в ЖЭТФ **110**, 614 (2019), DOI:10.1134/S0021364019210082].

19. 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, *Nuclear Forward Scattering Application to the Spiral Magnetic Structure Study in* ε-Fe_2O_3, Phys. Rev. B **101**, 094408 (2020), DOI:10.1103/PhysRevB.101.094408.

20. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, JETP Lett. **121**, 800 (2025) [Ю. В. Князев, Д. А. Балаев, А. А. Дубровский, С. В. Семенов, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартьянов, Письма в ЖЭТФ **121**, 839 (2025), DOI:10.1134/S0021364025606396].

21. V. N. Nikolić, V. Spasojević, M. Panjan, L. Kopanja, A. Mraković, and M. Tadić, *Re-Formation of Metastable* ε-Fe_2O_3 *in Post-Annealing of* Fe_2O_3/SiO_2 *Nanostructure: Synthesis, Computational Particle Shape Analysis in Micrographs and Magnetic Properties*, Ceram. Int. **43**, 7497 (2017), DOI:10.1016/j.ceramint.2017.03.030.

22. M. Tadić, I. Milosevic, S. Kralj, M. Mitric, D. Makovec, M.-L. Saboungi, and L. Motte, *Synthesis of Metastable Hard-Magnetic* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles from Silica-Coated Akaganeite Nanorods*, Nanoscale **9**, 10579 (2017), DOI:10.1039/c7nr03639f.

23. D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, Yu. V. Knyazev, S. V. Semenov, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, *The Manifestation of Surface and Size Effects in the Magnetic Properties of* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles (Brief Overview)*, Phys. Solid State **65**, 938 (2023) [Д. А. Балаев, А. А. Дубровский, Ю. В. Князев, С. В. Семенов, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартьянов, ФТТ **65**, 979 (2023), DOI:10.21883/PSS.2023.06.56105.12H].

24. Z. Ma, A. Romaguera, F. Fauth, J. Herrero-Martín, J. L. García-Munoz, and M. Gich, *Magnetic Properties of Cr-Substituted* ε-$(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ *Nanoparticles with Epsilon Structure*, J. Magn. Magn. Mater. **506**, 166764 (2020), DOI:10.1016/j.jmmm.2020.166764.

25. 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, *Tuning the Particle Size, Natural Ferromagnetic Resonance Frequency and Magnetic Properties of* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles Prepared by a Rapid Sol–Gel Method*, J. Mater. Chem. C **9**, 6173 (2021), DOI:10.1039/D1TC01242H.

26. Y. Hamasaki, S. Yasui, T. Katayama, T. Kiguchi, S. Sawai, and M. Itoh, *Ferroelectric and Magnetic Properties in* ε-Fe_2O_3 *Epitaxial Film*, Appl. Phys. Lett. **119**, 182904 (2021), DOI:10.1063/5.0063021.

27. M. Polášková, O. Malina, J. Tuček, and P. Jakubec, *An Effect of Scandium Substitution on the Phase Purity and Structural, Magnetic, and Electrochemical Features of* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticle Systems*, Nanoscale **14**, 5501 (2022), DOI:10.1039/d2nr00392a.

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), DOI:10.1016/j.ceramint.2024.11.048.

29. D. A. Balaev, S. V. Semenov, A. A. Dubrovskiy, Yu. V. Knyazev, V. L. Kirillov, K. A. Shaykhutdinov, and O. N. Martyanov, *Size Effect and Temperature of Magnetic Ordering in* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles*, J. Supercond. Nov. Magn. **38**, 184 (2025), DOI:10.1007/s10948-025-07025-3.

30. D. A. Balaev, S. V. Semenov, A. A. Dubrovskiy, Yu. V. Knyazev, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **168** (2025) [Д. А. Балаев, С. В. Семенов, А. А. Дубровский, Ю. В. Князев, В. Л. Кириллов, О. Н. Мартьянов, ЖЭТФ **168**, 682 (2025), DOI:10.7868/S3034641X25110095].

31. A. G. Gurevich and G. A. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves*, CRC Press, Boca Raton (1996) [А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны*, Наука, Москва (1994)].

32. Z. Ma, V. V. K. Thalakkatukalathi, A. Romaguera, J. L. García-Munoz, F. Macià, J. M. Hernandez, and M. Gich, *Ferromagnetic and Antiferromagnetic Resonances in* ε-Fe_2O_3, Proc. 16èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux, Toulouse, 2020.

33. D. A. Balaev, V. L. Kirillov, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, Yu. V. Knyazev, M. N. Volochaev, and O. N. Martyanov, Tech. Phys. Lett. **50**, 68 (2024) [Д. А. Балаев, В. Л. Кириллов, А. А. Дубровский, С. В. Семенов, Ю. В. Князев, М. Н. Волочаев, О. Н. Мартьянов, Письма в ЖТФ **50**, 16 (2024), DOI:10.61011/TPL.2024.11.59671.19989].

34. D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, A. A. Krasikov, S. V. Semenov, Y. V. Knyazev, E. D. Smorodina, A. I. Lasukov, V. L. Kirillov, and O. N. Martyanov, *Concentrated Highly Dispersed* ε-Fe_2O_3 *Powder:*

Preparation and Magnetic Properties Study, J. Alloys Compd. **1060**, 188559 (2026), DOI:10.1016/j.jallcom.2026.188559.

35. V. I. Tugarinov, I. Y. Makievskii, and A. I. Pankrats, Instrum. Exp. Tech. **47**, 472 (2004) [В. И. Тугаринов, И. Я. Макиевский, А. И. Панкрац, ПТЭ № 4, 57 (2004), DOI:10.1023/B:INET.0000038391.41765.c9].

36. E. de Biasi, C. A. Ramos, R. D. Zysler, and H. Romero, *Ferromagnetic Resonance in Amorphous Nanoparticles*, Physica B **354**, 286 (2004), DOI:10.1016/j.physb.2004.09.103.

37. J. Landers, F. Stromberg, M. Darbandi, C. Schöppner, W. Keune, and H. Wende, *Correlation of Superparamagnetic Relaxation with Magnetic Dipole Interaction in Capped Iron-Oxide Nanoparticles*, J. Phys. Condens. Matter **27**, 026002 (2015), DOI:10.1088/0953-8984/27/2/026002.

38. R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, and C. Estournès, J. Magn. Magn. Mater. **234**, 535 (2001).

39. A. I. Pankrats, A. M. Vorotynov, V. I. Tugarinov, S. M. Zharkov, D. A. Velikanov, G. M. Abramova, G. M. Zeer, K. Ramasamy, and A. Gupta, *Structural and Magnetic Resonance Investigations of* $CuCr_2S_4$ *Nanoclusters and Nanocrystals*, J. Appl. Phys. **116**, 054302 (2014), DOI:10.1063/1.4891993.

40. A. I. Pankrats, A. M. Vorotynov, V. I. Tugarinov, S. M. Zharkov, G. M. Zeer, K. Ramasamy, and A. Gupta, *Magnetic Resonance Studies of Mixed Chalcospinel* $CuCr_2S_xSe_{4-x}$ *($x = 0$; 2) and* $Co_xCu_{1-x}Cr_2S_4$ *($x = 0.1$; 0.2) Nanocrystals with Strong Interparticle Interactions*, J. Magn. Magn. Mater. **452**, 297 (2018).

41. I. S. Edelman, S. M. Zharkov, A. I. Pankrats, A. M. Vorotynov, V. I. Tugarinov, R. D. Ivantsov, D. A. Petrov, D. A. Velikanov, C.-R. Lin, C.-C. Chen, Y.-T. Tseng, and H.-S. Hsu, *Electron Spin Resonance in* $Cu_{1-x}Fe_xCr_2Se_4$ *Nanoparticles Synthesized with the Thermal Decomposition Method*, J. Magn. Magn. Mater. **436**, 21 (2017), DOI:10.1016/j.jmmm.2017.04.006.

42. S. Mørup, D. E. Madsen, C. Frandsen, C. R. H. Bahl, and M. F. Hansen, *Experimental and Theoretical Studies of Nanoparticles of Antiferromagnetic Materials*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 213202 (2007), DOI:10.1088/0953-8984/19/21/213202.

43. J. I. Gittleman, B. Abeles, and S. Bozowski, *Superparamagnetism and Relaxation Effects in Granular Ni-*SiO_2 *and Ni-*Al_2O_3 *Films*, Phys. Rev. B **9**, 3891 (1974), DOI:10.1103/PhysRevB.9.3891.

44. D. E. Madsen, M. F. Hansen, and S. Mørup, *The Correlation between Superparamagnetic Blocking Temperatures and Peak Temperatures Obtained from ac Magnetization Measurements*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 345209 (2008), DOI:10.1088/0953-8984/20/34/345209.

45. 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).

46. D. Kubániová, L. Kubíčková, T. Kmječ, K. Závěta, D. Nižňanský, P. Brázda, M. Klementová, and J. Kohout, *Hematite: Morin Temperature of Nanoparticles with Different Size*, J. Magn. Magn. Mater. **475**, 611 (2019), DOI:10.1016/j.jmmm.2018.11.126.

47. A. I. Lasukov, A. A. Dubrovskiy, Yu. V. Knyazev, S. V. Semenov, D. A. Balaev, and O. N. Martyanov, *Critical Minimal Particle Size for the Magnetic Transition in "the* $80-150$ *K Range" in* ε-Fe_2O_3 *Nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. **656**, 174509 (2026), DOI:10.1016/j.jmmm.2026.174509.

48. 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, *Dynamic Magnetization of* ε-Fe_2O_3 *in Pulse Field: Evidence of Surface Effect*, J. Appl. Phys. **117**, 063908 (2015), DOI:10.1063/1.4907586.

49. J. Jin, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, *Formation of Spherical and Rod-Shaped* ε-Fe_2O_3 *Nanocrystals with a Large Coercive Field*, J. Mater. Chem. **15**, 1067 (2005), DOI:10.1039/b416554c.

50. G. A. Petrakovskii, V. P. Piskorskii, V. M. Sosnin, and I. D. Kosobudskii, Sov. Phys. Solid State **25**, 1876 (1983) [Г. А. Петраковский, В. П. Пискорский, В. М. Соснин, И. Д. Кособудский, ФТТ **25**, 3256 (1983)].

51. Y. Raikher and V. Stepanov, Phys. Rev. B **50**, 6250 (1994).

52. F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, and E. Dubois, J. Magn. Magn. Mater. **186**, 175 (1998).

53. I. Nakatani, H. Hose, and M. Masumoto, J. Phys. Chem. Solids **39**, 743 (1978).

54. M. Muroi, R. Street, and P. G. McCormick, Phys. Rev. B **63**, 052412 (2001).

55. S. Ohkoshi, A. Namai, and S. Sakurai, J. Phys. Chem. C **113**, 11235 (2009).

Magnetic Resonance in ε-Fe_2O_3 Nanoparticles. Manifestation of Superparamagnetic Blocking of Small (up to 7 nm) Particles

D. A. Balaev [a*], ***A. I. Pankrats*** [a], ***A. A. Dubrovskiy*** [a], ***S. V. Semenov*** [a], ***Yu. V. Knyazev*** [a], ***V. L. Kirillov*** [b], ***O. N. Martyanov*** [b]

[a] Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center", Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
660036, Krasnoyarsk, Russia

[b] Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
630090, Novosibirsk, Russia

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

Received July 30, 2026
Revised October 26, 2026
Accepted October 26, 2026

The systems of a polymorphic modification of iron oxide ε-Fe_2O_3 nanoparticles were investigated by electron magnetic resonance in the frequency range of 26–55 GHz. It was established that the frequency-field dependence $\nu(H_r)$ in the temperature region $T \gtrsim 100$ K has a gapless character: $\nu = \gamma H_{r0}$, where $\gamma = 2.8$ GHz/kOe is the gyromagnetic ratio and H_{r0} is the resonance field. At $T \lesssim 100$ K, a gap was detected in the FMR spectrum, and the $\nu(H_r)$ dependence takes the following form: $\nu(H_r) = \gamma(\langle H_A \rangle + H_r)$, where $\langle H_A \rangle$ is the average anisotropy field. The temperature dependence of $\langle H_A \rangle$ is approximately described by the expression $\langle H_A(T) \rangle = \langle H_A(T=0) \rangle (1 - T/T^*)$, where $\langle H_A(T=0) \rangle$ varies from ≈ 2.2 to 4 kOe, and the T^* value depends on the microwave radiation frequency. Combined analysis of the obtained data and the results of *ac* and *dc* magnetometry showed that the observed disappearance of the gap at a temperature $T = T^*$ is associated with the transition of the magnetic moments of small (up to 7 nm) particles into a superparamagnetic state upon heating. Larger particles do not undergo a transition to the superparamagnetic state under magnetic resonance conditions up to room temperature because a significant increase in the magnetic anisotropy constant occurs within the 80−150 K magnetic transition interval. The strong magnetic anisotropy of large (> 7 nm) nanoparticles apparently also leads to a severe broadening of the resonance spectrum in the blocked state and its shift to the high-frequency region, preventing the observation of resonance absorption in such particles up to room temperature.

Keywords: ε-Fe_2O_3 nanoparticles, magnetic resonance, superparamagnetic blocking

Acknowledgements. Magnetic measurements were carried out using the equipment of the Krasnoyarsk Territorial Center for Collective Use, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Funding. This study was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 24-12-20011), https://rscf.ru/project/24-12-20011/, and Krasnoyarsk Territorial Foundation for Support of Scientific and R&D Activities.

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

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